

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة سعد دحلب البليدة 1
UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1



كلية العلوم – دائرة الفيزياء
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE
POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MASTER EN PHYSIQUE

Option : Physique Appliquée aux Microsystèmes

THÈME

MEMRISTOR (RESISTANCE A MEMOIRE) A
BASE DE COUCHES MINCES DE DIOXYDE
DE VANADIUM

Par

HASSEIN-BEY Asmaa Leïla Sabéha

Devant le jury composé de :

A. BENHAFFAF	MAA,	Université Blida 1	Président
S. OUIR	MAA,	Université Blida 1	Examineur
H. TAHI	MRA,	CDTA Baba Hassene	Promoteur
S. LAFANE	Attaché de recherche,	CDTA Baba Hassene	Co-Promoteur

Blida, Juin 2016

RESUME

Ce travail de master s'intéresse à l'étude de l'effet du substrat sur les propriétés structurales et électriques des couches de dioxyde de vanadium (VO_2) dans le cadre d'une application memresistor. Ces couches minces de VO_2 ont été déposées par ablation laser (PLD) sur substrat de silicium directement ou sur une fine couche tampon d'or. Les dépôts ont été caractérisés par des techniques d'analyses morphologiques, structurales et électriques. Les résultats des caractérisations électriques indiquent un comportement de la caractéristique Résistance-Température (résistance dépendent de la température) qui dévoile un contraste de transition plus important dans l'échantillon VO_2/Si . Par contre, l'effet de l'application de la tension électrique est plus apparent dans l'échantillon VO_2/Au . Ainsi, plus la tension appliquée est grande plus la température de transition de phase est plus faible. En effet, nos résultats montrent un découplage entre une transition purement électronique et une transition structurale. Ces résultats sont en accord avec la littérature. Les résultats obtenus, montrent que la largeur et la tension de déclenchement de l'effet hystérésis ainsi que le contraste de transition de la couche de VO_2 , sont largement influencés par la nature de substrat. En effet nos résultats montrent que les tensions de déclenchements sont faible et les largeurs de l'effet hystérésis sont large pour les couches VO_2 déposées sur l'or VO_2/Au (utilisation memresistors). Par contre, les couches déposées sur substrat de silicium (VO_2/Si) montrent un grand contraste de transition, quatre ordres de grandeurs. Ceci les qualifient à être de bon candidats pour des applications de commutateurs thermiques.

ABSTRACT

This master thesis concerns the study of the effect of the substrate on the structural and electrical properties of vanadium dioxide layers (VO_2) for memresistor applications. These VO_2 layers were deposited by plasma laser deposition (PLD) on a silicon substrate or directly on a thin gold buffer layer. VO_2 thin layers were characterized by morphological techniques, structural and electrical analysis. Electrical characterizations results indicate a resistance-temperature (temperature vs. resistance) characteristic behavior which reveals a strong contrast of the most important transition in the sample VO_2/Si . In opposite, the voltage polarization effect is more apparent in the VO_2/Au sample: the increase in the applied voltage causes a lower phase transition temperature. Indeed, our results show an effective decoupling between a purely electronic transition and structural transition. This fact is confirmed by several works in literature. Above this, our results indicate that the hysteresis effect width, triggering voltage value and the transition of contrast of the VO_2 thin layer, are strongly affected by the substrate type and quality. Indeed, our characterization results indicate more lower triggering voltage value and more concentrated hysteresis effect for VO_2 thin layer on gold VO_2/Au (memresistor use). A wide transition contrast is found around four orders of magnitude in VO_2/Si case. This later will be the best material for thermal switches applications.

Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier notre Créateur et notre Guide dans l'obscurité de la vie et de l'au-delà. J'exprime mon grand besoin de sa guidance, de sa lumière, et de son savoir.

Merci pour tout ton bien dont tu m'as comblé...

Le présent travail a été réalisé au sein du CDTA (*Centre de Développement et des Technologies Avancées*) sous la direction de mon promoteur Monsieur *Hakim Tah* ainsi que le co-promoteur Monsieur *Silimane Lafane*. Je leur exprime ma profonde reconnaissance de m'avoir accueillie au sein de leur équipes, de m'avoir encadrée pendant ce semestre, et d'avoir été un soutien pour moi aussi. Je leur suis très reconnaissante pour leur gentillesse, leur disponibilité, leur bonne humeur et d'avoir eu de la patience afin d'éclairer mon ignorance.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon promoteur Monsieur : *Hakim Tah* pour m'avoir confié ce travail d'initiation à la recherche et de m'avoir permis d'être un membre temporaire de la famille scientifique, ainsi que pour son aide et ses précieux conseils au cours de ce semestre, ses conseils et remarques, toujours pertinentes, m'ont permis de confronter et ajuster mes travaux à des problématiques pratiques et réelles.

Je tiens également à remercier les thésards *Amina et Mohand* de l'équipe interaction Laser-Matière au niveau du CDTA, avec qui j'ai pu passer des moments de partage et d'échange scientifique, pour leur sympathie et leur bonne humeur.

Je remercie aussi toute l'équipe Physique appliquée aux MEMS & NEMS du laboratoire FUNDAPL, spécialement et chaleureusement Monsieur *Abdelkader Houssein-Bey* qui ma permis de récolter dans ses cours des informations très précieuses pour la continuité de mon travail et surtout la compréhension physique, ainsi pour son aide et ses précieux conseils, son assistance, sa disponibilité et ses idées.

Je remercie également Monsieur *Nadir Belgroune* de l'équipe Physique appliquée aux MEMS & NEMS du laboratoire FUNDAPL pour son aide, sa disponibilité pour les caractérisations des dépôts par MEB, ses idées ainsi que pour la qualité de ses conseils. Je tiens aussi à remercier le chef du département de physique Madame *Souad Ouir* pour sa disponibilité, son aide incontournable et sa bonté qui nous a permis de surmonter nos stressés ainsi d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie également Monsieur *Abderahmane Benhaffaf* d'avoir accepté de présider mon jury de Master.

Mes remerciements vont également à Mr *Mohamed EL-Amine Benamar* (Équipe Rayonnement et Matière du laboratoire FUNDAPL) qui a mis à disposition le microscope électronique à balayage pour tous les étudiants du master pendant le semestre.

Je tiens enfin à exprimer ma reconnaissance et mon remerciement pour les membres de ma famille ainsi que la famille scientifique du CDTA et du département de physique, qui ont de près ou de loin participés au bon déroulement de mon travail et de mes études, que ce soit par leur aide ou leur convivialité.



À Mes Parents

*À mes sœurs Lamia Meriem
, Sara et à mon frère Mahdi.*

À moi-même :)

...

"Great things are not done by impulse, but by a series of small things brought together."

Vincent Van Gogh

"Ne devenez pas l'objet de vos émotions, mais soyez plutôt le sujet de vos décisions."

Tariq Ramadan

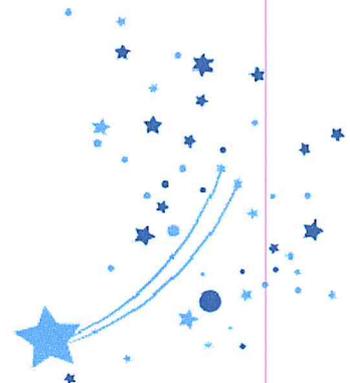


TABLE DES MATIERES

RESUME.....	2
REMERCIEMENT	4
TABLE DES MATIERES.....	7
CHAPITRE 1 : GENERALITES ET ETAT DE L'ART SUR LES TECHNOLOGIES MEMOIRES EMERGENTES ET MEMRISTIVITE.....	17
1.1. INTRODUCTION	17
1.2. EVOLUTION DE LA MICROELECTRONIQUE.....	17
1.2.1. A la poursuite de la miniaturisation.....	18
1.2.2. Loi de Moore -Limitation physique.....	22
1.2.3. Air de l'après silicium.....	23
1.4. MEMOIRES RAM INNOVANTES	26
1.4.1. Mémoires résistives (ReRAM)	27
1.5. DISPOSITIF MEMRISTIF	31
1.6. POURQUOI UN MEMRISTOR SERAIT CONSIDERE COMME UN QUATRIEME ELEMENT FONDAMENTAL ?	33
1.7 CONCLUSION.....	35
CHAPITRE 2 : DISPOSITIFS MEMRISTIFS ET MATERIAUX A TRANSITION DE PHASE.	36
2.1. INTRODUCTION	36
2.3. CARACTERISTIQUE GENERALES D'UN MEMRISTOR.....	39
2.3.1. Caractéristiques statiques.....	39
2.4. ORIGINES ET MECANISMES DE LA COMMUTATION RESISTIVE DES MATERIAUX MEMRISTIFS	41
2.4.1. Principaux mécanismes de la commutation résistive.....	41
2.4.2. Memristor a base de different type de matériaux.....	42
2.5.MATERIAUX A TRANSITION DE PHASE ISOLANT-METAL	45
2.6. DIOXYDE DE VANADIUM ET SA TRANSITION ISOLANT-METAL	47
2.6.1. Les effets de la transition isolant-métal du VO ₂	47
2.6.2. Débat concernant le type de transition isolant-métal du VO ₂	55
2.7 CONCLUSION.....	56

CHAPITRE 3 : REALISATION ET CARACTERISATION D'UN DISPOSITIF A BASE DE VO ₂	58
3.1 INTRODUCTION	58
3.2. MECANISMES DE CROISSANCE DE COUCHES MINCES.....	59
3.2.1. Modes de croissance	59
3.2.2. Contraintes dans les couches minces	60
3.3. TECHNIQUE DE DEPOT DES COUCHES MINCES	60
3.4. DEPOT DE COUCHES MINCES PAR VOIE PHYSIQUE	61
3.4.1. Evaporation thermique.....	62
3.4.2. Dépôt par ablation laser	63
3.4.3. Dispositif expérimental de dépôt par ablation laser.....	64
3.5. CHOIX DE LA CIBLE ET DU SUBSTRAT	66
3.6. REALISATION DE COUCHES MINCES DE VO ₂ PAR PLD	67
3.6.1. Paramètres de dépôts	67
3.6.2. Déroulement des dépôts.....	67
3.7. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU DIOXYDE DE VANADIUM.....	68
3.7.1 Caractérisation structurale et morphologiques.....	69
3.7.1.a. Diffraction de rayons X (DRX).....	69
3.7.2. Caractérisation électrique des couches minces de VO ₂	73
3.8 CONCLUSION.....	78
CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS	79
4.1 INTRODUCTION	79
4.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS: CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES ET QUANTITATIVES DES COUCHES DE VO ₂	79
4.2.1. Caractérisations morphologiques.....	81
4.2.2. Caractérisations DRX	82
4.3. CARACTERISATION EDS.....	85
4.3. MESURE DE L'EPaisseur DU DEPOT PAR MEB	86
4.4. RESULTATS ET DISCUSSIONS: CARACTERISATION ELECTRIQUE DES COUCHES DE VO ₂	88
4.4.a Transition de phase.....	88
4.4.b Effet hystérésis.....	90
4.5 DOMAINES D'APPLICATIONS PROBABLES	91
4.6. CONCLUSION.....	93

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	94
REFERENCES	97
ANNEXES	105

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1. 1: La complexité des circuits intégrés s'accroît d'un facteur de 2 chaque année pour les mémoires et 1.5 pour les circuits logiques.....	17
Figure 1. 2 : Évolution de la microélectronique vers la nanoélectronique 3D.....	18
Figure 1. 3: Fonctionnement d'un transistor.....	20
Figure 1. 4: Évolution de la technologie du téléphone portable de 1997 à 2015	21
Figure 1. 5: Augmentation de la complexité avec des structures et des assemblages tridimensionnels	21
Figure 1. 6: Réduction des dimensions des grilles des transistors	22
Figure 1. 7.: Technology Innovations Driven by Scaling	24
Figure 1. 8: Différents types de mémoires à semi-conducteur.....	25
Figure 1. 9: Schéma d'une cellule mémoire OxRRAM constituée d'un matériau actif isolant ou semiconducteur placé entre deux électrodes métalliques.....	28
Figure 1. 10 : Schéma d'une cellule CBRAM. Dans son état initial, les éléments métalliques sont placés	29
Figure 1. 11: Schéma des 4 éléments fondamentaux des circuits électroniques.....	31
Figure 1.12: Memristor The 4th Fundamental Element.....	31
Figure 1. 13: Analogie de comportement du memristor	33
Figure 1. 14: Exemple d'une pinched hysteresis (loop self crossing).	34
Figure 1. 15: la caractéristique du memristor.....	34
Figure 2. 1 : Commutation non volatile de dispositifs à base de TiO ₂ nanométrique dans les structures métal-isolant-métal (MIM),	37
Figure 2. 2: La structure du memristor HP labs	38
Figure 2. 3: Modèle physique d'un memristor obtenu en faisant varier la longueur d'une zone dopée dans un dispositif de type dopé/non-dopé. Faire varier la longueur de la zone dopée w revient à pondérer l'importance des résistances R_{OFF} et R_{ON}	39
Figure 2. 4:Principe de fonctionnement du Memristor Image design: Bryan Christie	39
Figure 2. 5: Classification des caractéristiques statiques des dispositifs de type MIM.	40

Figure 2. 6: Classement des principaux mécanismes décrits dans la littérature pour les memristors. Figure issue.....	42
Figure 2. 7: Classification des dispositifs memristive selon le mécanisme de travail	43
Figure 2. 8: Les différents oxydes métalliques présentant une transition isolant-métal classés en fonction de leur température de transition.....	45
Figure 2. 9: Quelques oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal	47
Figure 2. 10: Effet de la transition MIT sur la résistivité normalisée (résistivité à T/résistivité à T _{max}) d'un film de VO ₂ de 100 nm d'épaisseur.....	48
Figure 2. 11: Illustration des différents modes de déclenchement de la transition MIT du VO ₂ : activation thermique	49
Figure 2. 12: Illustration de la transition MIT de type Peierls dans le cas d'une chaîne atomique linéaire simple.	51
Figure 2. 13: Transition de phase lors de la MIT du VO ₂ , d'une structure de type monoclinique en dessous de 68°C vers une structure de type tétragonale rutile au-dessus de 68°C,.....	52
Figure 2. 14: Transition structurel	52
Figure 2. 15: Images obtenues par microscopie dans le proche infrarouge d'un film de VO ₂ à différentes températures autour de la température de transition MIT	54
Figure 3. 1: modes de croissance de couches minces.	60
Figure 3. 2: Principales techniques de dépôt de couches minces.....	61
Figure 3. 3: Technique d'évaporation thermique.....	62
Figure 3. 4: Evaporation par faisceau d'électrons.....	63
Figure 3. 5: Schéma de principe du dépôt par ablation laser.	64
Figure 3. 6: Photographie du bâti de PLD.....	65
Figure 3. 7: Photographie de l'intérieur de l'enceinte de dépôt par PLD	66
Figure 3. 8: Schéma résumant la structure des substrats.....	67
Figure 3. 9: Schéma de diffraction de Bragg.....	69
Figure 3. 10: La procédure d'identification des phases	70
Figure 3. 11: Principe d'une diffraction.....	70
Figure 3. 12: Configuration de Bragg Brentano utilisée pour les mesures de DRX.....	71
Figure 3. 13: Microscope électronique à balayage (M.E.B), QUANTA 650.....	72
Figure 3. 14: Microscope électronique à balayage (M.E.B), QUANTA 650.....	72
Figure 3. 15: Représentation schématique de la sonde à 4 pointes alignées	73
Figure 3. 16: Montage à quatre pointes en ligne.	75

Figure 3. 17: Banc de caractérisation électrique.	75
Figure 3. 18: Banc de mesure de la caractéristique I(V) (Station sous pointe).....	76
Figure 3. 19: Instrumentation de caractérisation I(V) a) L'appareil de mesure Agilent 4145C b) Cage de faraday avec le microscope de l'appareil sous pointe.	76
Figure 3. 20: Simplified SMU Circuit Diagram.....	76
Figure 3. 21: Interface de commande de LABview.	77
Figure 3. 22: Interface de pilotage de la température.....	77
Figure 4. 1 : Caractérisation DRX en incidence rasante (0.8°) et ($1,1^\circ$) de l'électrode inférieur en Au.	80
Figure 4. 2: Schéma résumant la structure des couches déposées.....	80
Figure 4. 3: Aspect morphologique obtenue par le MEB de l'échantillon $VO_2/Au/SiO_2/Si$...	81
Figure 4. 4: Aspect morphologique obtenue par le MEB de l'échantillon VO_2/Si	81
Figure 4. 5: Aspect morphologique illustrant quelques agrégations rares de VO_2 d'une granulométrie d'environ 400 à 500 nm.....	82
Figure 4. 6: Mesures DRX réalisées sur l'échantillon $VO_2/Au/SiO_2/Si$	83
Figure 4. 7: Mesures DRX réalisées sur l'échantillon VO_2/Si	83
Figure 4. 8: une interpolation autour de $2\theta = 28.00727^\circ$ par la fonction pseudo-Voigt1 par ORIGIN à côté un tableau qui résume les paramètres extraits, échantillon $VO_2/Au/SiO_2/Si(100)$	84
Figure 4. 9: Spectre d'analyse EDS de l'échantillon $VO_2/Au/Ti/SiO_2/Si(100)$	85
Figure 4. 10: Spectre d'analyse EDS de l'échantillon $VO_2/Si(100)$	85
Figure 4. 11 : Cartographie des éléments constituant l'échantillon $VO_2/Si(100)$	86
Figure 4. 12: Images MEB de coupes transverses de dépôts de $VO_2/Au/Ti/SiO_2/Si(100)$	87
Figure 4. 13: Profil d'analyse EDS des éléments le long de l'épaisseur des couches déposées, cas de $VO_2/Au/Ti/SiO_2/Si(100)$	87
Figure 4. 14: Images MEB de coupes transverses de dépôts de $VO_2/Si(100)$	87
Figure 4. 15: Transition de phase de l'échantillon $VO_2/Au/Ti/SiO_2/Si(100)$ a)et b) Température montante c)et d) Température descendante.	89
Figure 4. 16: Transition de phase de l'échantillon $VO_2/SiO_2/Si(100)$ a)et b) Température montante c)et d) Température descendante.....	90
Figure 4. 17: Effet hystérésis des deux échantillons a) Température b) tension appliquée.	Erreur ! Signet non défini.
Figure 4. 18: Échantillon $VO_2/Au/SiO_2$ Pointes en surface.....	91

Figure 4. 19: Commutateur à base de VO ₂ de type 2-terminaux et son schéma électrique équivalent dans l'état isolant et métallique.....	92
Figure 4. 20: Caractéristique d'un memristor.....	92
Tableau 2. 1 : Températures de transition de quelques oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal.....	46
Tableau 2. 2: Résumé des structures cristallines et des propriétés disponibles pour les phases du VO ₂	53
Tableau 3 1: Conditions de dépôts des couches de VO ₂	67

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

En l'espace d'environ deux siècles, le monde a connu de véritables révolutions technologiques qui ont considérablement changé notre vie de tous les jours. De ce point de vue, les domaines des technologies des microsystèmes, des nanosystèmes, de l'information et même de la communication n'échappent pas à la règle et représente même un parfait exemple de ces révolutions et de leur déroulement.

Aujourd'hui, il existe un grand besoin pour des systèmes intelligents et autonomes en partant de téléphone mobiles intelligents, de microordinateurs portables très performants jusqu'à des systèmes de contrôle et d'automédication pour les diabétiques implantés sous la peau. Contrairement à leurs prédécesseurs, ces nouveaux systèmes de communication sont accessibles au grand public, échangent des informations à des vitesses beaucoup plus élevées et permettent de réaliser beaucoup d'autres fonctions tout en ayant une consommation et un encombrement réduits.

Dans une perspective historique, si l'on regarde d'un peu plus près l'origine de ces révolutions technologiques, on constate qu'elles ont, notamment, été rendues possibles par l'essor des microtechnologies numériques hautement intégrées basé sur le transistor. Ceci a permis de réaliser des systèmes toujours plus performants, plus complexes et plus petits augmentant ainsi, leur vitesses, leur fiabilités et le nombre de leurs fonctions tout en diminuant leur encombrements, leur consommations et leur prix. Néanmoins, depuis plus d'une dizaine d'années, nous sommes confrontés à un obstacle majeur : celui des limites physiques liées à la nature même de la matière ainsi qu'à la dissipation thermique. Ainsi, cette course effrénée à la miniaturisation des composants en microélectronique semble arrivée à sa fin. La loi de Moore [1], qui prédisait que le nombre de transistors sur une surface donnée doublait tout les 18 mois à coût constant, est elle-même ainsi remise en cause [12, 13, 14]. L'une des solutions proposée par la communauté scientifique est le dispositif memristif ou memristor [13, 16, 23, 67, 68, 73]. Les memristors ont la capacité théorique de garder des états de mémoire même sans aucune polarisation extérieure de maintien. Pour faire simple et en se basant sur la biomimétique le memristor rapproche l'électronique de la manière dont le cerveau fonctionne : fini l'architecture classique. Les memristors sont capables de stocker davantage d'informations et procéder plus rapidement aux transferts de données que les

mémoires classique à base de semiconducteur à l'état solide dites *solid-state* (mémoire flash comme votre clé USB). Ils sont également plus résistants (immunes) aux rayonnements ionisants que les transistors. Si les composants électroniques de base comme la résistance, le condensateur et la bobine à induction sont fondés sur une relation entre tension et intensité électrique, le memristor se fonde, lui, sur le couple flux/charge. A ce titre, la découverte du memristor représente, du point de vue de l'électronique, un nouveau paradigme aussi important que ne l'a été le passage de la physique aristotélicienne à la Newtonienne en mécanique !..... Il s'agit bien d'une rupture technologique !

Différentes technologies ont été proposées pour réaliser des memristors. La plupart sont basées sur des phénomènes dits de commutation résistives ou «*resistive switching*» où les variations de résistance sont induites par des changements conséquents de la structure du matériau lui-même (changement de phase, électromigration, etc...). Quand on dit changement de phase, le dioxyde de vanadium (VO_2) semble être un matériau particulièrement intéressant car il possède une transition de phase réversible isolant-métal à 68°C . En plus d'une température de transition proche de l'ambiante, cette transition peut être déclenchée par de nombreux stimuli et avoir différentes conséquences sur les propriétés du matériau (fortes variations de ses propriétés électriques, diélectriques et optiques lors de cette transition).

L'émergence de nouveaux matériaux (comme le dioxyde de vanadium, etc...) en nanoélectronique est fortement liée au développement des procédés de réalisation ainsi qu'à celui de techniques de caractérisations avancées qui permettent la compréhension des mécanismes physiques et physico-chimiques mis en jeu. Il est donc important de mener un travail en amont sur le contrôle à l'échelle nanométrique de la croissance de ces oxydes, ainsi que sur les caractérisations structurales et électriques fines des hétérostructures substrat/couche/électrode. C'est dans ce contexte que s'insère notre travail.

Notre objectif dans ce travail est donc de faire l'étude et la caractérisation d'une couche de VO_2 déposée sur deux types de substrat (silicium, or). D'une part, la nature chimique du substrat va influencer le mode de croissance des couches minces et par conséquent la morphologie de la surface des couches. Dans ce cadre, à savoir la réalisation de couche mince d'oxydes de vanadium, l'application envisagée concerne les domaines de l'électronique (domaine des mémoires à commutation résistive). Nous allons montrer qu'il est important de choisir un substrat qui facilite l'intégration du matériau dans un dispositif donné. Notre étude abordera aussi le détail des résultats de caractérisation et discussions seront bien sûr abordées en ce qui concerne la largeur d'hystérésis (électrique et thermique) des caractéristiques

statiques I (V) d'un memristor afin de pouvoir choisir les domaines d'applications les plus probables comme commutateur thermique ou bien memristor. Ce manuscrit sera structuré en quatre parties. Dans le premier chapitre, nous avons introduit l'état de l'art sur les technologies mémoires émergentes en abordant les limitations de la miniaturisation (Loi de Moore), la rupture technologique pour le passage vers une nouvelle ère celle de l'après silicium. Ainsi nous survolerons les différents types de mémoires RAM innovantes et finalement nous introduisons un bref aperçu sur les memristors comme solution palliative à la technologie des transistors. Ensuite, dans le second chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement aux dispositifs memristifs et les matériaux à transition de phase tel que le dioxyde de vanadium ainsi que ses propriétés électriques. Cela nous permettra de mieux comprendre le mécanisme de sa transition isolant-métal et de pouvoir mieux exploiter ses caractéristiques lors de sa future intégration dans des composants ou des systèmes.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés aux procédés de réalisation (méthodes et conditions de dépôt) et de dépôt de VO_2 et à la caractérisation structurale et morphologique par MEB ainsi que par DRX et EDS. Nous avons même contrasté notre effort de caractérisation par des caractérisations électriques de ces dépôts en utilisant l'activation thermique et électrique du matériau. Finalement, dans le quatrième chapitre, nous donnons les résultats des différentes mesures sur la base des méthodes de caractérisations cités auparavant. Nous concluons alors par une analyse et les perspectives proposées pour les domaines d'application des échantillons réalisés.

CHAPITRE 1
GENERALITES ET ETAT DE L'ART SUR LES
TECHNOLOGIES MEMOIRES EMERGENTES
ET MEMRISTIVITE.

miniaturisation a conduit la microélectronique à l'échelle du nanomètre ouvrant l'horizon vers de formidables défis scientifiques et technologiques qui participent à faciliter la vie de tous les jours avec plus de puissance et de fiabilité figure 1.2 [4-6].

Les avantages de cette miniaturisation sont divers et ont permis entre autres [8]:

- D'augmenter les vitesses de fonctionnement des processeurs, grâce à la réduction des distances entre les composants;
- De réduire les coûts, grâce au remplacement de plusieurs circuits par un seul et la réduction du volume de matière nécessaire;
- D'augmenter la fiabilité en supprimant les connexions entre les composants du processeur en supprimant l'un des principaux vecteurs de panne;
- De créer des ordinateurs bien plus petits, mobiles et très puissants;
- De réduire la consommation énergétique avec une augmentation de la densité de puissance.

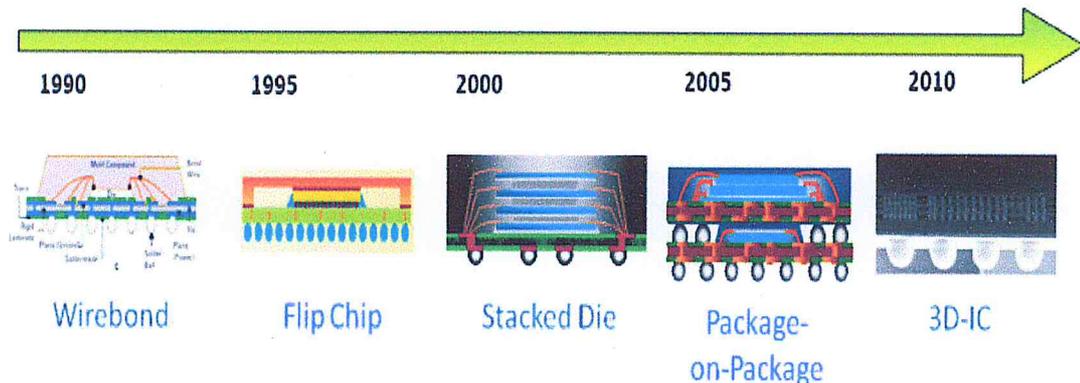


Figure 1. 2: Évolution de la microélectronique vers la nanoélectronique 3D.

1.2.1. A la poursuite de la miniaturisation

En 1958, Jack Kilby réalise le premier circuit intégré composé de 5 composants de 3 types : transistor, résistance et condensateur. La course à la miniaturisation fut ainsi lancée. En 1962, on peut intégrer 8 ($=2^3$) transistors sur la même puce; 16 ($=2^4$) en 1963; 32 ($=2^5$) en 1964; 64 ($=2^6$) en 1965 [9].

Le transistor (de l'anglais *transfer resistor*, résistance de transfert), composant de base des circuits intégrés micro-électroniques, le restera mutatis mutandis à l'échelle de la nanoélectronique : adapté également à l'amplification, entre autres fonctions, il assume en

effet une fonction basique essentielle de commutation : laisser passer un courant ou l'interrompre à la demande, à la manière d'un commutateur. Son principe de base s'applique donc directement au traitement du langage binaire (0, le courant ne passe pas ; 1, il passe) dans des circuits logiques (inverseurs, portes, additionneurs, cellules mémoire) [9]. Le transistor, fondé sur le transport des électrons dans un solide et non plus dans le vide comme dans les tubes électroniques des anciennes triodes, est composé de trois électrodes (anode, cathode et grille) dont deux servent de réservoirs à électrons: la source, équivalent du filament émetteur du tube électronique, le drain, équivalent de la plaque collectrice, et la grille, le «contrôleur». Ces éléments ne fonctionnent pas de la même manière dans les deux principaux types de transistors utilisés aujourd'hui, les transistors bipolaires à jonction, qui ont été les premiers à être utilisés, et les transistors à effet de champ (en anglais FET, Field Effect Transistor). Les transistors bipolaires mettent en œuvre les deux types de porteurs de charge, les électrons (charges négatives) et les trous (charges positives), et se composent de deux parties de substrat semiconducteur identiquement dopées (p ou n), séparées par une mince couche de semiconducteur inversement dopée [9]. Ce sont ces derniers, sous la forme MOS (Métal oxyde semiconducteur), qui composent aujourd'hui la plupart des circuits logiques du type CMOS (C pour complémentaire) [On parle alors de transistor **MOSFET** (*Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*)]. Sur un cristal de silicium de type p, deux régions de type n sont créées par dopage de la surface. Appelées là aussi source et drain, ces deux régions ne sont donc séparées que par un petit espace de type p, le canal. Sous l'effet d'une tension positive sur une électrode de commande placée au dessus du semiconducteur et qui porte tout naturellement le nom de grille, les trous sont repoussés de sa surface où viennent s'accumuler les quelques électrons du semiconducteur. Un petit canal de conduction peut ainsi se former entre la source et le drain figure 1.3 Lorsqu'une tension négative est appliquée sur la grille, isolée électriquement par une couche d'oxyde, les électrons sont repoussés hors du canal. Plus la tension positive est élevée, plus la résistance du canal diminue et plus ce dernier laisse passer de courant [9].

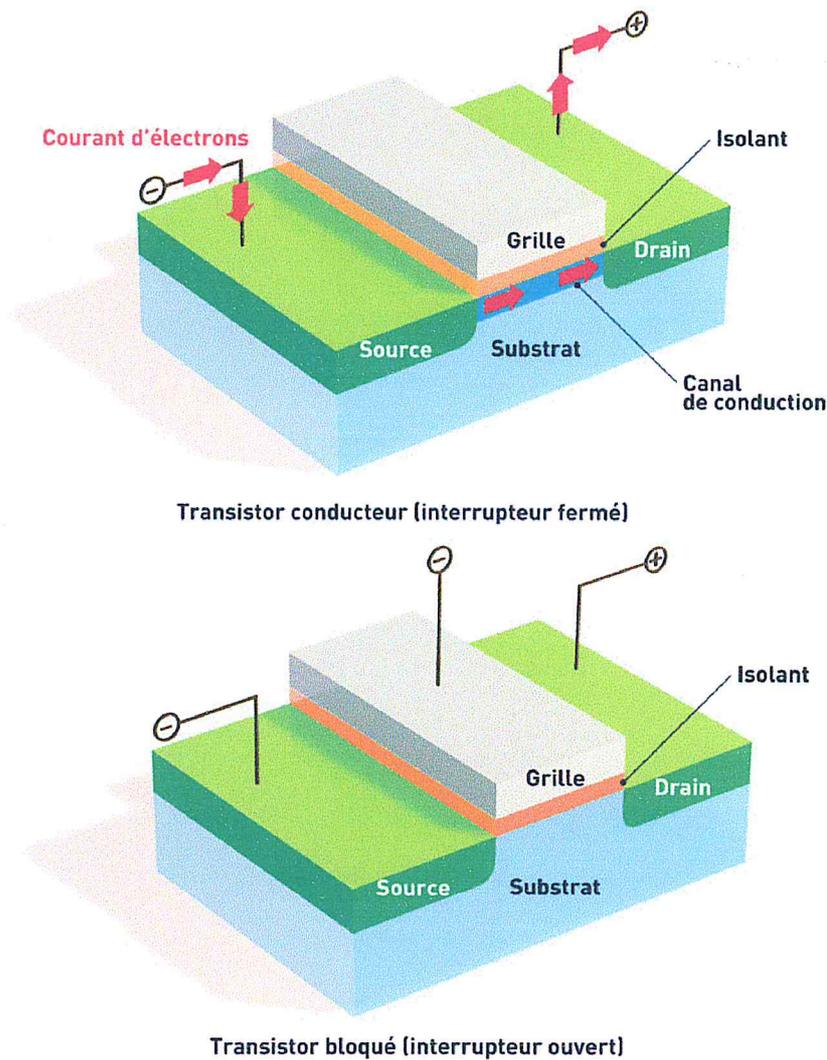


Figure 1. 3 : Fonctionnement d'un transistor MOS © Yuvanoé/CE.

Il existe beaucoup de formes de transistors, selon les besoins: stockage de l'information (DRAM, Flash, EPROM...), calcul rapide et à faible consommation (CMOS), contrôle de puissance (bipolaire), génération de hautes fréquences (RF), photosensibles, etc.[4]. Les dimensions de ces diverses couches constitutives varient de 10 nm à 3, voire 2nm (environ 5 atomes). La répétitivité de certains processus de fabrication est d'une couche atomique: les transistors sont depuis longtemps des objets nanotechnologiques [4].

Donc l'intérêt de la miniaturisation est triple:

D'abord, en raccourcissant l'espace entre la source et le drain, elle accélère le passage des électrons et augmente ainsi le nombre d'opérations réalisées par seconde tout en réduisant la consommation en énergie des transistors. Ensuite, la réduction de la taille des circuits permet la fabrication collective de centaines de puces sur chaque plaquette de silicium, abaissant leur coût unitaire. Enfin, la miniaturisation diminue l'encombrement des objets tout en multipliant

leurs fonctions. L'exemple ci-dessous montrant l'évolution du téléphone portable depuis 20 ans est parlant figure 1.4 [9].

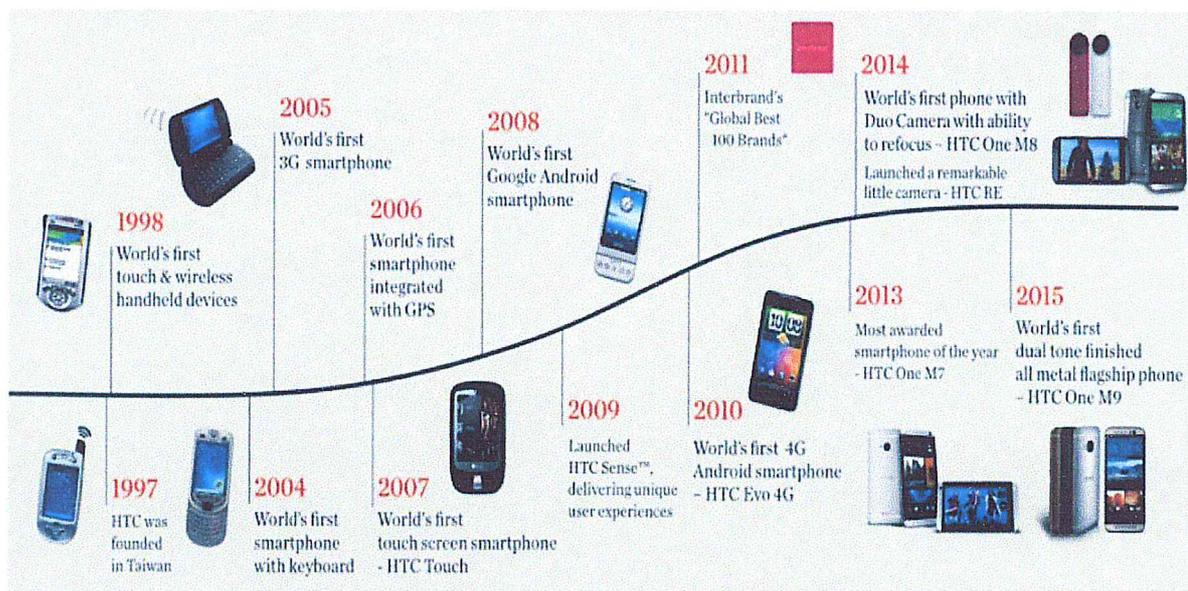


Figure 1. 4: Évolution de la technologie du téléphone portable de 1997 à 2015[10].

Cette réduction de dimensions implique la multiplication de phénomènes quantiques de toutes sortes, ainsi les difficultés de fabrication figure.1.5, ce qui va inciter progressivement à revisiter les bases et architectures mêmes du fonctionnement des transistors actuels. La nanoélectronique sera différente de la microélectronique. C'est pourquoi les recherches se tournent dans trois directions [10]:

- Une amélioration des dispositifs existants, dans la lignée actuelle;
- Une rupture architecturale (transistors verticaux...);
- Une rupture fondamentale (nanotubes, spintronique...);

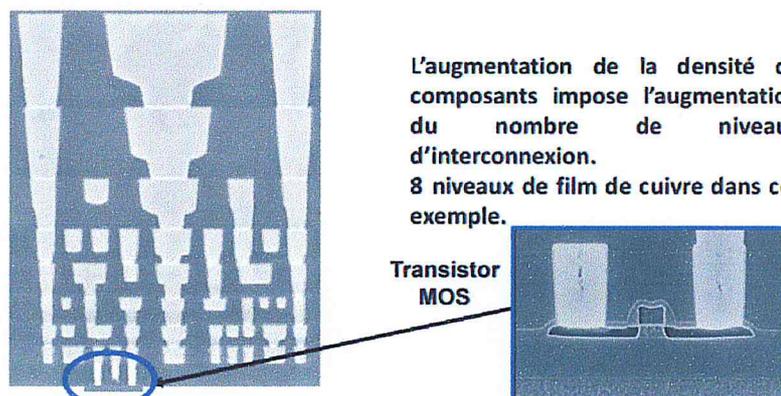


Figure 1. 5: Augmentation de la complexité avec des structures et des assemblages tridimensionnels [7].

1.2.2. Loi de Moore -Limitation physique

La loi de Moore n'est pas une théorie scientifique, mais un ensemble d'observations et de prédictions faites par le cofondateur d'Intel, Gordon Moore [1]. La prédiction essentielle de Gordon Moore, c'est que la densité des transistors, c'est-à-dire le nombre de transistors que l'on peut placer sur une matrice, double tous les deux ans, multipliant par deux la performance figure 1.6.

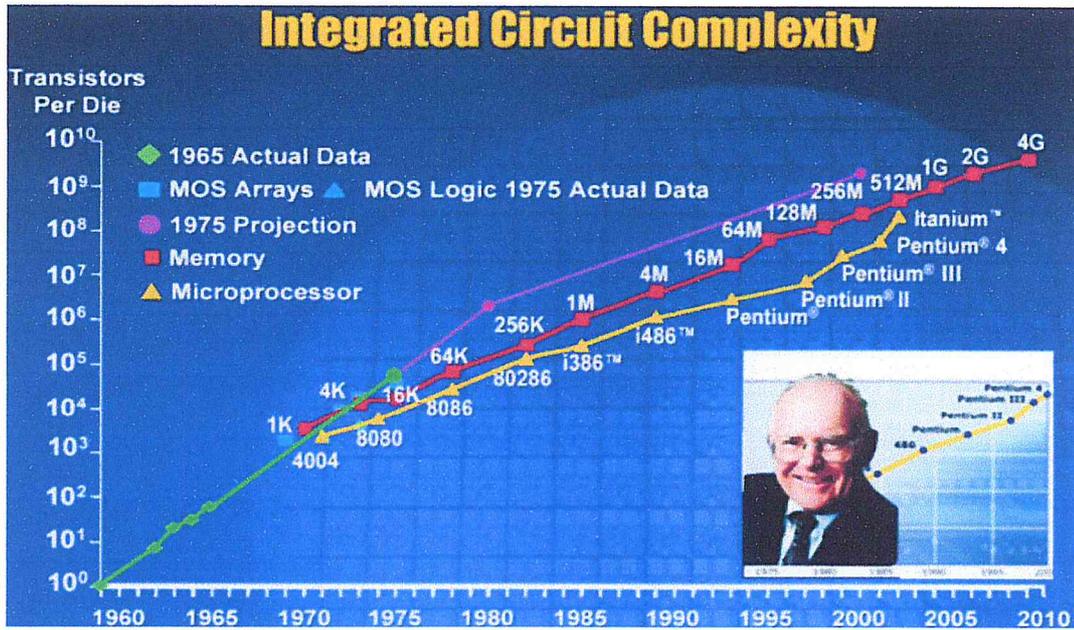


Figure 1. 6: Réduction des dimensions des grilles des transistors [7].

Autrement dit, cela signifie que tous les 18 à 24 mois, on peut acheter un ordinateur nettement plus rapide avec la même somme d'argent [11].

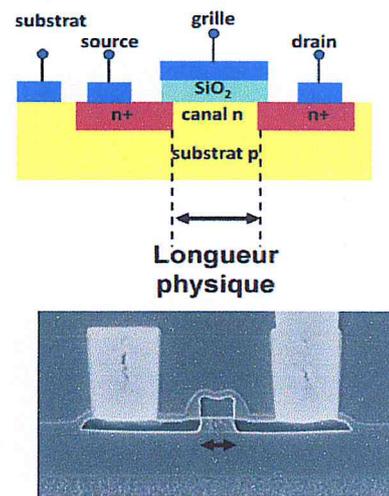
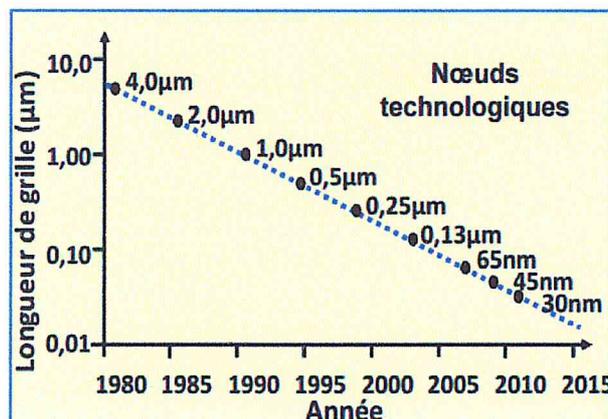


Figure 1. 7: Augmentation de la complexité Source: ALD2001 Conférence.

La loi de Moore s'approche de sa limite physique ou financière voir figure 1.7 mais il reste possible de diminuer encore la taille des transistors «au prix d'investissements colossaux

et d'équipements de production très onéreux. Ainsi, la nouvelle technique de production, si précise à élaborer, devient bien plus coûteuse que celle utilisée pour la génération précédente [12].

- **Une limite physique**, qui est envisagée autour de 2020 [13-14]: actuellement, dans un circuit intégré, la barrière isolante qui sépare la grille du transistor et le canal correspond déjà à une centaine de couches d'atomes [12]. En poursuivant la miniaturisation, elle devient si fine que l'effet tunnel quantique commence à se manifester, créant une fuite de courant lorsque le commutateur est en position fermée, fuite qui constitue une fraction significative du courant du canal quand le dispositif est en position ouverte, ce qui réduit la fiabilité des transistors ;
- **Une limite économique**, qui pourrait intervenir plus rapidement que la limite physique : le coût de développement d'une technologie augmente de 30 % par nœud technologique. Actuellement, seuls Intel, l'alliance IBM et TSMC sont capables de financer la recherche et développement pour les générations logiques 32 et 22 nm. Qu'en sera-t-il pour les générations futures ? [9].

1.2.3. Air de l'après silicium

La limite de la miniaturisation dans les transistors approche et les pionniers dans ce domaine sont bien conscients de ce défi technologique et ont commencé depuis plusieurs années à explorer de nouvelles voies pour préparer l'après silicium qui permettrait de concevoir et réaliser des ordinateurs plus puissants, plus fiable et encore plus compacte [13].

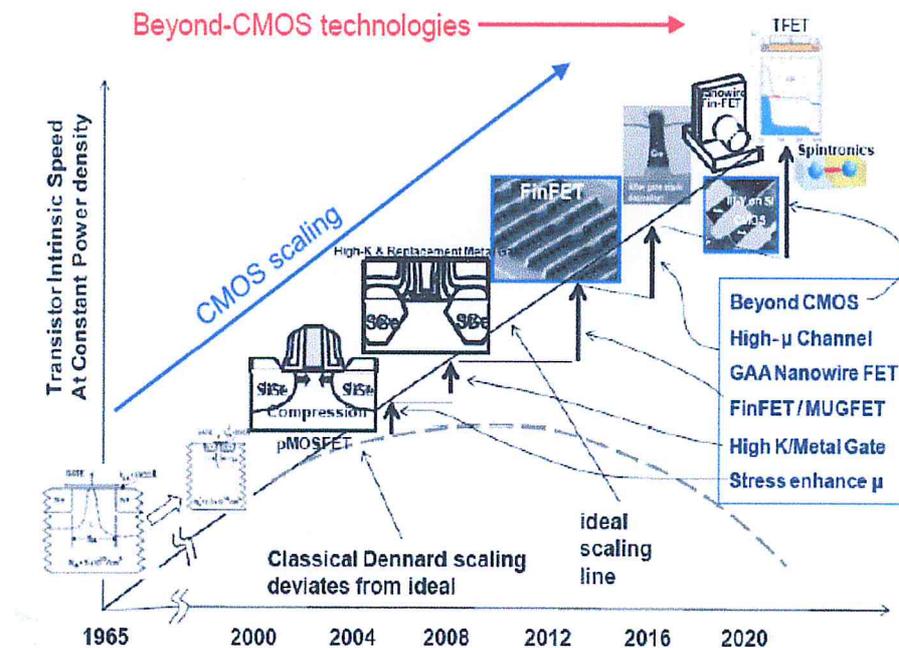


Figure 1. 8.: Technology Innovations Driven by Scaling J. Y.C. Sun, VLSI Tech., T2 (2013) [15].

En passant d'une structure amorphe (désordonnée) à cristalline (ordonnée), sous l'effet d'un courant électrique ou de la température, certains matériaux changent rapidement (milliardième de seconde = 1 nanoseconde) leurs propriétés: ils deviennent, par exemple, transparents ou opaques. C'est à l'aide de cette caractéristique que fonctionnent les DVD et CD dits «réinscriptibles» ou "blue ray". Un matériau à changement de phase déposé à la surface du disque, puis éclairé par un laser, permet d'écrire des «bits» (0 ou 1), de manière réversible. Mais un handicap de ces composés est de changer de taille quand ils changent de phase, ce qui les rend fragiles et les empêchent d'être incorporés dans des puces. D'où l'idée de marier des éléments où la taille d'un composé augmente et celle de l'autre diminue quand ils s'organisent. C'est le cas notamment de cristaux composés de gallium-antimoine ou de germanium-antimoine-tellure. [12].

La mémoire à changement de phase est parmi les différentes technologies memristives l'une des plus matures [16]. Les matériaux à changement de phase sont étudiés depuis les années 1960 et sont largement utilisés dans les supports de stockage optiques. Dans ces supports, c'est la modification de la réflectivité provoquée par le changement de phase qui permet d'encoder l'état d'un bit. Mais le changement de phase s'accompagne également d'une modification de la résistance électrique du matériau. En phase cristalline, le matériau est fortement conducteur et fortement réflecteur (état ON, ou SET), tandis qu'en phase amorphe,

c'est l'inverse (état OFF, ou RESET). Plusieurs entreprises participent à la course de développement des produits mémoire non volatile basés sur la PCM, avec pour principal objectif d'être complémentaire ou supplanter la mémoire flash. On citera Micron (anciennement Numonyx) [17], IBM [18] et *Samsung Electronics* [19], qui a réalisé une puce mémoire atteignant 1 Go [20]. Des dispositifs PCM en technologie 45 nm ont également déjà été produits avec succès [21-23].

1.3. COMPOSANT DE STOKAGE DE DONNEES (MEMOIRE)

1.3.1. Mémoires actuelles

Les mémoires représentent une part importante du marché de la microélectronique. Celles-ci se divisent en deux groupes distincts : les mémoires volatiles et les mémoires non volatiles. Les mémoires volatiles dites capacitives ont pour spécificité de ne pas retenir l'information lorsqu'elles sont déconnectées du réseau d'alimentation, mais leur caractéristique propre résulte dans le fait qu'elles ont des vitesses d'accès très rapides en lecture et en temps de programmation, de 1 à 10 ns. A l'inverse les mémoires non volatiles conservent l'information, indépendamment de l'alimentation électrique, cependant elles ont des temps d'accès beaucoup *plus* longs, de μ s à ms [23].

Sur la figure 1.9 sont répertoriés les différents types de mémoires actuelles à semi-conducteurs :

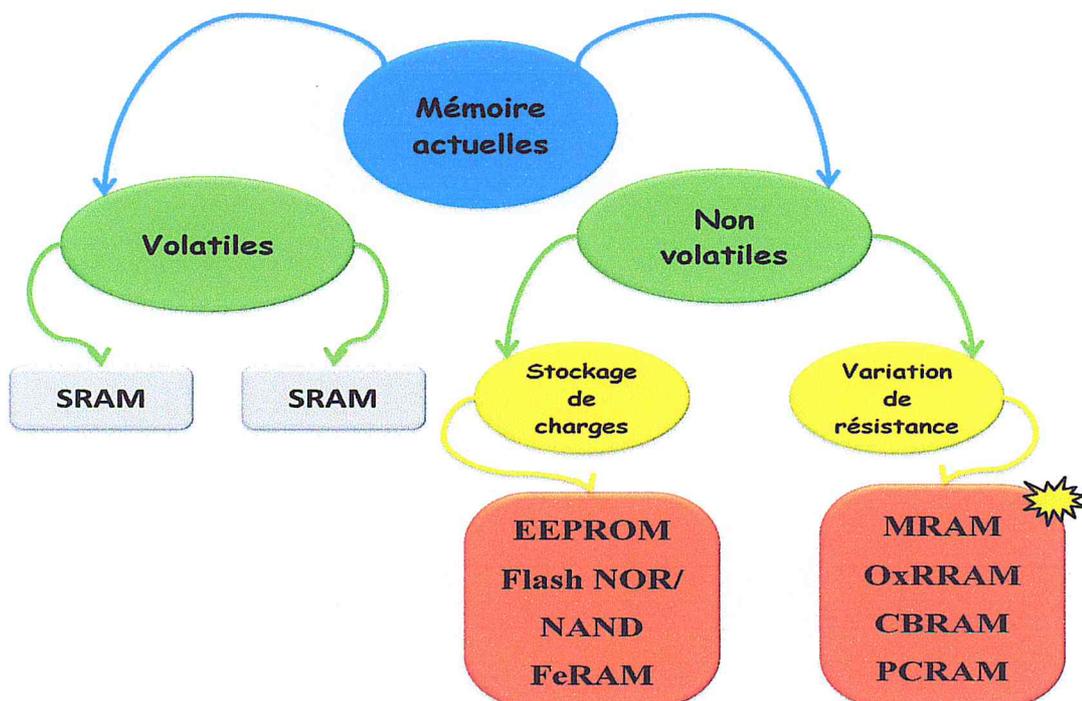


Figure 1. 9: Différents types de mémoires à semi-conducteur [24].

Dans les dispositifs microélectroniques modernes les types de mémoire les plus dominantes sont: DRAM, RAM statique, et la mémoire flash. Ces types de mémoires stockent les données sous forme d'un état de charge électrique. Depuis plusieurs décennies, un effort soutenu est fait afin de réduire les dimensions de ces mémoires afin d'atteindre de plus grande vitesse de lecture/écriture et une densité de données avec un moindre coût de bit [25-26].

Cependant, les mémoires à base de stockage de charge électrique se rapprochent progressivement de leurs limites physiques et le développement de nouvelles mémoires sur d'autres bases conceptuellement de stockage prennent de l'ampleur. Ces nouvelles conceptions de mémoire doivent également présenter des tensions de fonctionnement faibles, des consommations d'énergie faibles, des vitesses de fonctionnement élevées, de longue durée de rétention, de haute endurance, et finalement une structure simple [27]. En plus, la non-volatilité est fortement souhaitée afin de conserver les données lorsque l'alimentation est coupée.

Les voies d'exploration de nouveaux principes alternatifs de stockage de l'information comprennent en générale une série d'axes principaux. Ces voies gravitent autour du phénomène de commutation résistive dans les isolants, de l'effet de variation de la magnétorésistance, du mouvement des parois le long des pistes magnétiques, de l'effet ferroélectrique, et d'autres. Certaines technologies basées sur ces nouveaux principes de stockage sont déjà disponibles sur le marché en tant que produit (tels que le changement de phase RAM (PCRAM), RAM magnétorésistive (MRAM) et RAM ferroélectrique (FeRAM)).

D'autres existent seulement à l'état de prototype (comme les RAM à nanotube de carbone (CNRAM), RAM à pont de cuivre (CBRAM), RAM à couple de spin (STTRAM, STT-MRAM) et RAM résistive (RRAM)).

A partir de ces technologies des candidats les plus prometteurs pour la mémoire universelle du future sont STTRAM et Redox Resistive RAM.

Actuellement, STTRAM, RRAM et MRAM ont montrées leurs possibilités à l'état de puces test sur 64 Mb [28], 4 Mb [29-30]. Ces technologies seraient manufacturables dans les 2-7 ans à venir [14].

1.4. MEMOIRES RAM INNOVANTES

Les industriels s'orientent vers de nouvelles mémoires dites 'émergentes' pour s'affranchir des limitations des mémoires Flash. Ces nouvelles technologies utilisent les

matériaux et leurs propriétés intrinsèques pour stocker l'information. Les FeRAM utilisent l'inversion de polarisation électrique rémanente des matériaux ferroélectriques. Les MRAM exploitent un changement de résistance de la couche tunnel insérée entre deux matériaux ferromagnétiques polarisés. Les ReRAM sont basées sur le principe de la transition résistive d'un matériau induite par une impulsion électrique. Cette dernière présente plusieurs sous-catégories qui exploitent chacune les propriétés résistives des matériaux d'une manière distincte.

1.4.1. Mémoires résistives (ReRAM)

Le principe des mémoires résistives repose sur la transition résistive que présentent certains matériaux sous une impulsion électrique. Ces matériaux passent ainsi d'un état 'isolant' (résistance élevée) à un état 'métallique' (résistance faible). L'effet mémoire est exploité par cette variation de résistance. Le changement d'état se produit grâce à une architecture spécifique : une structure MIM (*Metal/Isolant/Metal*). Ainsi le matériau est intégré entre deux électrodes. Sa structure est ainsi plus simple que celle des Flash, des FeRAM ou des MRAM. Et cela représente un atout pour une éventuelle industrialisation.

Cependant, contrairement à la mémoire Flash, cette mémoire requiert la présence d'un transistor par cellule (architecture 1T1R). Un autre avantage attribué à ces mémoires est la réduction des dimensions beaucoup moins contraignante que dans les mémoires Flash. Le défi technologique des Flash peut ainsi être surpassé avec ce type de mémoires. Elles se déclinent en trois principes de fonctionnement différents suivant le mécanisme mis en jeu.

1.4.1.a. Mémoires à oxyde résistif (OxRRAM)

Dans une mémoire OxRRAM, un oxyde est intégré entre deux électrodes. La transition est réalisée ensuite par effet électronique dans l'isolant. Deux principes peuvent expliquer son fonctionnement.[31]

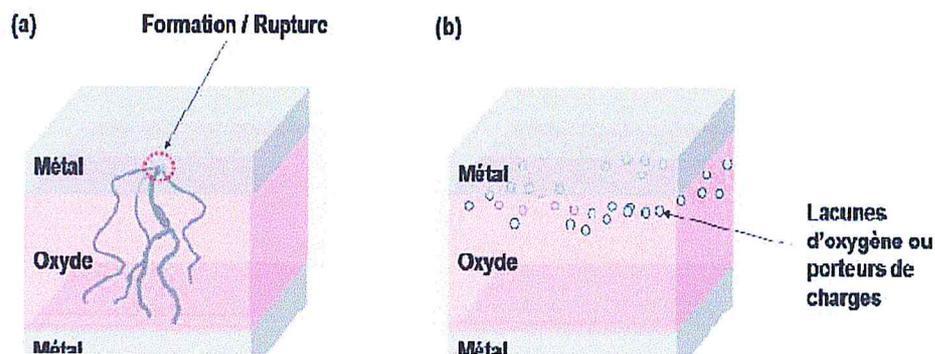


Figure 1. 10: Schéma d'une cellule mémoire OxRRAM constituée d'un matériau actif isolant ou semiconducteur placé entre deux électrodes métalliques. (a) Représentation du mode de conduction filamenteux et (b) du mode de conduction par effet d'interface.

Le premier principe est un claquage diélectrique local. La formation de filaments conducteurs est formée sous claquage local du matériau durant l'étape d'écriture figure 1.10 a. A l'interface oxyde/métal, des réactions d'oxydoréduction thermiques et/ou d'anodisation peuvent être à l'origine de la formation ou la rupture de ces filaments [32-33].

Les oxydes de types Ta_2O_5 , Nb_2O_5 et TiO_2 permettent ce phénomène [34]. Le matériau peut avoir des lacunes d'oxygène causées par les réactions d'oxydoréduction, qui libèrent ainsi des électrons. Ces électrons génèrent un état métallique volumique en se liant aux métaux de transition du matériau (Ti, Nb ou Na) [35]. Pour effacer les données, une inversion de polarité est appliquée aux électrodes, ce qui implique que l'oxygène migre en sens inverse. Les filaments conducteurs sont ainsi rompus.

Le second principe repose sur des effets aux interfaces métal/oxyde (figure 1.10b). Une modification de la résistance de contact entre l'oxyde de type pérovskite et le métal se produit lors de l'application d'un champ électrique [36]. Ce phénomène est expliqué par différentes théories : le piégeage de porteurs de charges [37-38] ou la transition Mott créée par l'injection de porteurs au niveau de l'électrode [39-40]. La transition se produit suivant les effets aux interfaces métal/oxyde si le matériau actif est dépendant de la surface de contact de l'électrode et suivant le premier principe le cas échéant [41].

Ces mémoires n'ont été étudiées que récemment. Samsung a été le premier industriel à intégrer ces cellules dans une technologie 180 nm [42-43]. Depuis, plusieurs industriels commencent à montrer de l'intérêt pour ces mémoires : Sony, Fujitsu, Macronyx ou encore Sharp. Cette mémoire est la moins avancée technologiquement, les mécanismes mis en jeu nécessitant une meilleure compréhension.

1.4.1.b. Mémoires à pont conducteur (CBRAM)

La mémoire CBRAM (Conductive Bridge RAM) appelée aussi PMC (*Programmable Metallization Cell*) fonctionne à l'aide d'une certaine quantité de métal présente à l'échelle nanométrique dans un électrolyte solide. Une fine couche d'électrolyte solide, de résistance élevée est intégrée entre deux électrodes métalliques. L'une est considérée comme inerte (en W ou Ni) et l'autre est électro-chimiquement active (en Cu ou Ag). L'électrolyte solide est généralement un verre de chalcogénures (GeSe, GeS, GeTe,...) ou un oxyde (SiO₂, WO₃,...) qui est dopé par un élément métallique de mobilité élevée (Ag dans les chalcogénures ou Cu dans les oxydes) [31].

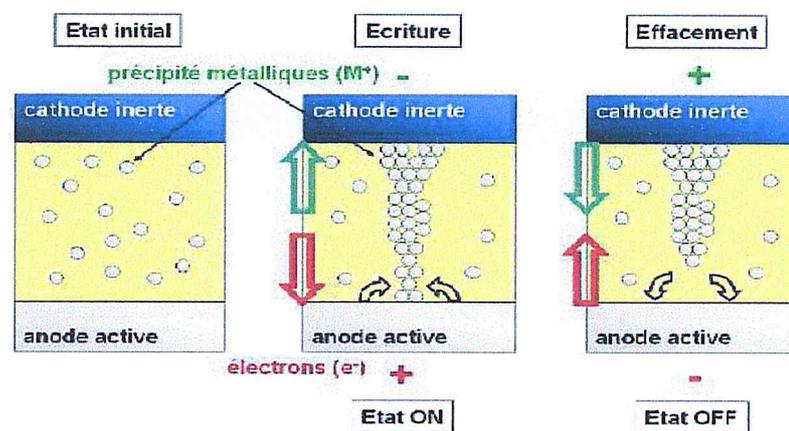


Figure 1. 11: Schéma d'une cellule CBRAM. Dans son état initial, les éléments métalliques sont placés.

au hasard dans l'électrolyte solide. Une impulsion électrique polarisée vers la cathode permet une agrégation des précipités métalliques jusqu'à la formation d'un pont conducteur. En inversant la polarisation, on coupe ce pont en réinjectant des éléments métalliques dans l'anode active par réaction redox.

Pour l'écriture des données, une polarisation positive est appliquée sur l'électrode active. Ainsi, les ions métalliques présents dans l'électrolyte et issus de la réaction redox sur l'anode oxydable se déplacent et forment des petits îlots métalliques sous l'effet du champ électrique. Un pont conducteur est donc formé entre les deux électrodes. Une polarisation de signe opposé permet de revenir à l'état initial en rompant le chemin de conduction entre les électrodes car les ions métalliques sont repoussés (figure 1.11).

Au début de l'effacement, deux courants sont présents en même temps : le courant électronique à travers le pont métallique et le courant électrochimique dans l'électrolyte. Ce dernier mène à la dissolution des îlots métalliques. La lecture est réalisée par une mesure de

résistance en appliquant une tension faible. Une résistance faible, indique que le chemin de conduction est présent, donc la cellule est en état ON, soit 0. Et inversement, une résistance faible, indique un état OFF, soit 1. Le principe de formation électrochimique d'un filament conducteur a été découvert en 1976 à partir de l'électrolyte As_2S_3 dopée à l'argent. Puis, Axon (maintenant *Infineon*) a breveté le concept en 1996 [46]. Au début des années 2000, il y a eu de nombreuses publications sur le sujet [46-47].

Cette technologie possède de nombreux avantages tels qu'une technologie simple et compatible avec les procédés standards de la microélectronique [48]. De plus, elle n'est pas limitée par la miniaturisation, le fonctionnement d'une cellule de 20 nm a été démontrée [49]. Une endurance supérieure à 10¹⁰ cycles a été montrée pour cette technologie [50]. Et un atout non négligeable, un courant de programmation de seulement 100 nA permet de conserver un contraste électrique de 5 décades entre les deux états [49]. Cependant, peu d'industriels s'intéressent à cette technologie. Infineon a fabriqué en 2006 un prototype 2Mb en technologie 90 nm avec des temps de fonctionnement inférieur à 50 ns, une endurance supérieure à 10⁶ cycles (avec un contraste de 10⁵ entre les deux états) ainsi qu'une rétention de 10 ans extrapolée à 70°C [51]. Mais ce fut le seul prototype et cet industriel vient de faire faillite. Cette technologie est donc peu mature.

1.4.1. c. Matériaux à changement de phase et les mémoires PCRAM

Les matériaux à changement de phase ont été découverts en 1960 par Stanford R. Ovshinski qui fonda la société *Energy Conversion Devices*. De nombreux rapports rédigés notamment par Charles Sie [52-53] ont ensuite montré la faisabilité d'une mémoire à changement de phase. Mais les mémoires Flash et DRAM ont été découvertes au détriment des recherches sur les PCRAM. L'application aux mémoires a alors été révélée au début de XXI^e siècle lors de la découverte par les chercheurs du domaine du stockage optique de matériaux cristallisant rapidement notamment le GeSbTe (GST) et l'AgInSbTe (AIST). En effet, les matériaux à changement de phase présentent une résistivité mais également une réflectivité différente entre les états amorphes et cristallins.

Ainsi ces dernières années de nombreuses considérations ont été prises en compte afin de permettre l'intégration de ces matériaux en dispositifs mémoires et de démontrer une haute endurance [54], une vitesse de fonctionnement rapide [55], une intégration en dispositif en dessous du noeud de 90nm [56] et une possibilité de diminuer les dimensions bien en-dessous du noeud technologique de 22nm [57]. Les industriels tel que *Micron*, *IBM*,

STMicroelectronics ou encore Samsung Electronics sont actuellement les acteurs majeurs en vu du développement et de la production des mémoires à changement de phase.

1.5. DISPOSITIF MEMRISTIF

Un dispositif memristif est un composant électronique passif à deux terminaux qui se comporte comme une résistance dont la valeur change dynamiquement avec l'application d'un courant ou d'une tension à ses bornes. Ce changement dépend de l'état précédent du dispositif [48-49]. Plus généralement toute structure dont la résistance varie en fonction d'une excitation (champ électrique, température, champ magnétique, etc...) constitue un memristor [6, 59, 60]. Introduit en 1971 par Léon Chua [61] le memristor pour résistance mémoire ou *memory resistor* (càd mémoire + résistance) est un composant passif théorique décrit comme le quatrième élément de base d'un circuit électronique figure 1.12, avec la résistance, le condensateur et l'inductance.

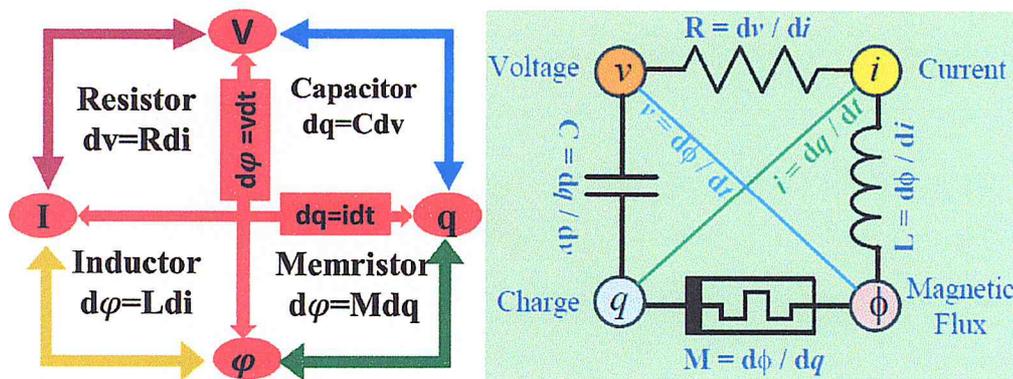


Figure 1. 12: Schéma des 4 éléments fondamentaux des circuits électroniques. Les 4 grandeurs i , v , q et ϕ sont reliées deux à deux soit par un élément passif, soit par une des lois de l'électromagnétisme; un memristor relie directement le flux d'induction avec la charge la relation manquante [6, 62, 63].

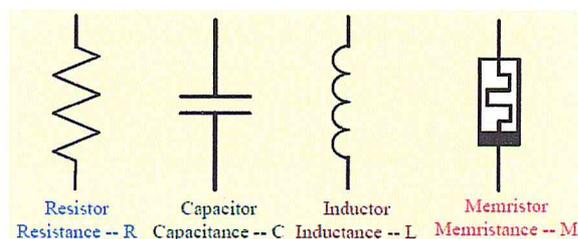


Figure 1. 13: Memristor The 4th Fundamental Element [63].

Chua, en se basant sur un argument de symétrie et de complétude entre les équations liant les trois autres composants passifs élémentaires, a estimé la quatrième relation manquante liant le flux magnétique ϕ à la charge q , par la relation (1) [23, 61, 64].

$$v(t) = M(q(t)) \cdot i(t) \quad \text{avec} \quad \frac{dq}{dt} = i \quad \text{et} \quad M(q) = d\phi/dq \quad (1)$$

- i est le courant qui traverse le memristor,

- v la tension à ses bornes

- $M(q) = d\Phi/dq$ cette quantité représente la memristance du dispositif

Pour affirmer cela, Chua dresse la liste des doublets réalisables avec les deux grandeurs utilisées pour l'électronique : la tension (v), le courant (i), ainsi que leur intégrale temporelle, le flux (ϕ) et la charge (q). Il remarque que les doublets (ϕ, v) et (q, i) forment deux des lois de l'électromagnétisme et que les doublets (v, i), (q, v) et (ϕ, i) définissent respectivement la résistance, la capacitance et l'inductance. Le dernier doublet (ϕ, q) n'a pas de correspondance. C'est ce doublet qui engendre la définition du memristor qu'il sépare en deux cas [6]:

Le cas du memristor contrôlé en charge qui donne:

$$v(t) = M(q(t)) \cdot i(t) \quad (2)$$

avec

$$M(q) = d\phi(q)/dq \quad (3)$$

Le cas du memristor contrôlé en flux:

$$i(t) = W(\phi(t)) \cdot v(t) \quad (4)$$

avec

$$W(\phi) = \frac{dq(\phi)}{d\phi} \quad (5)$$

D'une manière simplifiée, pour bien comprendre le fonctionnement d'un memristor, nous pouvons faire l'analogie avec un tuyau qui se dilate ou se contracte lorsqu'une certaine quantité d'eau (courant) le traverse figure 1.14. Le diamètre du tuyau (conductance) augmente quand l'eau le traverse dans un sens, permettant ainsi à l'eau de le traverser plus rapidement, et diminue quand l'eau le traverse dans le sens inverse. Si la pression de l'eau diminue ou s'arrête (coupure de l'alimentation), le tuyau conserve son dernier diamètre (mémorisation).

A memristor never forgets

©NewScientist

The "resistor with memory" that Leon Chua described behaves like a pipe whose diameter varies according to the amount and direction of the current passing through it

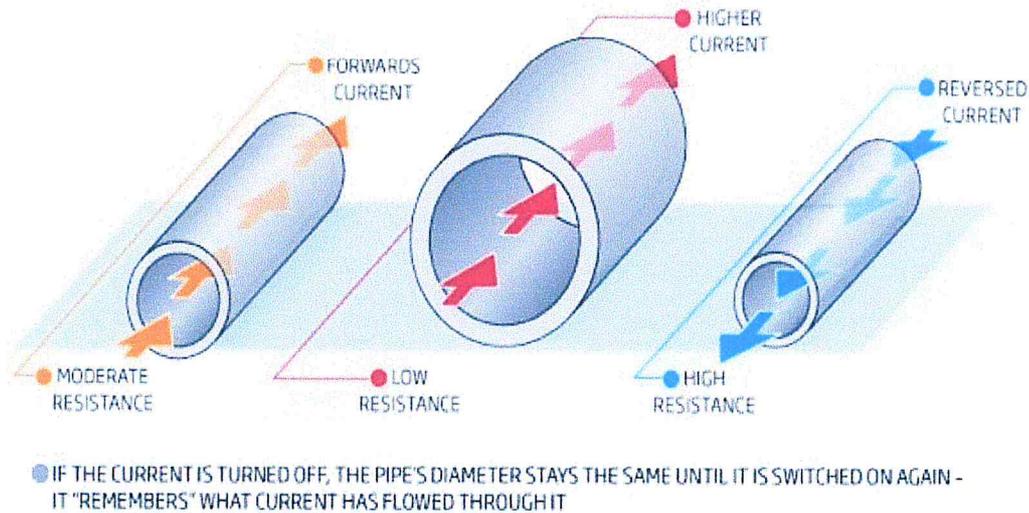


Figure 1. 14: Analogie de comportement du memristor [65].

1.6. POURQUOI UN MEMRISTOR SERAIT CONSIDERE COMME UN QUATRIEME ELEMENT FONDAMENTAL ?

Chua introduit dans un article de 1976 [64] une classe de systèmes dynamiques appelés systèmes memristifs définis par :

$$\dot{x} = f'(x, u, t) \text{ et } y = g(x, u, t)u \quad (6)$$

Où u et y sont les entrées et sorties du système et x l'état interne du système. Il est supposé que l'équation (6) a une solution unique pour tout état initial $x_0 \in \mathbb{R}^n$

A partir de cette équation, Léon Chua déduit une structure caractéristique spéciale permettant de distinguer un système memristif d'un système dynamique quelconque. En effet, nous pouvons noter que la sortie y est toujours égale à 0 si l'entrée u est égale à 0. Cette propriété appelée passage par zéro (*zero crossing*) ou même boucle d'hystérésis pincée (*pinched hysteresis loop*) est alors définie comme l'empreinte des systèmes memristifs. Biolek *et al.* ajouteront que cette «*pinched hysteresis loop*» doit être «*self crossing*», c'est-à-dire que les deux parties de la courbe doivent se croiser au point de coordonnées (0, 0) comme montré sur la figure 1.15 [6, 66]

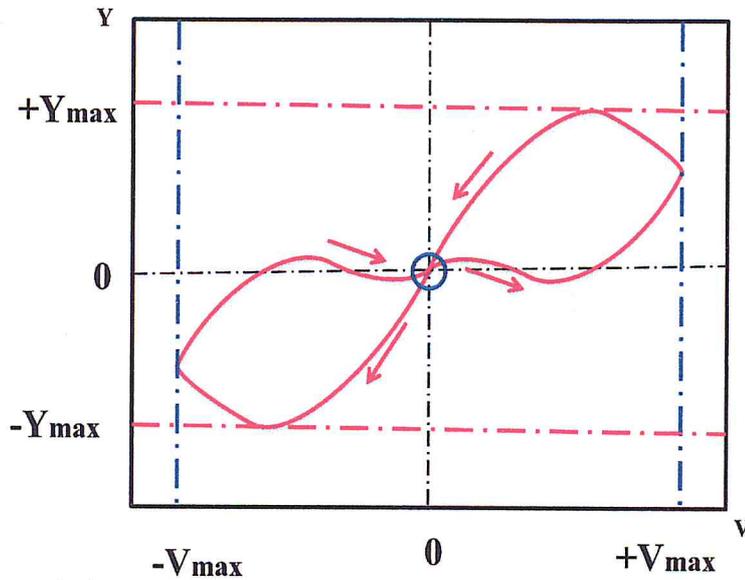


Figure 1. 15: Exemple d' une pinched hysteresis (loop self crossing).

C'est pour cette raison que le memristor représente une fonction de base indépendante dans la modélisation des circuits passifs non-linéaires. De ce fait, il a donc un statut similaire à la résistance non linéaire, le condensateur et l'inductance. La figure qui suit confirme cet argument.

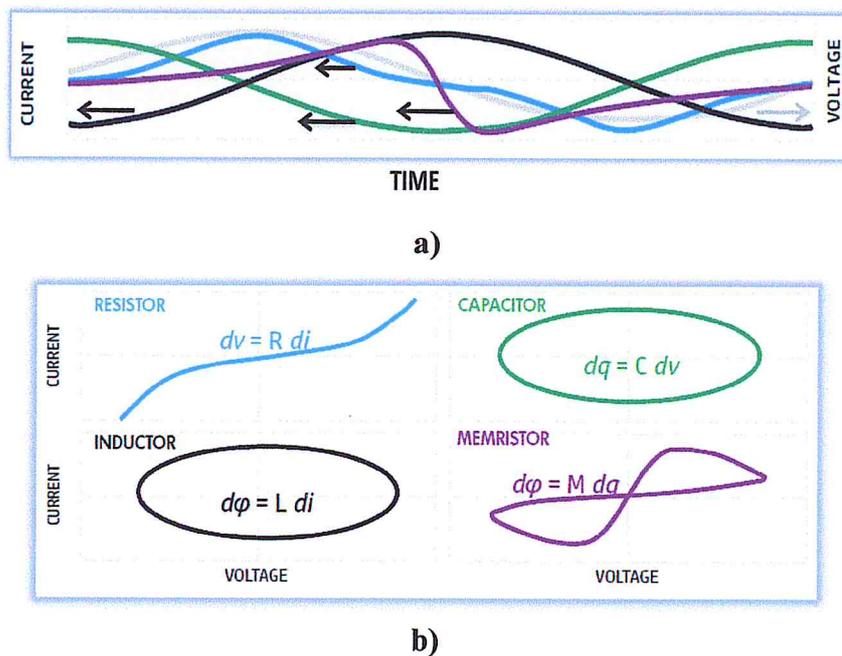


Figure 1. 16: la caractéristique du memristor.

La figure 1.16.a ci-dessus montre le cas où une tension sinusoïdale (en gris) est appliquée en fonction du temps ainsi que dans le cas d'une résistance (couleur bleu), d'une

capacité (en rouge), d'une inductance (en vert) et finalement d'un memristor (en violet). La figure 1.16.b du bas montre la caractéristique courant-tension pour les quatre composants ainsi que la caractéristique en boucle d'hystérésis pincée d'un memristor en bas à droite. Il est évident que la caractéristique du memristor ne peut pas être construite en combinant les autres dispositifs. C'est pour ce là, la caractéristique du memristor est unique, le quatrième élément de base a vue le jour [44].

1.7 CONCLUSION

A la lumière de ce premier chapitre, nous avons évoqué l'état de l'art sur l'évolution de la microélectronique ainsi la miniaturisation des dispositifs qui va bientôt rencontrer ça fin avec les limitations physiques et économiques ainsi les scientifique prévoit dès maintenant la limite de la fameuse loi de Moore. Nous avons survolé aussi le domaine du stockage de données en évoquant les différents types de mémoires existants avec les limitations technologiques envisagées, enfin on introduit les dispositifs memristifs qui représentent une mémoire à changement de phase, la solution d'échange de la technologies des transistors qui font partie des solutions les plus prometteuses pour des mémoire plus performantes dans le futur proche.

CHAPITRE 2
DISPOSITIFS MEMRISTIFS ET
MATERIAUX A TRANSITION DE
PHASE.

CHAPITRE 2 : DISPOSITIFS MEMRISTIFS ET MATERIAUX A TRANSITION DE PHASE.

2.1. INTRODUCTION

Pour surmonter le défi des limites physiques de la miniaturisation électronique, les scientifiques explorent de nombreuses voies technologiques nouvelles. Parmi celles-ci, le memristor, une nano-résistance à effet mémoire, semble promis à un bel avenir.

Différentes technologies ont été proposées pour réaliser des memristors. La plupart sont basées sur des phénomènes dits de commutation résistive ou «*resistive switching*» où les variations de résistance sont induites par des changements dus à la structure du matériau lui-même (changement de phase, électro-migration, etc...).

Les chercheurs du laboratoire HP et de l'université de Californie à Santa Barbara dévoilent des progrès considérables dans la compréhension de ce qu'ils qualifient de maillon élémentaire manquant de la chaîne électronique. Un composant qui pourrait ainsi révolutionner l'informatique et remplacer rapidement les mémoires flash NAND et DRAM, grâce à son fonctionnement similaire à celui du cerveau humain. La base de ces recherches s'articule autour des *memristors*, des composants électriques depuis longtemps hypothétiques, qui commencent à dévoiler les mécanismes physico-chimiques de leur fonctionnement.

Le *memristor* possède la capacité de résister au passage du courant et de garder en mémoire la quantité précise des charges électriques qui le traversent. Un fonctionnement similaire à celui des synapses du cerveau humain, médiateurs de la perception, la pensée et la mémoire. Bien qu'ils aient été créés en laboratoire en 2008 après 30 ans de tâtonnement, le fonctionnement des memristors n'était pas entièrement bien compris jusque-là. L'émergence de nouveaux matériaux (comme le dioxyde de vanadium, etc...) en nanoélectronique est fortement liée au développement des procédés de réalisation ainsi qu'à celui de techniques de caractérisations avancées qui permettent la compréhension des mécanismes physiques et physico-chimiques mis en jeu. Il est donc important de mener un travail en amont sur le contrôle à l'échelle nanométrique de la croissance de ces oxydes, ainsi que sur les caractérisations structurales et électriques fines des hétérostructures substrat/couche/électrode.

L'intégration sur semiconducteur ou métal apporte également son lot de difficultés : bilan thermique, gravure et intégrité du matériau après passage du procédé complet, choix des électrodes, comportement électrique en conditions réelles, fiabilité à long terme, etc... Il est

également important de coupler la recherche expérimentale à une approche modélisation/simulation afin de guider l'expérimentateur dans ses choix (thermodynamique, structures électroniques aux interfaces, etc...) et de comprendre les propriétés obtenues à des échelles où les phénomènes quantiques prennent le pas.

2.2. MEMRISTOR : MODELE PHYSIQUE PRELIMINAIRE DE HP

Alors que l'invention du concept du memristor remonte à 1971, un modèle physique se comportant comme un memristor n'a été proposé qu'assez récemment par l'équipe de Stanley Williams du laboratoire HP (Hewlett-Packard) avec un dispositif basé sur du TiO_2 [62] qui démontre l'existence d'un dispositif réel correspondant aux caractéristiques d'un memristor. Cette publication a suscité énormément d'intérêt dans le domaine, avec pas loin de 1000 citations depuis 2008, même si le modèle physique qui a été proposé possède une plage de validité restreinte et ne se généralise pas à d'autres technologies dont les mécanismes de commutation sont différents et plus complexes. La compréhension physique du memristor TiO_2 a d'ailleurs largement évolué dans les travaux qui ont suivi [67, 68].

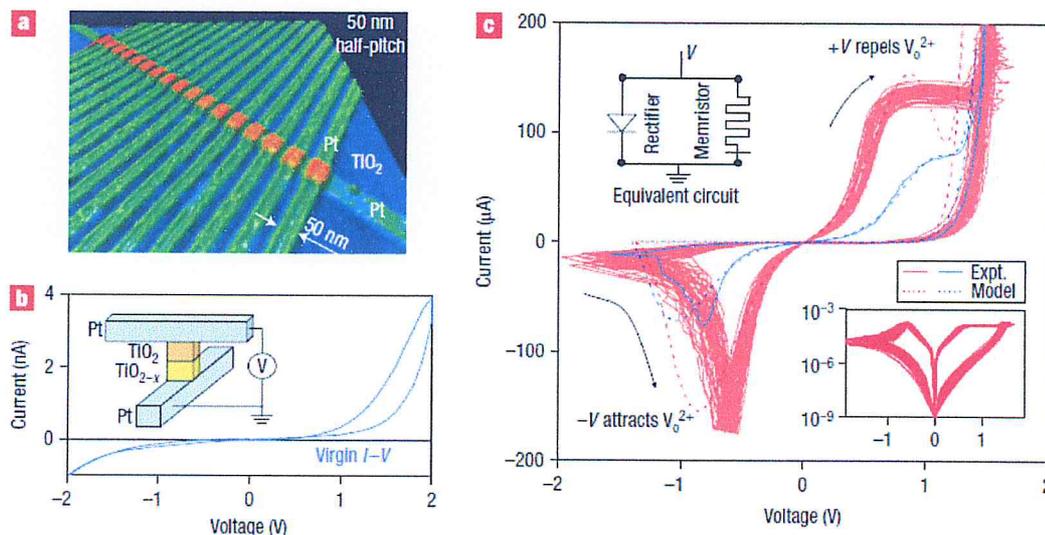


Figure 2. 1: Dispositifs à base de TiO_2 nanométrique dans les structures métal-isolant-métal (MIM), Hewlett-Packard Laboratories, Palo Alto, California [70].

Néanmoins, toutes les technologies de mémoire résistive sont modélisables par un modèle memristif de base [59]. Ces technologies sont basées sur une structure métal-isolant-métal (MIM) figure 2.1, dans laquelle un filament ou pont conducteur peut être créé ou détruit dans la couche isolante. Ces recherches ne sont pas nouvelles puisque les premières caractérisations de telles structures datent des années 1950 [69]. Mais leur caractère memristif

n'avait pas été identifié à l'époque et leur utilisation potentielle comme mémoire semblait assez éloignée [23].

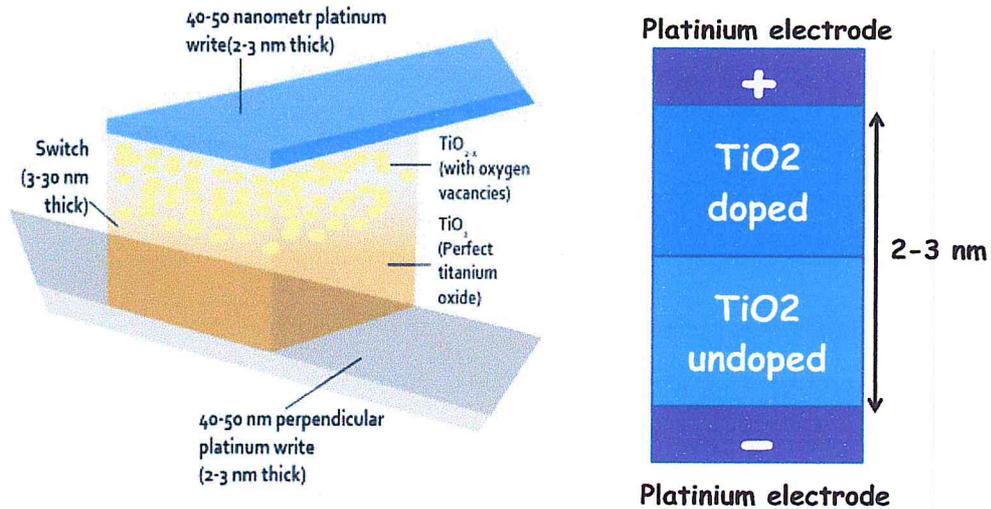


Figure 2. 2: La structure du memristor HP labs [71].

Un memristor fabriqué en insérant une couche de TiO2 entre deux couches de platine (Pt) figure 2.2 [62]. Dans cet article, un modèle physique pour le memristor est présenté.

Celui-ci est subdivisé en deux zones distinctes, une dopée et une non-dopée comme illustré dans la figure 2.3. Lorsqu'elles occupent la longueur totale du dispositif, correspondent aux deux résistances extrêmes R_{OFF} et R_{ON} d'un memristor. La variation de la taille de la zone dopée w fait évoluer la résistance totale du dispositif en pondérant l'importance de chacune des deux zones Figure 2.3. Les équations suivantes sont déduites de ces hypothèses :

$$M(q) = R_{OFF} \left(1 - \frac{\mu_V R_{ON}}{D^2} q(t) \right) \quad 2.1$$

$$w(t) = \mu_V \frac{R_{ON}}{D} q(t) \quad 2.2$$

Avec w la longueur de la zone dopée, D la longueur totale du dispositif entre les deux contacts métalliques et μ_V la mobilité moyenne des ions dans la couche active.

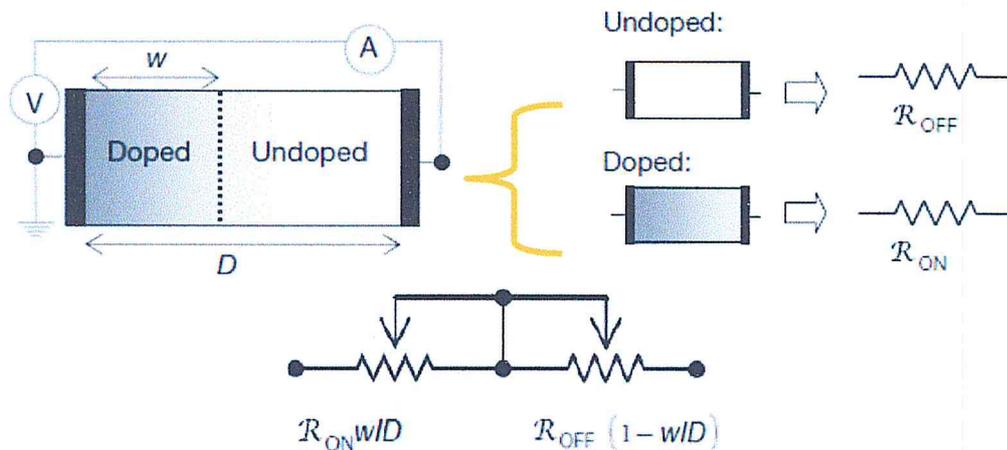


Figure 2. 3: Modèle physique d'un memristor obtenu en faisant varier la longueur d'une zone dopée dans un dispositif de type dopé/non-dopé. Faire varier la longueur de la zone dopée w revient à pondérer l'importance des résistances R_{OFF} et R_{ON} [6 62].

Le composant de HP est un memristor nano-ionique, où l'effet memristif non-linéaire est directement lié au déplacement des ions dans la mince couche semiconductrice figure 2.4. Lorsque ce déplacement arrive à saturation, la frontière entre les zones de dopage différent ne bouge plus, et le composant entre en phase d'hystérésis. Cette phase est caractéristique du memristor, et apparaît clairement sur les diagrammes I-V sous forme d'une boucle en nœud de papillon [72].

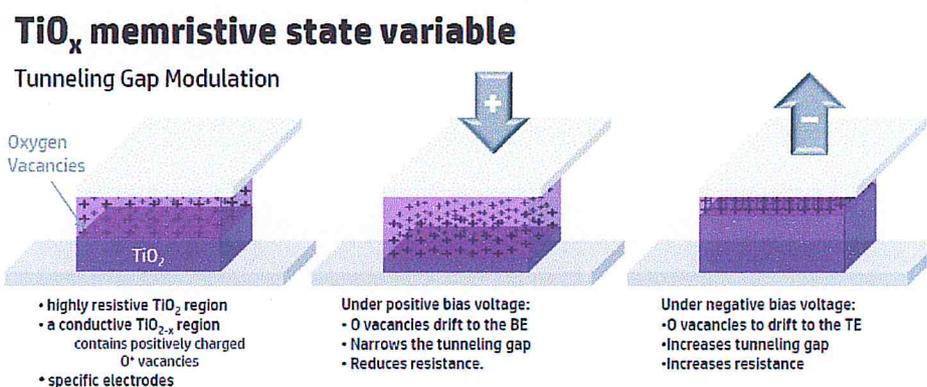


Figure 2. 4:Principe de fonctionnement du Memristor Image design: Bryan Christie [73].

2.3. CARACTERISTIQUE GENERALES D'UN MEMRISTOR

2.3.1. Caractéristiques statiques

La caractéristique statique, ou quasi-statique, est obtenue avec un balayage lent de la tension appliquée aux bornes du dispositif entre les valeurs minimales et maximales admissibles. Sur les dispositifs qui ont un effet mémoire, donc de type memristif, celle-ci fait apparaître le cycle d'hystérésis quasi-statique constitué des caractéristiques ON, ou «Low

Resistance State» (LRS) (résistance minimale R_{on}) et OFF, ou «High Resistance State» (HRS) (résistance maximale R_{off}). Ces caractéristiques sont généralement linéaires autour de 0, ce qui signifie que la plupart des dispositifs non volatiles se comportent comme une simple résistance sous un faible champ électrique. Le passage de OFF à ON est communément appelé le SET tandis que le passage de ON à OFF est le RESET.

On distingue de manière générale deux types de caractéristiques statiques, selon que les passages de R_{off} à R_{on} et de R_{on} à R_{off} se font dans le même quadrant dans le plan I(V) (unipolaire) ou non (bipolaire), comme illustré figure 2.5 [74]. Le type de caractéristique dépend du mécanisme de commutation dans la structure MIM et diffère selon les matériaux utilisés. La mémoire à changement de phase ou PCM (*Phase- Change Memory*) est unipolaire et la RAM à pont conducteur ou CBRAM (*Conductive-Bridging*) est bipolaire, comme une majorité des dispositifs de type mémoire résistive ou RRAM (*Resistive RAM*) [75].

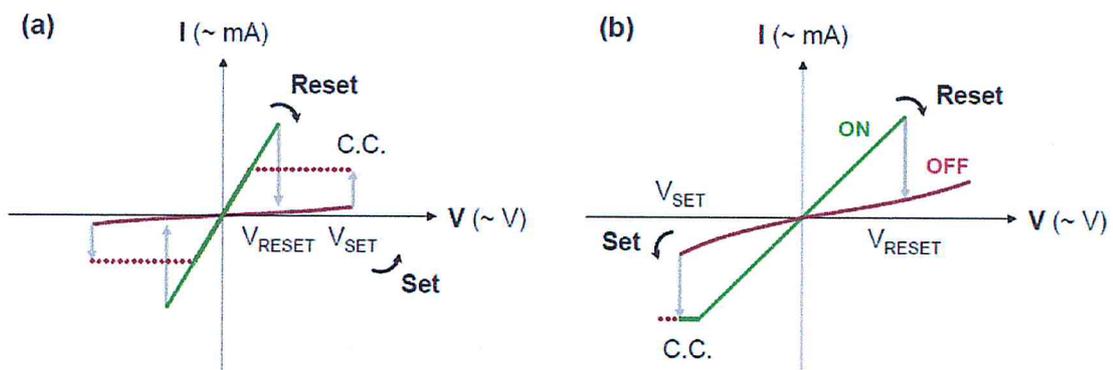


Figure 2. 5: Classification des caractéristiques statiques des dispositifs de type MIM. (a) Commutation unipolaire : les tensions de SET et de RESET sont toutes les deux du même signe. (b) Commutation bipolaire : le SET a lieu dans la polarité opposée au RESET. Il peut être nécessaire d'imposer une limitation en courant («*current compliance*») lors du SET pour éviter un claquage du dispositif.

2.3.2. Caractéristiques dynamiques

Dans le cadre d'une utilisation mémoire (synaptique ou numérique), les dispositifs memristifs ne sont pas utilisés en régime continu, mais en régime impulsionnel : la lecture et la modification de l'état se font par des impulsions de tension. Plusieurs caractéristiques sont recherchées afin d'obtenir un bon élément mémoire [75].

Multi-niveaux:

Le stockage de plusieurs bits par élément mémoire est essentiel pour gagner en densité d'intégration et fait l'objet d'un effort de recherche conséquent [23]. Plutôt que de stocker un seul bit dans une cellule de la mémoire, dans une mémoire à plusieurs niveaux, il est possible

de programmer un certain nombre de bits stockés dans une seule cellule. La mémoire multi-niveaux augmente la communication entre le processeur et la mémoire, et permet de réduire le nombre de cellules de mémoire [75]. Les dispositifs proposés par les chercheurs fonctionnent sur un principe de la mémoire résistive. Cette mémoire fonctionne, sur le principe de la résistance électrique de l'appareil. Par exemple une mémoire à deux niveaux aurait deux niveaux différents bien définis de résistance, par exemple un état de faible résistance et un état de plus grande résistance. Ainsi, lorsque vous mesurez sa résistance électrique vous pouvez établir l'état de la mémoire. Il est possible de programmer le nombre de niveaux de résistance et donc une capacité de mémoire multi-niveaux. Ainsi, l'ordinateur n'a pas besoin d'accéder à autant de cellules de mémoire pour obtenir l'information, ce qui améliore la performance.

Cumulativité :

Par cumulativité, nous entendons la possibilité de modifier la résistance du dispositif, dans un sens ou dans l'autre, relativement à son état précédent sans devoir le lire au préalable. Cette caractéristique, absente des mémoires classiques, est d'un immense intérêt. [76, 77].

Stochasticité :

Il s'agit ici de la probabilité qu'a le dispositif de commuter d'un état à l'autre selon les conditions de programmation utilisées. Un dispositif au comportement stochastique serait catastrophique dans une mémoire numérique, dans laquelle la probabilité de commuter doit être de 1 en toutes circonstances [78].

2.4. ORIGINES ET MECANISMES DE LA COMMUTATION RESISTIVE DES MATERIAUX MEMRISTIFS

2.4.1. Principaux mécanismes de la commutation résistive

De nos jours, les mécanismes physiques permettant l'effet de mémoire résistive soulèvent beaucoup de questions. La plupart des documents de la littérature avancent des hypothèses sur le mécanisme sans apporter beaucoup de preuves pour les étayer. En effet, il est souvent difficile d'en obtenir en raison de la taille nanométrique [79] de ces dispositifs mais aussi à cause du grand nombre de mécanismes possibles qui sont, pour certains, difficilement différenciables et qui peuvent coexister au sein d'un même dispositif.

Comme nous le voyons sur la figure 2.6, ces mécanismes peuvent être classés en trois catégories séparant les phénomènes physiques dominants : l'effet thermique, l'effet électronique et l'effet électrochimique (redox).

Chacune de ces trois classes est ensuite séparée en sous-classes [60, 73]:

- Celles du changement de phase (amorphe \Leftrightarrow cristallin) et de l'effet fusible pour l'effet thermique
- Celles de l'injection et du piégeage de charges ou d'un changement conformationnel ou d'isomérisation pour l'effet électronique.
- Celles de la migration cationique et anionique pour les effets redox des réactions d'oxydoréduction (thermochimiques).

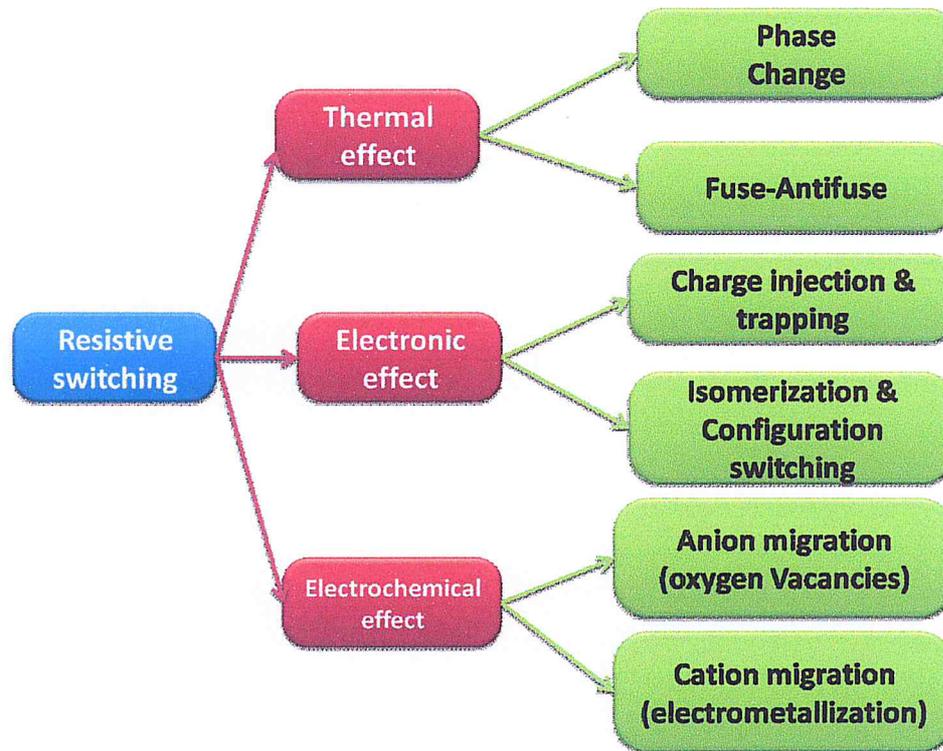


Figure 2. 6: Classement des principaux mécanismes décrits dans la littérature pour les memristors.
Figure issue [6, 80].

2.4.2. Memristor a base de différent type de matériaux

Depuis plusieurs années, l'exploration de différents matériaux ont été reportées dans la littérature (ex. TiOx Ag/Si, HfOx, TaOx). Selon l'application ciblée, le memristor peut être conçu pour avoir des caractéristiques de commutation très variées. En effet, lorsqu'il est utilisé dans des mémoires vives résistive ou RRAM (*Resistive Random access memory*), c'est le rapport HRS/LRS [81]: (*high resistance state/low resistance state*) qui devra être très grand ainsi qu'une commutation très raide entre l'état haut et l'état bas. Tandis que dans le calcul analogique ou neuromorphique, c'est plutôt la valeur des résistances des états intermédiaire du memristor qui devra être augmentée avec efficacité [81].

En dépit de la grande variété des matériaux utilisés et des mécanismes physico-chimique, les propriétés des dispositifs memristifs existants le différencie totalement des

dispositifs CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*). En premier lieu, une limitation qui est d'ordre plutôt physique. Il est impossible de continuer toujours la course de l'intégration massive vers l'infiniment petit (~10nm ou même plus petit). Intégration qui permet d'avoir des densités de stockage toujours plus grand et des calculateurs toujours plus puissant et plus dense.

- Deuxièmement, les memristors sont des candidats très prometteurs non seulement pour les mémoires non-volatiles du futur mais aussi pour d'autre systèmes de calcul analogique/digital avec des consommations presque nulles lorsque les processeurs sont situation d'attente.
- Finalement mais pas des moindres, l'étonnant comportement dynamique non-linéaire des memristors ressemblant fortement aux comportements du cerveau humain permettrait sûrement d'arriver vers des systèmes de calcul neuromorphique à ultra-haute densité beaucoup plus économe en énergie que les systèmes CMOS.

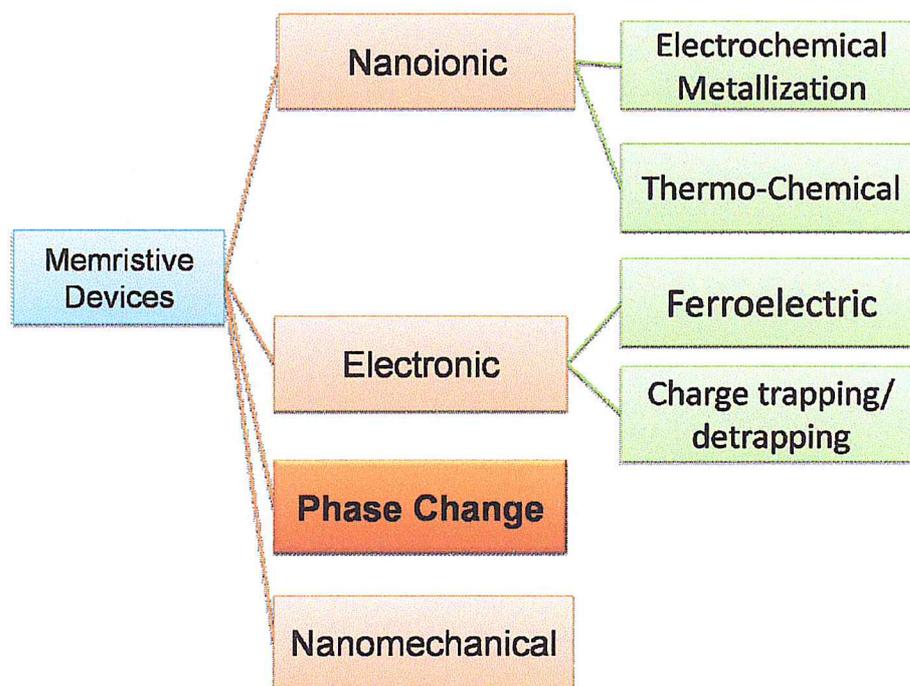


Figure 2. 7: Classification des dispositifs memristive selon le mécanisme de travail [73]

La découverte du memristor à l'échelle nanométrique a inspiré les chercheurs pour lancer des activités de recherche importantes et passionnantes afin d'explorer différents matériaux memristifs, ainsi étudier et comprendre les mécanismes de commutation dédiés pour diverses applications. Les memristors peuvent être vaguement classés comme des dispositifs chimiques et physiques figure 2.7.

Les memristors chimiques reposent sur des réactions chimiques à l'intérieur du dispositif (par exemple rédox) pour basculer entre les états de résistance alors que les memristors physiques présentent des changements physiques.

Les recherches actuelles sur les memristors chimiques ont bien étudié au-delà du TiO_2 et la liste des matériaux a été élargi pour contenir les oxydes isolants (par exemple, MgO , TiO_x , HfO_x , NbO_x , etc.) et non-oxyde isolants (par exemple, AlN , ZnTe , ZnSe , etc.) .

Le mécanisme de commutation est interpréter par une théorie largement acceptée celle de la formation d'un canal conducteur à l'échelle nanométrique par un champ électrique ou un chauffage par effet Joule qui modifie la résistance entre les deux électrodes. L'effet memristor peut être observé par la modulation de la dimension physique du canal.

A noter que le comportement de commutation proprement dit est déterminé non seulement par le matériau de commutation lui-même, mais aussi il dépend des interactions entre le matériau de commutation et les électrodes. Les memristors en fonction des changements physiques comprennent les jonctions tunnel magnétiques, commutations ferroresistives, commutation à changement de phase, etc.

Parmi ces commutations les plus étudiier ce sont ceux qui présentent une jonction tunnel magnétiques et à changement de phase. Dans les jonctions tunnel magnétiques, deux ferromagnétiques sont séparées par un isolant. Selon les orientations magnétiques, le courant d'effet tunnel à travers l'isolant peut être différent; par conséquent, les états de résistance distincts sont réalisés Concernant les commutations à base de changement de phase, le mécanisme peut être expliqué comme suit : Ces dispositifs modifient leurs résistances en modifiant la morphologie du matériau (par exemple, généralement en verre de chalcogénure) entre amorphe et cristallin.

Au fil des années, les comportements des memristors ont évolué de façon significative en fonction des différentes applications. L'évolution des memristors peut être observée dans les aspects suivants: Le rapport ON / OFF, l'endurance, la rétention et la non-linéarité de la caractéristique I-V. Le ratio ON / OFF est le rapport entre l'état de résistance élevée (HRS) et l'état de faible résistance (LRS) du composant. Ce ratio dicte la marge de détection lorsque les memristors sont utilisés dans des applications comme les mémoires où l'information sous forme binaire se manifeste par les valeurs du rapport HRS / LRS. Plus le rapport est élevé, plus il est facile de faire la distinction entre «0» et «1», autrement dit une faible erreur l'information est stocké. En plus du rapport ON/OFF qui doit être grand, il est également souhaitable que les valeurs absolues du HRS et du LRS doivent être élevés pour réduire la

puissance statique et limiter ainsi la consommation énergétique pendant les opérations d'écriture/lecture.

En fonction du matériau de commutation, le type de l'électrode et les différents stimuli, le mécanisme physique de la commutation résistive est expliquée par différents modèles [73].

2.5.MATERIAUX A TRANSITION DE PHASE ISOLANT-METAL

Plusieurs oxydes de métaux de transition et notamment la famille des oxydes de vanadium présentent une transition de phase isolant-métal (MIT). Chaque matériau est caractérisé par une température de transition qui lui est propre. Comme le montre la figure 2.8, les températures de transition de ces oxydes varient de 70 K pour V_8O_{15} à 1081 K pour NbO_2 . Ces matériaux sont dits à résistivité accordable et peuvent être utilisés dans le domaine de la microélectronique. A titre d'exemple et afin de réaliser des systèmes reconfigurables comme des limiteurs de puissance, ils sont utilisés dans des filtres accordables [82].

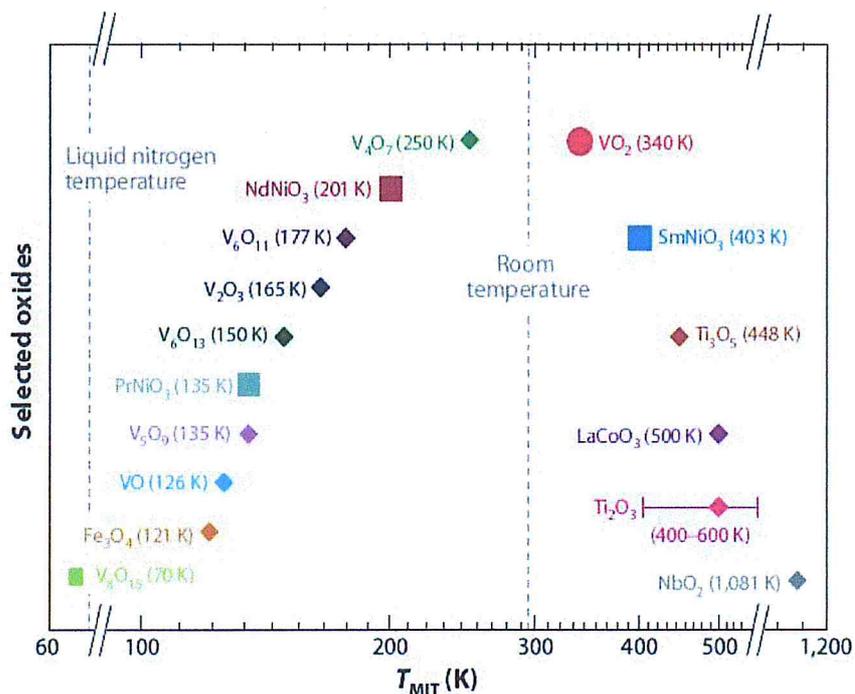


Figure 2. 8: Les différents oxydes métalliques présentant une transition isolant-métal classés en fonction de leur température de transition [83].

Tableau 2. 1 : Températures de transition de quelques oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal [82].

Oxyde	Température de transition (K)
V_3O_5	430
VO_2	341
V_4O_7	250
V_6O_{11}	177
V_2O_3	165
V_5O_9	135
VO	126
V_8O_{15}	70

Plusieurs oxydes de vanadium présentent une transition isolant-métal tableau 2.1, d'où l'intérêt d'étudier ces oxydes et en particulier deux d'entre eux à savoir le dioxyde de vanadium VO_2 qui présente une transition isolant-métal à la température la plus proche de l'ambiante (341 K) et le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 qui présente une transition isolant métal à une température beaucoup plus faible (160 K) mais avec une dynamique spectaculaire de sept ordres de grandeur comme illustré dans la figure 2.9 [82,83].

Nous nous intéressons plus particulièrement à la transition de phase isolant métal du dioxyde de vanadium.

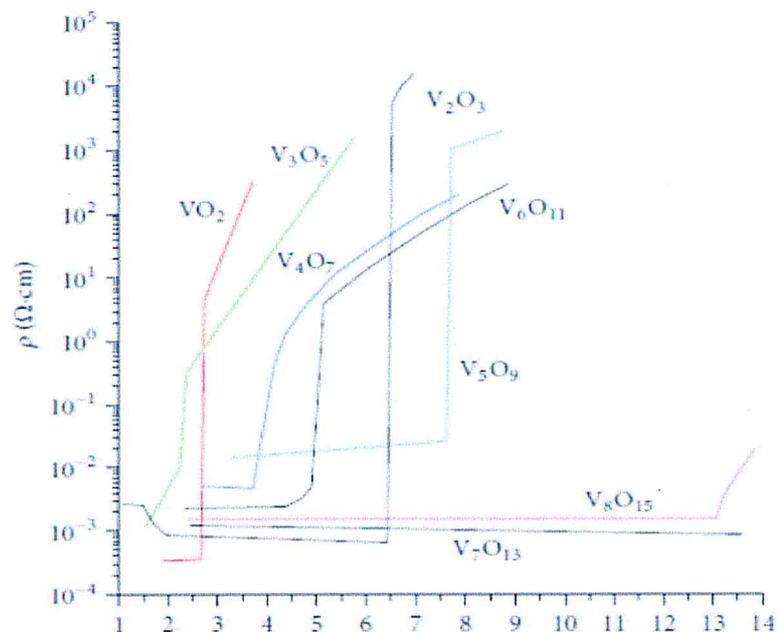


Figure 2. 9: Quelques oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal [82, 84].

2.6. DIOXYDE DE VANADIUM ET SA TRANSITION ISOLANT-MÉTAL

Parmi les matériaux à transition de phase isolant-métal, le dioxyde de vanadium est l'un des plus étudiés dans la littérature. Il a été découvert il y a plus de 50 ans par F. J. Morin 1957. Celui-ci a mis en évidence que le dioxyde de vanadium présente une transition de phase réversible isolant-métal à 68°C (341 K) [85]. C'est donc une température voisine de l'ambiante, contrairement aux autres oxydes métalliques de la même famille [82].

L'intérêt de la transition MIT du VO₂ réside également dans les différentes variations de propriétés du matériau qu'elle provoque et dans la diversité des stimuli externes qui la déclenchent, permettant ainsi son utilisation dans une vaste gamme d'applications [83].

2.6.1. Les effets de la transition isolant-métal du VO₂

La transition MIT qui se produit dans le dioxyde de vanadium engendre d'importantes variations dans les propriétés du VO₂ et, notamment, lorsque celui-ci se présente sous la forme de couches minces. On observe, par exemple, des variations au niveau des propriétés électriques, électromagnétiques, optiques et mécaniques du matériau [83].

2.6.1.1. Caractéristiques de la transition isolant-métal (MIT) du VO₂

La transition réversible MIT des couches minces de VO₂ est une transition ultra-rapide (< ps) accompagnée par une modification abrupte et drastique de ses propriétés électriques et optiques. Elle peut être déclenchée thermiquement [85, 86], électriquement [87, 88], optiquement ou même sous l'effet de pressions ou de contraintes externes. A température ambiante, le VO₂ se comporte comme un isolant avec une structure cristalline monoclinique (M1) mais au-dessus de 68°C (température de transition), le matériau se transforme brutalement et acquiert le comportement d'un métal avec une structure tétragonale (ou quadratique) rutil [83].

Comme on le constate sur la figure 2.10, les effets de la transition s'observent, tout d'abord, au niveau de la résistivité en régime de courant continu ou DC des films minces de dioxyde de vanadium. En dessous de 68°C, le matériau étant à l'état isolant, il présente une résistivité très importante alors qu'à l'état métallique au-dessus de 68°C, il se caractérise par une résistivité faible. Ainsi, lors de la transition MIT, on observe une importante variation de

la résistivité DC du VO₂ avec un rapport de résistivité entre les deux états pouvant atteindre 5 ordres de grandeur [83].

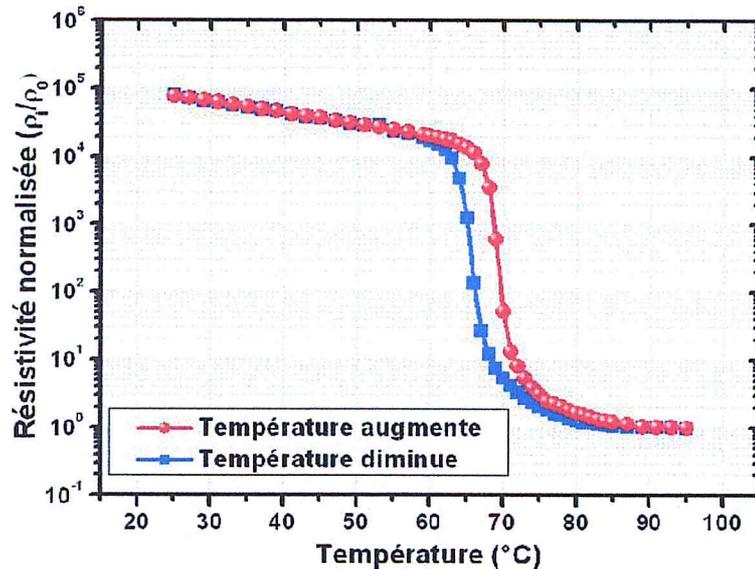


Figure 2. 10: Effet de la transition **isolant-métal**(MIT) sur la résistivité normalisée (résistivité à T/résistivité à Tmax) d'un film de VO₂ de 100 nm d'épaisseur.

2.6.1.2. Déclenchement de la transition MIT du dioxyde de vanadium

L'intérêt de la transition MIT des couches de dioxyde de vanadium réside également dans la diversité des stimuli permettant de la déclencher figure 2.11. Mise à part la température, la transition du VO₂ peut être déclenchée de façon électrique (tension, courant) [89], optique (absorption de photons) et même mécanique, sous l'effet d'une pression ou d'un stress ce qui peut avoir différents avantages, par exemple, dans des applications de capteur (ex. température, pression, etc...) [83].

En fonction de l'application souhaitée et des moyens disponibles, il peut être plus intéressant d'utiliser un stimulus plutôt qu'un autre pour déclencher la transition MIT dans le VO₂. Pour de simples tests, pour la caractérisation des couches minces, on peut opter pour l'activation thermique qui nécessite juste un élément chauffant (de type Peltier) et un contrôleur de température alors que pour l'intégration des films dans le composant final, il est plus facile d'utiliser un stimulus électrique (injection de porteurs) pour lequel il suffit de relier un motif de dioxyde de vanadium à une alimentation électrique via des électrodes de contrôle et d'actionnement. Ensuite, l'activation peut être choisie en fonction de la vitesse à laquelle se produit la transition MIT [83].

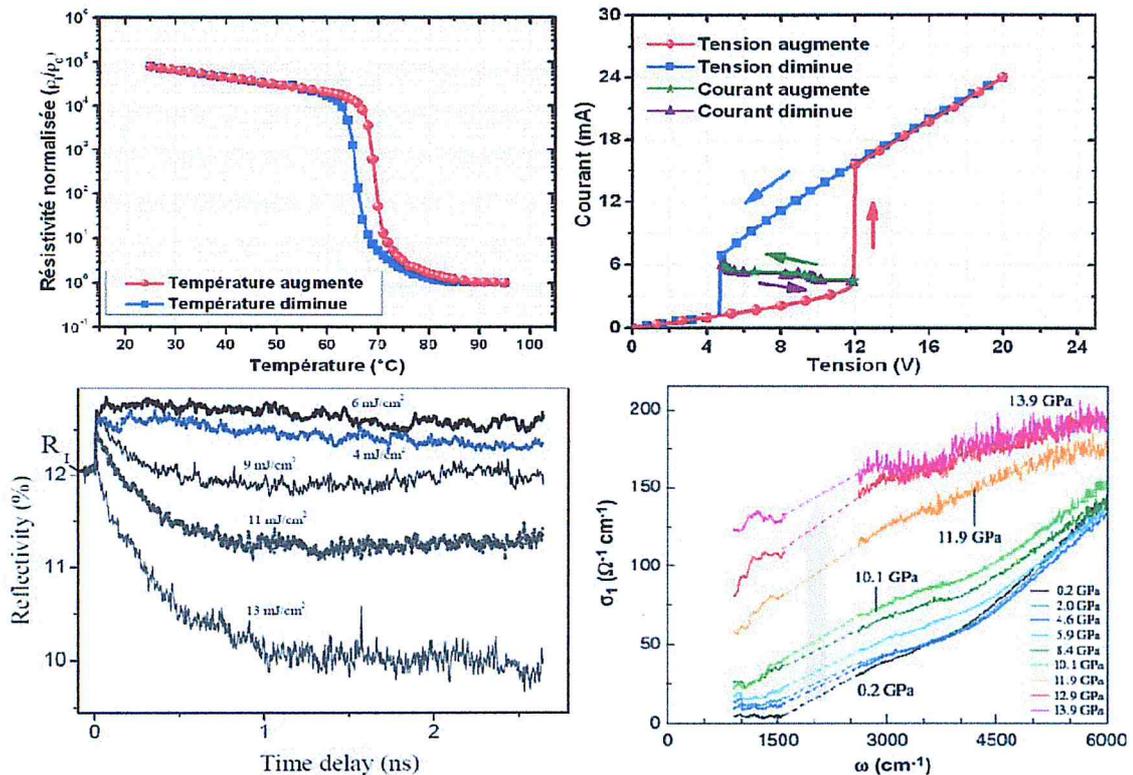


Figure 2. 11: Illustration des différents modes de déclenchement de la transition MIT du VO₂ : (a) activation thermique, (b) activation électrique (injection de porteurs sur un dispositif à deux électrodes), (c) optique (variations ultra-rapides de la réflectivité d'un film de VO₂ lors de l'injection de photons) et (d) mécanique (variations de la conductivité optique d'une couche de VO₂ soumise à différents niveaux de pression) [83, 90]

On peut également rajouter que, pour chacun de ces stimuli, y compris la température, les conditions dans lesquelles se déclenche la transition (vitesse, valeur du seuil) dépendent de nombreux paramètres à prendre en compte aussi bien dans la phase de conception du dispositif intégrant le matériau que dans la phase d'utilisation. Par exemple, lors de la phase de conception, le choix du substrat, l'utilisation de dopants métalliques (Au, W..) a un impact net sur la température réelle de transition du matériau [83].

2.6.1.3. Origine de la transition MIT dans le dioxyde de vanadium

Il existe différentes théories permettant d'expliquer les transitions MIT qui se produisent dans différents matériaux, dont certaines mettent en jeu des mécanismes purement électroniques alors que d'autres reposent sur des effets plus complexes. Si pour certains matériaux, le mécanisme à l'origine de cette transition est, aujourd'hui, clairement identifié y

compris pour certains oxydes de vanadium, en revanche, dans le cas du dioxyde de vanadium, ce mécanisme est encore l'objet de nombreuses recherches plus ou moins concordantes [83].

2.6.1.3.1. Mécanismes des transitions MIT

La première théorie visant la transition MIT est celle des transitions de Mott, ou plus précisément de Mott-Hubbard, qui reposent sur des interactions purement électroniques [91]. Ces transitions se produisent, dans certains matériaux appelés isolants de Mott, au moment où la densité de charge devient supérieure à une valeur critique. Dans ce cas, les interactions entre les électrons dues à la répulsion coulombienne deviennent plus importantes que les interactions formant les paires trou-électron ce qui provoque une délocalisation des électrons et un phénomène de "métallisation" (comportement semblable à un métal). La densité de charge au-dessus de laquelle le matériau se "métallise" est appelée densité de charge critique n_c et se définit à l'aide du critère de Mott [83] :

$$n_c^{1/3} a_h = 0.2 \quad 2.3$$

Avec a_h : le rayon de l'atome métallique, plus connu sous le nom de rayon de Bohr.

Au niveau macroscopique, cette transition de Mott se traduit par une variation significative de la résistivité du matériau. Des transitions MIT de type Mott-Hubbard ont, par exemple, été montrées dans le cas d'un autre oxyde de vanadium : le V_2O_3 [83].

Le deuxième mécanisme pouvant expliquer les transitions MIT est le mécanisme de Peierls [92] qui met en jeu des interactions entre électrons et phonons figure 2.12. Dans ce cas, la transition MIT, reliée à la variation de résistivité du matériau, est la conséquence d'un autre mécanisme. À température élevée, les matériaux répondant à ce mécanisme sont vus comme des structures dans lesquelles les atomes sont équidistants et où l'énergie thermique apportée permet aux électrons de passer d'atome en atome : le matériau possède les caractéristiques d'un métal. Lorsque la température décroît, la structure commence à se déformer (changement de structure cristalline ou de phase) et la distance entre les atomes varie. Ainsi, suivant l'endroit où il se trouve, un électron a besoin d'une énergie plus ou moins importante pour passer d'un atome à un autre. À ce stade, l'énergie thermique étant encore suffisante pour franchir n'importe quel gap d'énergie, le matériau reste métallique. Mais si la température diminue en dessous d'une valeur critique, l'énergie devient trop faible ce qui engendre une localisation des électrons et la formation d'un état isolant que l'on qualifie d'isolant de Peierls [83].

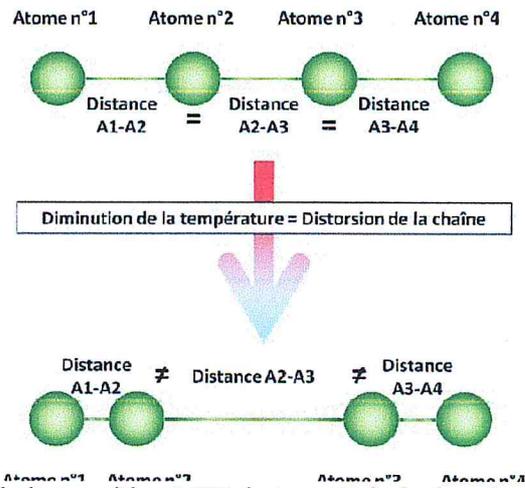


Figure 2. 12: Illustration de la transition MIT de type Peierls dans le cas d'une chaîne atomique linéaire simple.

Les matériaux fonctionnant sur ce type de mécanisme se reconnaissent assez facilement car en plus de la transition MIT, ils présentent une transition de phase cristalline [83].

Enfin, on peut trouver dans la littérature deux autres mécanismes permettant d'expliquer les transitions MIT : le mécanisme d'Anderson et celui des isolants de Bloch-Wilson. La transition d'Anderson s'applique aux matériaux qui présentent un fort dopage provoquant un désordre important dans la structure et par conséquent, une localisation des porteurs de charge. Au contraire, le mécanisme des isolants de Bloch-Wilson s'applique aux matériaux non dopés comme le diamant dans lequel la métallisation apparaît à la suite d'une contraction du volume qui provoque un chevauchement des bandes d'énergie [83].

2.6.1.3.2. Transition MIT du dioxyde de vanadium

Dans le dioxyde de vanadium, comme montré sur la figure 2.13, la transition MIT s'accompagne également par un changement au niveau de la maille cristalline du matériau. En dessous de 68°C, dans son état isolant, le VO₂ présente une structure de type monoclinique mais lorsque la température augmente et devient supérieure à 68°C, le matériau transite vers son état métallique et acquiert également une structure de type tétragonal rutile [83].

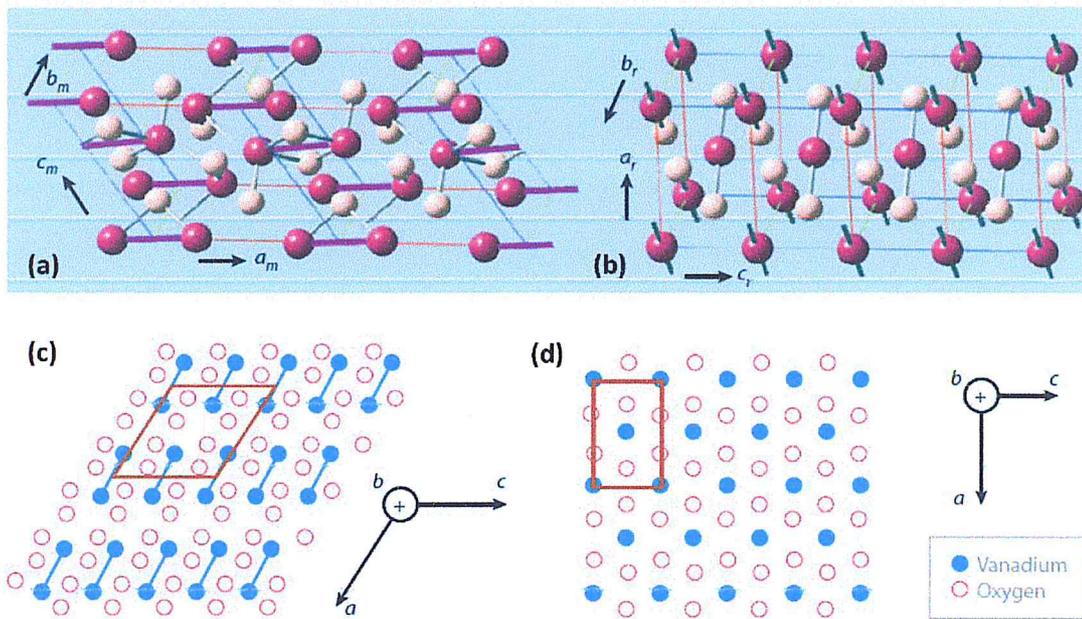


Figure 2. 13: Transition de phase lors de la MIT du VO_2 , d'une structure de type monoclinique en dessous de 68°C vers une structure de type tétragonale rutile au-dessus de 68°C , respectivement, en vue en 3D (a et b) et en coupe (c et d) [93].

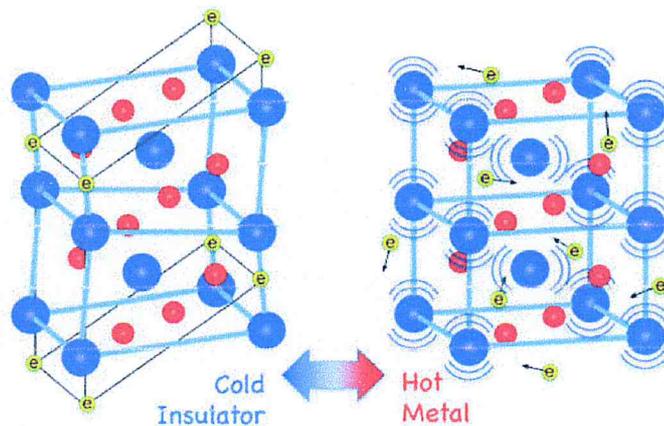


Figure 2. 14: Transition structurel [94].

La phase haute température ($T > T_{\text{Transition}}$) possède une structure de type rutile quadratique caractérisée par des chaînes d'octaèdres VO_6 joints par les sommets le long de l'axe c avec des distances égales entre les atomes vanadium ($d_{\text{V-V}} = 2.88 \text{ \AA}$). Le matériau est dans un état métallique figure 2.14 à droite.

A basse température ($T < T_{\text{Transition}}$) la création de paires d'atomes de vanadium permet une évolution structural vers une phase monoclinique où alterne liaisons V-V courtes ($2,65 \text{ \AA}$) et longues ($3,12 \text{ \AA}$). Ceci conduit à doubler le paramètre c et à ouvrir le gap du

niveau de Fermi dans la bande de conduction 3d du vanadium tableau 2.2. Le matériau se trouve ainsi dans un état semi-conducteur figure 2.14 à gauche [95].

Tableau 2. 2: Résumé des structures cristallines et des propriétés disponibles pour les phases du VO₂. Ces informations ont été tirées de la base de données Landolt-Börnstein de Springe [113].

Phase	%0	Système cristallin	Conditions	Param. de maille (Å et degrés)
VO ₂ (M)	66.6	Monocli.	T < 68°C	a=5.75 b=5.42 c=5.38 β= 122.6
VO ₂ (R)	66.6	Tétrag. rutile	T > 68°C	a=b=4.55 c= 2.88

Ainsi, les premières explications du mécanisme à l'origine de la transition MIT du dioxyde de vanadium se sont orientées vers un mécanisme de type Peierls. Cependant, la rapidité de la transition MIT induite de manière optique (à l'échelle de quelques centaines de femtosecondes) est incompatible avec un mécanisme structural de type Peierls, se déroulant a priori sur une échelle de temps beaucoup plus lente [83].

Bien qu'un grand nombre d'études théoriques et expérimentales ont été consacrées à la compréhension de la transition MIT dans le VO₂, il n'y a toujours pas de consensus concernant les mécanismes physiques entraînant cette transition de phase. Les premières recherches sur le sujet sont celles de Zylbersztein & Mott [97] qui ont émis l'hypothèse que la transition MIT de VO₂ ne pouvait pas uniquement s'expliquer par une transition de type Mott-Hubbard. Sur cette base, de nouvelles recherches ont été effectuées et ont mis en évidence la présence de la transition de phase cristalline. Dans ce contexte, ces recherches ont conclu que la transition MIT est une conséquence de la transition de phase structurale et que le dioxyde de vanadium est un isolant de Peierls. On retrouve ces mêmes conclusions jusqu'aux années 2000 avec, par exemple, les publications de Cavalleri et al. [114, 115]. Mais plus récemment, de nouveaux travaux réalisés par Kim et al [98]. sur l'actionnement électrique du VO₂ (injection de porteurs) ont montré un découplage entre une transition de Mott, purement électronique et rapide, et une transition structurale de phase, plus lente. Dans ces recherches,

Kim et al. constatent que ces deux transitions ne se produisent pas de façon simultanée et que l'on observe entre les deux la présence d'une phase métallique de type monoclinique [83].

2.6.1.4. Processus de percolation isolant-métal lors de la transition MIT du dioxyde de vanadium

Mis à part le mécanisme à son origine, on peut également s'interroger sur la l'évolution physique des phases structurales lors de la transition MIT du dioxyde de vanadium [83].

Une étude particulièrement intéressante de Qazilbash et al [116] permet de distiller des informations importantes concernant l'évolution à l'échelle nanométrique du matériau lors de l'actionnement en température de la transition MIT. Les auteurs de cette étude ont utilisé l'imagerie par microscopie optique dans le proche infrarouge pour observer l'évolution des phases structurales présentes dans un film mince de VO₂ lors de sa transition MIT. Sur la figure 2.15, nous avons repris les images du film de VO₂, présentées dans cette publication, pour une augmentation progressive de la température, autour de la température de transition MIT du matériau [83].

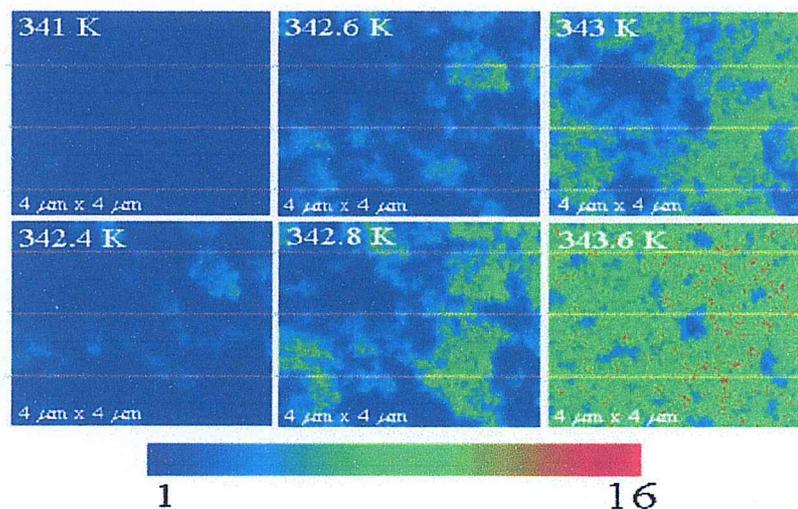


Figure 2. 15: Images obtenues par microscopie dans le proche infrarouge d'un film de VO₂ à différentes températures autour de la température de transition MIT [99].

A 341 K, le film de VO₂ présente une surface homogène (faible amplitude) correspondante à une phase isolante couleur bleue sur la figure 2.15. Progressivement, avec la montée en température du film, à partir de 342.6 K, des zones de plus fortes amplitudes (couleurs vertes) apparaissent, qui matérialisent la formation d'une phase métallique dans la matrice isolante initiale. Lorsque la température augmente, ces zones métalliques se multiplient et s'agrandissent (couleurs vertes et rouges). Enfin, lorsqu'on atteint 343.6 K, le

film de VO₂ est majoritairement composé d'une phase métallique avec quelques inclusions de phase isolante. A travers ces résultats, Qazilbash *et al.*[116] concluent à l'apparition d'un mécanisme de percolation isolant-métal lors de la transition thermique MIT du film de VO₂. [83]. Ce phénomène de percolation de domaines nanométriques isolant-métal s'accompagne par la variation (avec la température) de la résistivité du film lors de sa transition MIT [83]. Tous ces travaux montrent combien le mécanisme de transition dans le VO₂ est compliqué et expliquent pourquoi le débat reste ouvert.

2.6.2. Débat concernant le type de transition isolant-métal du VO₂

Malgré les efforts déployés dans la compréhension des mécanismes physiques qui entrent en jeu lors de la transition de phase de VO₂, la nature de ces mécanismes est, jusqu'à présent, un sujet de débat qui anime la communauté scientifique depuis cinq décennies et demeure encore mal comprise. De plus, dans le cas des couches minces, le problème est encore plus compliqué du fait de la complexité du système. En effet, les contraintes induites par le substrat, le moyen d'activation (thermique, électrique ou optique), le dopage... influencent les propriétés de transition de VO₂ d'où la controverse [82].

Les deux mécanismes retenus pour le VO₂ sont la transition de Mott (interactions fortes des électrons corrélés) et la transition de Peierls (interactions électron-phonon induisant un changement de structure cristalline). Ce sont celles qui décrivent les mieux la transition dans le VO₂ [82].

La plupart des auteurs s'accordent pour l'hypothèse proposant la coexistence des deux phénomènes. En effet, par exemple, C. Weber et coll. [117] ont montré que la transition isolant métal dans VO₂ est une transition « à orbitale sélective » de Mott assistée par la distorsion de Peierls. Autrement dit, l'instabilité de Peierls implique une sélection d'orbitales et relie les orbitales d_{xy} et d_{xz} le long de l'axe c de la maille rutile en les remplissant avec un électron, ce qui génère alors une transition de Mott. De même, les travaux de J. Laverock et coll. sur l'activation de la transition isolant métal dans des films minces de VO₂ sur substrat de TiO₂ semblent confirmer la contribution des deux mécanismes [82].

En revanche, H-T Kim et coll. ont montré, à l'aide de mesures I(V) couplées à des mesures par spectroscopie Raman, que la transition isolant-métal dans des films de VO₂ déposés par PLD sur substrats Al₂O₃ et Si/SiO₂ est une transition de Mott. En effet, la structure de la maille déterminée par spectroscopie Raman reste monoclinique après la transition à l'état métallique du film de VO₂. La transition isolant-métal ne serait donc pas

induite par une transition structurale comme le prédit Peierls. Plusieurs autres études ont montré que la transition isolant-métal dans le VO₂ est purement électronique, autrement dit une transition de Mott et surtout dans le cas de l'actionnement électrique de la transition dans le cas des couches minces [82].

A l'inverse, M. W. Haverkort *et al.* ont montré, en effectuant une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) sur un monocristal de VO₂, qu'une transition orbitale a lieu lors de la transition isolant-métal de VO₂. L'occupation orbitale dans l'état isolant est telle que les largeurs de bande sont réduites et le système électronique est plus unidimensionnel et donc plus sensible à une transition de Peierls. En revanche, il n'est pas possible de négliger les corrélations électroniques [82].

2.7 CONCLUSION

Pour conclure ce chapitre d'après la littérature même si HP peut fabriquer des memristors élaborés, les phénomènes qui ont lieu au sein de ces composants sont très mal connus. Le grand avantage de cette mémoire est qu'elle est rapide, non volatile et qu'elle tolère bien mieux l'augmentation des finesses de gravure que la NAND qui perd en cycle d'écriture à chaque nouveau processus de fabrication (cf. « Durée de vie des SSD : en 25 nm, il serait mort »). Évidemment, nous sommes encore loin d'une commercialisation en masse et même si HP met des memristors sur le marché en 2020.

Une chose importante est que les mécanismes physiques permettant l'effet de mémoire résistive soulèvent beaucoup de questions. La plupart des documents de la littérature avancent des hypothèses sur le mécanisme sans apporter beaucoup de preuves pour les étayer.

En effet, il est souvent difficile d'en obtenir en raison de la taille nanométrique [79] de ces dispositifs mais aussi à cause du grand nombre de mécanismes possibles qui sont, pour certains, difficilement différenciables et qui peuvent coexister au sein d'un même dispositif l'effet thermique, l'effet électronique et l'effet électrochimique (redox).

Différentes technologies ont été proposées pour réaliser des memristors. La plupart sont basées sur des phénomènes dits de «*resistive switching*» où les variations de résistance sont induites par des changements conséquents de la structure du matériau lui-même (changement de phase, électromigration, etc...). Quand on dit changement de phase, le dioxyde de vanadium (VO₂) semble être un matériau particulièrement intéressant car il possède une transition de phase réversible isolant-métal à 68°C. En plus d'une température de transition proche de l'ambiante, cette transition peut être déclenchée par de nombreux stimuli et avoir

différentes conséquences sur les propriétés du matériau (fortes variations de ses propriétés électriques, diélectriques et optiques lors de cette transition). Le débat reste toujours ouvert concernant le mécanisme de transition de phase.

CHAPITRE 3
REALISATION ET CARACTERISATION
D'UN DISPOSITIF A BASE DE VO₂

CHAPITRE 3 : REALISATION ET CARACTERISATION D'UN DISPOSITIF A BASE DE VO₂

3.1 INTRODUCTION

Le dioxyde de Vanadium (VO₂) est bien connu comme étant un matériau à transition de phase ayant des propriétés remarquables, il présente une transition semiconducteur-métal à une température de 340K [98, 100]. En raison à cette transition qui est proche de la température ambiante, des dépôts de couches minces de VO₂ sont devenues très intéressants pour différentes applications MEMS (*Micro-Electro-Mechanical System*), telles que les capteurs (micro-bolomètre à base de couches mince de VO₂), les dispositifs de type capteur de gaz (intégrant un nanofil de VO₂). Le dioxyde de vanadium présente également un intérêt marquant dans la réalisation des commutateurs électriques. Des recherches récentes ont montré la présence d'effets mémoires dans les dispositifs à base de VO₂, pouvant être utilisés dans la réalisation de mémoires flash et de circuits neuromorphiques [101]. Et lorsque nous citons le comportement de mémoire et l'utilisation dans des circuits neuromorphiques, nous ne sommes pas loin du comportement des memristors qui sont l'avenir de la réalisation des synapses artificielles [73].

Dans les dispositifs memristifs, le principe de dépôt est basé sur le dépôt d'une couche mince d'oxyde entre deux électrodes métalliques. Ces couches minces sont utilisées sous forme de mémoire à commutation résistive. Dans notre travail, des couches de dioxyde de vanadium sont déposées. Plusieurs techniques sont utilisées pour l'élaboration du VO₂ en couches minces. Grâce à sa disponibilité, sa simplicité combinée et à sa flexibilité dans le choix des paramètres du procédé, la technique de dépôt par PLD (*Pulsed Laser Deposition*) est utilisée comme méthode pour obtenir des films minces de VO₂.

Dans ce chapitre, les caractéristiques électrique et thermique des couches minces de VO₂ ont été étudiées dans la perspective de les utiliser dans des dispositifs qui ont un comportement plus ou moins semblable au comportement d'un memristor. Le travail vise à montrer que les propriétés memristifs sont peut être améliorées par la bonne maîtrise de la texture, la microstructure et la qualité cristalline des couches VO₂ déposées. Ceci en optimisant les paramètres du procédé de croissance, plus précisément la température (déjà optimisés au sein de l'équipe interaction Laser-Matière au niveau du CDTA) et le type de substrat.

Nous avons commencé, d'abord, par le dépôt du VO₂ avec deux types de substrat différents : du Silicium Si(100) avec une couche d'oxyde native et de l'or Au(111)/Ti/SiO₂/Si. Afin d'identifier la qualité cristalline et apprécier la morphologie de nos dépôts de VO₂, des mesures par diffraction des rayons X (DRX) ainsi que des caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées. En plus de cette analyse structurale, une série de caractérisations électrique courant-tension (caractéristique I(V)) pour différentes température a été effectuée en utilisant la technique des quatre pointes. Il faut noter qu'il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations afin d'étudier l'influence exacte des paramètres de dépôt sur la qualité de nos hystérésis I(V) pour des applications memristifs.

3.2. CROISSANCE DE COUCHES MINCES

Les couches minces ont un intérêt majeur dans l'utilisation économique des matériaux du fait de leurs propriétés physiques intéressantes, souvent exacerbées par rapport à celles du massif et la possibilité de les intégrer dans des composants technologiques avancés. La croissance d'une couche mince nécessite l'utilisation d'un support (un substrat). La croissance de la couche est influencée par les caractéristiques du substrat utilisé (cristallographique, chimique...), induisant selon sa nature, diverses contraintes / déformations. Ainsi, une couche mince déposée sur différents substrats dans les mêmes conditions expérimentales ne présentera pas les mêmes propriétés [82].

3.2.1. Modes de croissance

La croissance d'une couche mince sur un substrat est classée en trois catégories illustrées en figure 3.1.

- Croissance 2D couche par couche (mode de Frank-van der Merwe) : ce mode est favorisé lorsque la liaison entre les atomes de la couche et ceux du substrat est très forte. Dans ce cas la croissance d'une couche totalement remplie est énergétiquement favorable par rapport à la formation d'amas d'atomes.
- Croissance 3D par formation d'îlots (Volmer-Weber) : ce mode de croissance est favorisé lorsque la liaison entre les atomes de la couche est plus forte que celle entre la couche et le substrat. Dans ce cas, de petits amas se forment sur la surface du substrat. Ces îlots vont coalescer ensuite pour former une couche plus ou moins continue.

- Croissance 2D puis 3D (Stranski-Krastanov). Ce mode de croissance est mixte, combinant les deux modes de croissance définis précédemment. Dans un premier temps, la croissance se fait en 2D et devient 3D au-delà d'une ou plusieurs monocouches atomiques. L'origine de cette transition d'un mode de croissance à un autre n'est pas totalement identifiée jusqu'à présent, mais l'épaisseur critique dépend des contraintes ainsi que des propriétés chimiques du matériau.



Figure 3. 1: modes de croissance de couches minces. (a) mode 2D ou mode de Frank-van der Merwe, (b) mode 3D ou Volmer-Weber et (c) mode de Stranski-Krastanov ou mode mixte [82].

3.2.2. Contraintes dans les couches minces

Déposé sur un substrat, la couche mince est soumise à des contraintes induites par différents facteurs. En effet certaines sont induites d'une part par le désaccord de maille entre couche et substrat, d'autre part, la différence des coefficients de dilatation thermique entre la couche et le substrat. S'ajoutent également des contraintes liées au procédé de croissance de la couche.

Le désaccord de maille entre la couche et le substrat est donné par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_f}{a_s} \quad 3.1$$

Avec : a_s est le paramètre de maille du substrat et a_f celui de la couche.

La couche est en tension lorsque $\varepsilon > 0$ et en compression lorsque $\varepsilon < 0$. Si ε est faible (de l'ordre de la fraction de %), la couche se déforme uniformément pour s'adapter au substrat. On parle donc d'une déformation élastique dite cohérente. Lorsque le désaccord de maille devient plus important, la relaxation des contraintes se fait par le biais de création de dislocations à l'interface couche mince-substrat. On parle ici de relaxation plastique des contraintes [102]. L'apparition des dislocations dans la couche peut engendrer des modifications de ses propriétés. Dans la mesure du possible, le substrat sera choisi afin de minimiser ces effets.

3.3. TECHNIQUE DE DEPOT DES COUCHES MINCES

Pendant les trois dernières décennies, les techniques du vide ont connu un véritable essor, ce qui a permis le développement des techniques de dépôt de couches minces en voie sèche. Ces techniques se regroupent en deux grandes catégories à savoir le dépôt de couches minces par voie chimique (dépôt chimique en phase vapeur) ou encore appelé CVD pour « *chemical vapor deposition* » et le dépôt par voie physique (dépôt physique en phase vapeur) ou PVD pour « *Physical vapor deposition* », illustrées sur la figure 3.2. Les propriétés des couches déposées dépendent énormément de la technique de dépôt utilisée. Dans le cadre de ce projet on s'intéresse en grande partie au dépôt de couches minces par voie physique telle que l'évaporation sous vide et l'ablation laser.

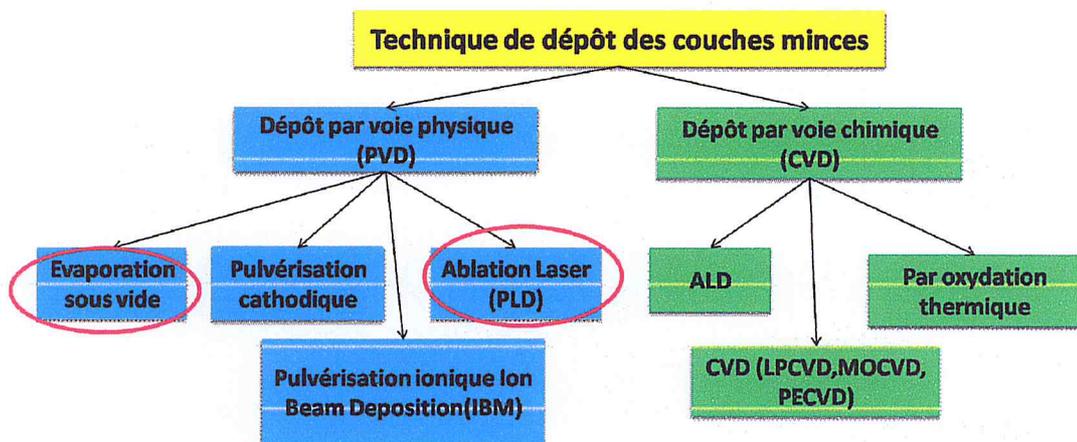


Figure 3. 2: Principales techniques de dépôt de couches minces

3.4. DEPOT DE COUCHES MINCES PAR VOIE PHYSIQUE

Dans ce cas, le matériau à déposer est mis en phase vapeur, en général sous vide à partir d'une source, qui se trouve dans l'enceinte de dépôt. Parmi les techniques de dépôt par voie physique, on peut citer l'évaporation, la pulvérisation cathodique et le dépôt par ablation laser impulsionnel qui est le procédé utilisé dans le cadre de ce travail de master [82].

De façon générale, le dépôt de couches minces par voie physique peut être décomposé en quatre étapes simples : chauffage de la matière, évaporation de la matière, transport de la matière évaporée et condensation de la phase vapeur sur le substrat [82].

Par exemple, la technique de dépôt par évaporation consiste à porter le métal (la cible) à sa température de fusion/évaporation sous basse pression. Les atomes s'évaporent donc autour de la cible et se déposent sur le substrat [82].

3.4.1. Evaporation thermique

Cette technique consiste à évaporer le matériau à déposer (généralement un métal) par un chauffage sous vide. Les atomes de la phase vapeur vont, ensuite, se condenser sur le substrat placé en face de la source d'évaporation. Selon le type du matériau à déposer, la source d'évaporation peut principalement provenir d'un:

i. Chauffage thermique par effet Joule : Le matériau à évaporer est placé dans un creuset (en Tungstène par exemple) parcouru par un courant électrique très intense provoquant ainsi l'échauffement, la fusion puis l'évaporation du matériau figure 3.3. La température de fusion du creuset est très grande par rapport à la température d'évaporation du matériau [103].

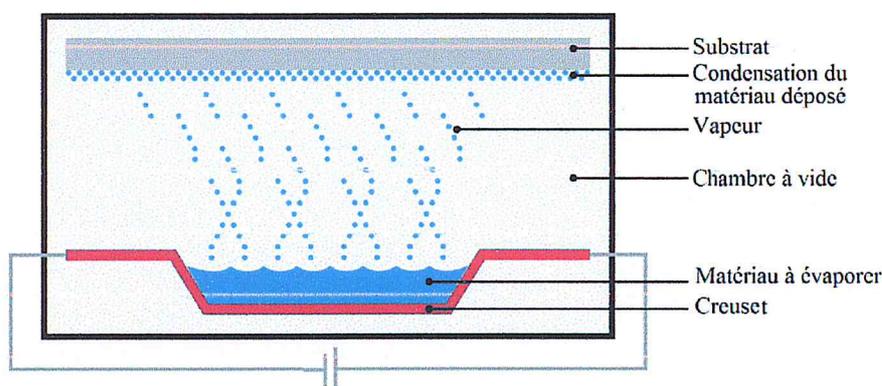


Figure 3. 3: Technique d'évaporation thermique.

ii. Chauffage thermique par bombardement électronique, EBE (Electron Beam Evaporation) : Un filament en Tungstène chauffé à haute température émet des électrons qui sont accélérés par un champ électrique et focalisés par un champ magnétique figure 3.4. Ce flux d'électrons va bombarder le matériau à déposer (la cible), placé dans un creuset provoquant ainsi l'échauffement du matériau. Cette technique est utilisée dans notre travail afin de réaliser les électrodes inférieures de haute qualité cristalline (or cristallin Au pour l'électrode inférieure).

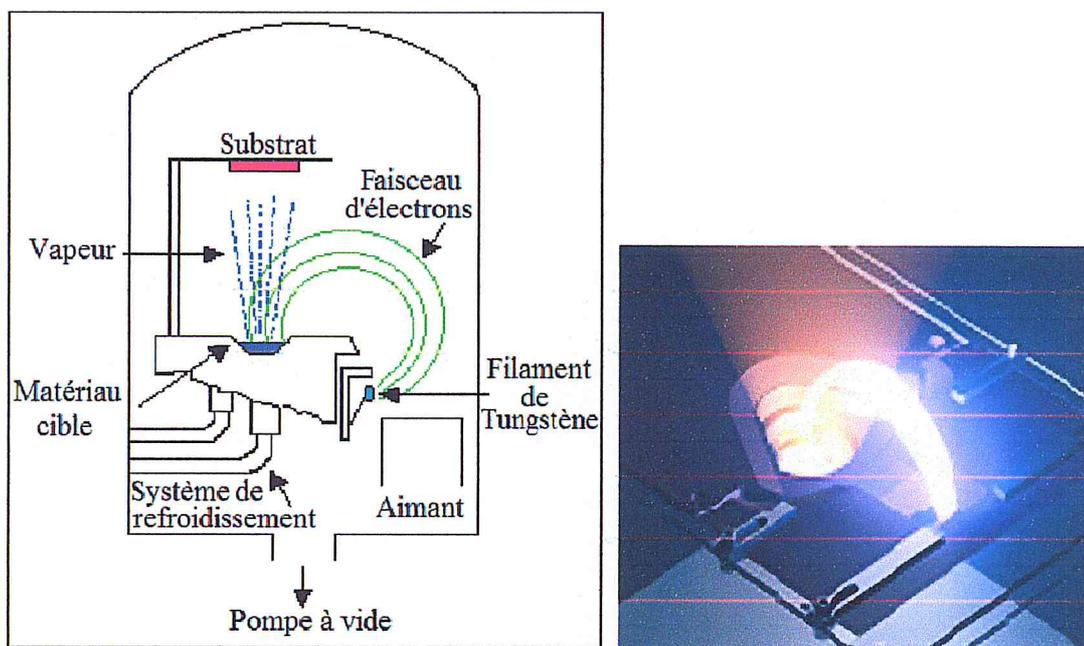


Figure 3. 4: Evaporation par faisceau d'électrons.

3.4.2. Dépôt par ablation laser

Cette technique est très prometteuse, puisqu'à priori, capable de permettre le dépôt de matériau de composition complexe, ce qui n'avait jamais été atteint par aucune méthode existante jusqu'alors.

En effet, la technique de dépôt par ablation laser présente plusieurs avantages comme le contrôle de la stœchiométrie de la couche, la « pureté » du dépôt, la fabrication de composés très complexes difficiles à obtenir par d'autres méthodes de dépôt (un large éventail de matériaux peuvent être déposés par PLD : métaux, semi-conducteurs, oxydes...).

Cependant, derrière sa relative simplicité de mise en œuvre, les processus physiques impliqués dans la PLD sont très complexes. Les inconvénients majeurs de la PLD sont l'inhomogénéité des couches synthétisées et la présence de gouttelettes sur la surface des couches [82].

3.4.2.1. Principe de la PLD

Le principe de la PLD consiste en un faisceau de laser impulsif (laser à excimères, longueur d'onde 248 nm, durée d'impulsion 30 ns) focalisé sur une cible placée dans une chambre de dépôt, sous vide ou sous pression de gaz contrôlée, face à un substrat à une distance définie. Sous l'impact du faisceau laser, de la matière est éjectée de la cible sous la forme d'une « plume » de plasma qui atteint le substrat en face. La nature et les propriétés du matériau déposé dépendent de nombreux paramètres tels que la nature et la composition de la

cible, la nature du substrat, la température du dépôt, la nature et la pression du gaz ambiant (oxygène, argon ...), la fluence laser (énergie par unité de surface), la distance entre la cible et le substrat, le procédé de refroidissement. La figure 3.5 schématise le principe de cette technique.

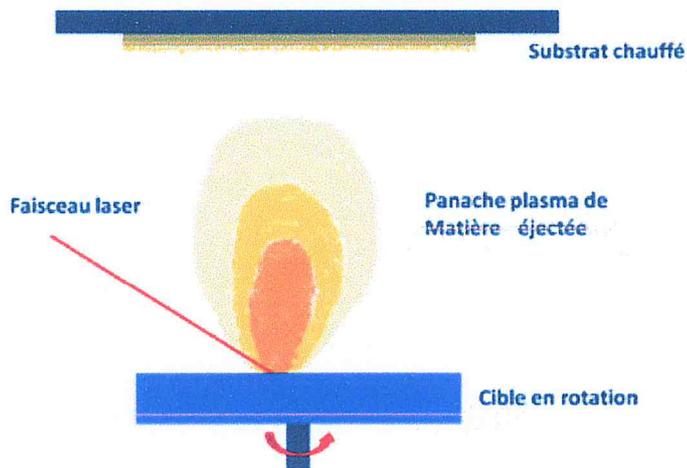


Figure 3. 5: Schéma de principe du dépôt par ablation laser.

Le déroulement du dépôt se fait en quatre étapes [82].

- Interaction laser-cible;
- La formation du panache plasma ;
- L'expansion du panache plasma ;
- L'interaction panache plasma-substrat et croissance de la couche.

3.4.3. Dispositif expérimental de dépôt par ablation laser

Cette partie est consacrée à la description du dispositif expérimental utilisé dans le cadre de ce projet pour le dépôt des couches minces de dioxyde de vanadium VO_2 sur deux substrat l'un en or cristallin Au et l'autre en silicium avec une couche native pour obtenir un échantillon de $\text{VO}_2/\text{Au}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ et un autre de $\text{VO}_2/\text{Si}(100)$.

Le dispositif de dépôt utilisé comprend un laser et une chambre de dépôt dont une photographie est donnée sur la figure 3.6.

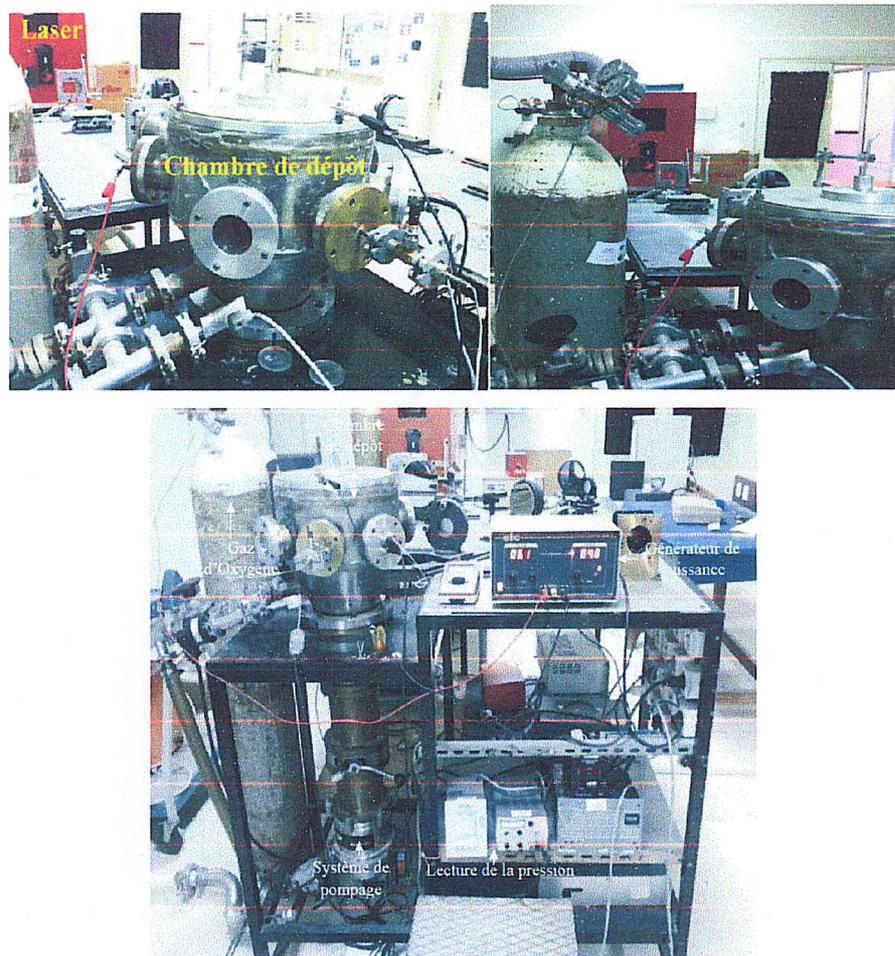


Figure 3. 6: Photographie du bâti de PLD.(Laboratoire Interaction Laser-Matière de la division Milieux ionisés et Lasers. CDTA).

■ *Le laser*

Le laser utilisé est un laser à excimères KrF impulsional (Compex 102) de la société Lamda Physik émettant dans le domaine UV à une longueur d'onde λ de 248 nm et une durée d'impulsion de 25 ns. L'énergie est ajustable de 50 à 300mJ avec un taux de répétition maximal de 20 Hz. Pour atteindre la fluence seuil pour une ablation du matériau à déposer une focalisation du faisceau laser par deux lentilles cylindriques est nécessaire. La variation de la fluence laser se fait généralement en faisant varier, soit l'énergie laser soit la surface d'impacte qui se fait-elle, par déplacement des lentilles [104]. La fluence F (exprimée en J/cm^2) du laser définie par :

$$F = E/S \quad 3.2$$

Avec : E l'énergie du laser (exprimée en J) et S la surface de la cible irradiée par le laser (en cm^2).

■ La chambre de dépôt et ses accessoires

La chambre de dépôt est une enceinte ultravide de forme cylindrique de 45 cm de diamètre munie d'un couvercle figure 3.7. Au cours du dépôt, la cible est animée d'un mouvement de rotation sur elle-même et le porte substrat est chauffé.

Le porte cible est monté sur le bras d'un moteur, le tout est porté sur un rail. Ainsi, la rotation de la cible permet le changement régulier du point d'impact sur la surface de la cible [82, 104].

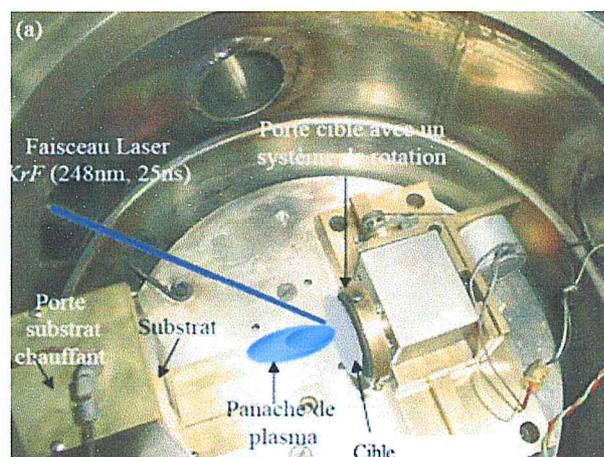


Figure 3. 7: Photographie de l'intérieur de l'enceinte de dépôt par PLD [103].

Le vide primaire dans la chambre est assuré par une pompe primaire et le vide secondaire par une pompe turbo-moléculaire ALCATEL 400 CP permettant d'atteindre un vide limite de l'ordre de 10^{-6} mbar.

3.5. CHOIX DE LA CIBLE ET DU SUBSTRAT

La croissance et la qualité des couches minces dépendent des conditions de dépôts mais aussi des caractéristiques du substrat. Le choix du substrat est donc primordial. D'une part, la nature chimique du substrat va influencer le mode de croissance des couches minces et par conséquent la morphologie de la surface des couches. De plus, la qualité cristalline ainsi que l'orientation cristallographique de croissance des couches minces vont dépendre du désaccord de maille entre substrat et couche mince. Les paramètres de maille du substrat et de la couche doivent donc être proches afin d'optimiser la qualité cristalline des dépôts.

Le substrat est également choisi en fonction de l'application visée. Dans le cadre de notre étude, à savoir la réalisation de couches minces d'oxydes de vanadium, l'application envisagée concerne les domaines de l'électronique (domaine des mémoires à commutation

résistive). Il est donc important de choisir un substrat qui facilite l'intégration du matériau dans un dispositif donné.

Pour ce projet, nous disposons comme substrat de départ une plaquette de silicium sur laquelle est déposée une couche d'or avec une couche d'accrochage de titane et un autre substrat de silicium avec un oxyde natif SiO₂ figure 3.8.

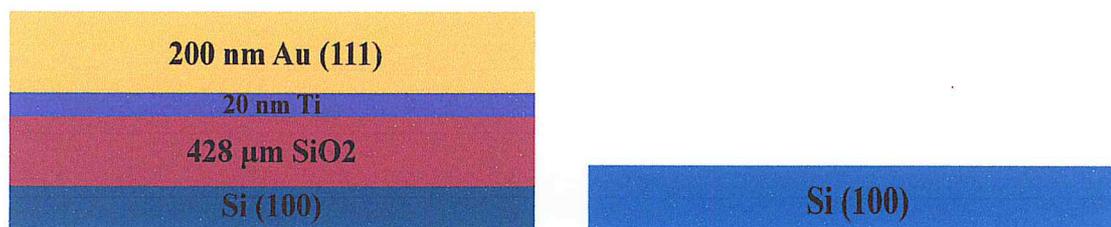


Figure 3. 8: Schéma résumant la structure des substrats.

3.6. REALISATION DE COUCHES MINCES DE VO₂ PAR PLD

3.6.1. Paramètres de dépôts

Afin de réaliser les couches minces de VO₂, nous avons conservé les paramètres de dépôt optimisés lors de précédents travaux au sein de l'équipe interaction Laser-Matière CDTA. Ces paramètres sont donnés dans tableau 3.1 suivant :

Tableau 3 1: Conditions de dépôts des couches de VO₂

Substrat	Temp. de dépôt	Press. dépôt	Dist. cible-substrat	Fluence du laser	Refroidissement	Ener. sur cible	Press. résiduelle	Surf. d'impact
Au	500 °C	2.10 ⁻² mbar d'O ₂	5 cm	2.5 J/cm ²	Sous pression statique de 10 ⁻² mbar d'O ₂ .	Estimé à 150 mJ	2-3 10 ⁻⁵ mbar	6mm ²
Si								

3.6.2. Déroulement des dépôts

Avant chaque dépôt, le substrat est fixé à l'aide d'une laque d'argent sur un support sous une lampe halogène. La lampe halogène est alimentée par une source de courant continu

stabilisée permettant de définir la température en fonction de la puissance fournie à la lampe. La mesure de la température, en périphérie du substrat, est assurée par un thermocouple soudé à proximité du support de l'échantillon.

Lorsque le substrat a atteint la température de dépôt optimisée de 500°C, le gaz (l'oxygène dans le cas de notre étude) est introduit jusqu'à la pression définie (10^{-2} mbar) lue à l'aide d'une jauge placée dans l'enceinte. Avant de commencer le dépôt, la cible est mise en rotation afin de renouveler la surface de la cible entre tirs successifs. Le dépôt peut maintenant commencer. L'énergie du laser est choisie en fonction de la fluence voulue (une énergie de 175mJ à la commande du laser correspond à environ 150 mJ à l'entrée de l'enceinte de PLD et conduit dans les conditions de focalisation adéquates à une fluence de 2.5 J/cm²). Le taux de répétition du laser est fixé à 5 Hz.

Une fois le dépôt terminé, la lampe halogène est éteinte et l'échantillon se refroidit jusqu'à température ambiante sous une pression statique de gaz égale à celle du dépôt environ 10^{-2} mbar.

3.7. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU DIOXYDE DE VANADIUM

Le dioxyde de vanadium est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un processus de dépôt, aussi sophistiqué soit-il, mais pour être certain de préparer un matériau ayant de bonnes propriétés électronique et structurales, un réel travail d'optimisation est nécessaire pour être certain de préparer un matériau ayant de bonnes propriétés électronique et structurales. Ceci exige une analyse systématique des propriétés électriques du matériau élaboré. [105].

Pour aboutir à cette tâche d'optimisation des conditions expérimentales d'élaboration des couches minces d'oxydes de vanadium, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations et étudier l'influence des paramètres de dépôt. Les diverses techniques d'analyse des couches utilisées sont :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale
- La microscopie électronique à balayage (MEB), pour la caractérisation morphologique de surface pour les échantillon
- L'analyse dispersive en énergie EDS ou EDX pour *energy dispersive X-ray spectrometry* pour déterminer la composition des couches minces.
- La technique des quatre pointes, pour les mesures électriques.

3.7.1 Caractérisation structurale et morphologiques

3.7.1.a. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature de la structure des matériaux solides (aussi cristallins qu'amorphes). L'état cristallin est caractérisé par la répétition tri-périodique dans l'espace d'un motif atomique [105]. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires et sont identifiés par les indices de Miller (h k l). Ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré sur la figure 3.9.

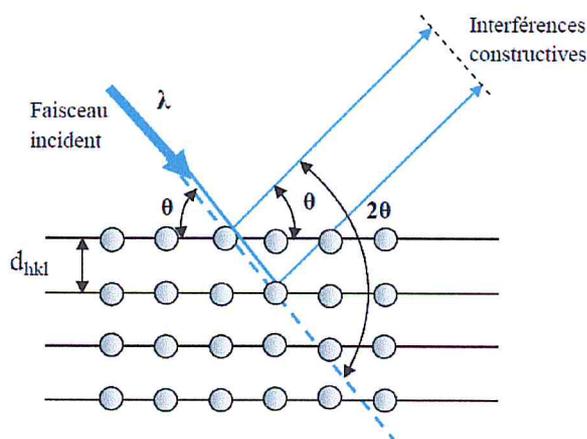


Figure 3. 9: Schéma de diffraction de Bragg [105].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [105]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad 3.3$$

où: λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté; n : indice de diffraction; d_{hkl} : la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant; θ : l'angle qui est mesuré à partir du plan.

La procédure d'identification des phases est selon les quatre étapes suivantes figure 3.10 et figure 3. 10:

1. mesure des angles θ_{hkl} sous lesquels des intensités diffractées sont observées
2. calcul des valeurs de d_{hkl} correspondantes, d'après la loi de Bragg

3. comparaison des valeurs de d_{hkl} obtenues avec celles de substances connues
4. comparaison des intensités relative des pics dans les spectres avec celles des substances connues (dans la base de données fiches ASTM) [106,107-108].

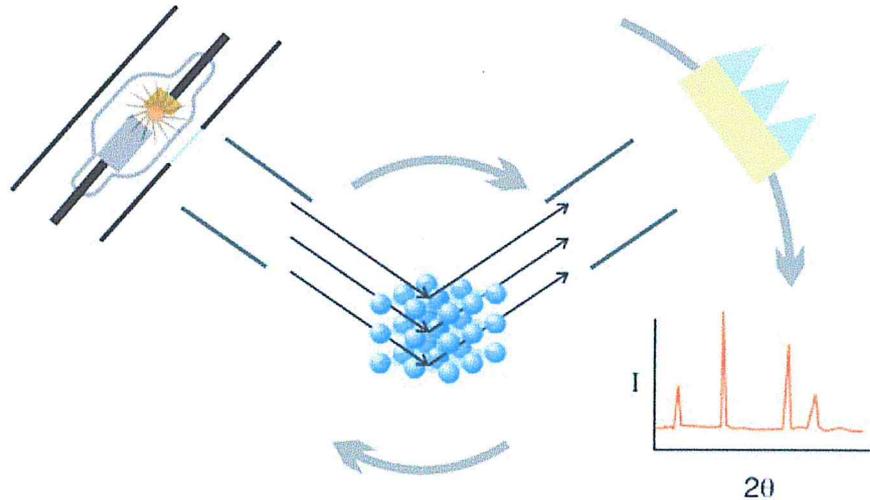


Figure 3. 11: La procédure d'identification des phases [109].

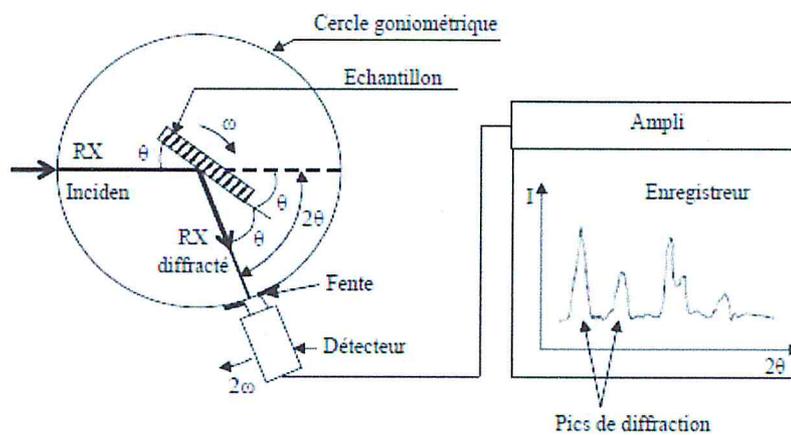


Figure 3. 12: Principe d'une diffraction [105].

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur:

- la ou les phases cristallines (position des pics);
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- les défauts d'empilement (forme des pics);
- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

La taille moyenne des cristallites est calculée par la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Avec : D la taille moyenne des cristallites, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X(Å), β la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (en radians) et θ l'angle de diffraction (rad).

Méthode expérimentale

Concernant les mesures par diffraction de Rayons X, nous avons utilisé une configuration de Bragg Brentano représentée sur la figure 3.12. Toutes les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE (CDTA). La source utilisée est une cathode en cuivre avec la raie $K_{\alpha 1}$ ayant une longueur d'onde λ de 1.54056 Å.

Principe de mesure

Les diffractomètres actuels utilisent le montage de BRAGG-BRENTANO. Le faisceau de rayons X émis par le tube est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. Le détecteur effectue un déplacement 2θ tandis que celui de l'échantillon est θ . Les rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction, $I=f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse. Nous avons utilisé la diffraction en configuration rasante. L'angle d'incidence est choisis fixe à 0.8° .

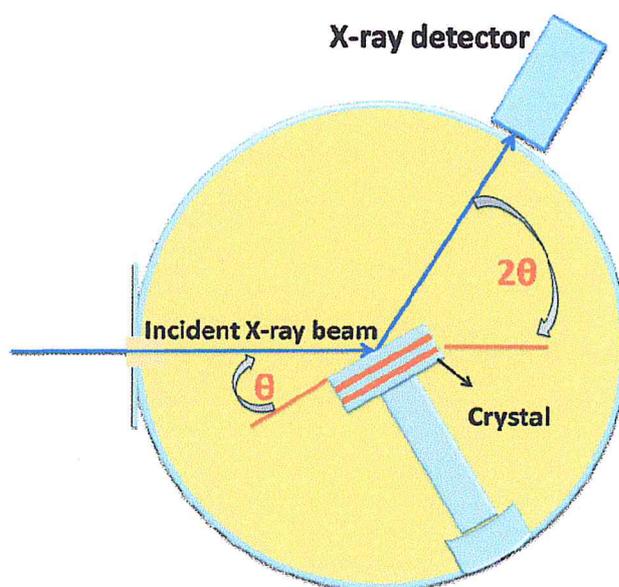


Figure 3. 13: Configuration de Bragg Brentano utilisée pour les mesures de DRX.

3.7.1.b. Microscope électronique à balayage (M.E.B)

La microscopie électronique à balayage est essentiellement utilisée afin d'étudier la morphologie des dépôts. Elle a également permis la détermination de la taille approximative des grains de VO_2 et la détermination approximative de l'épaisseur des couches de VO_2 par observation des tranches après clivage. Les détails du principe dans la partie annexe.

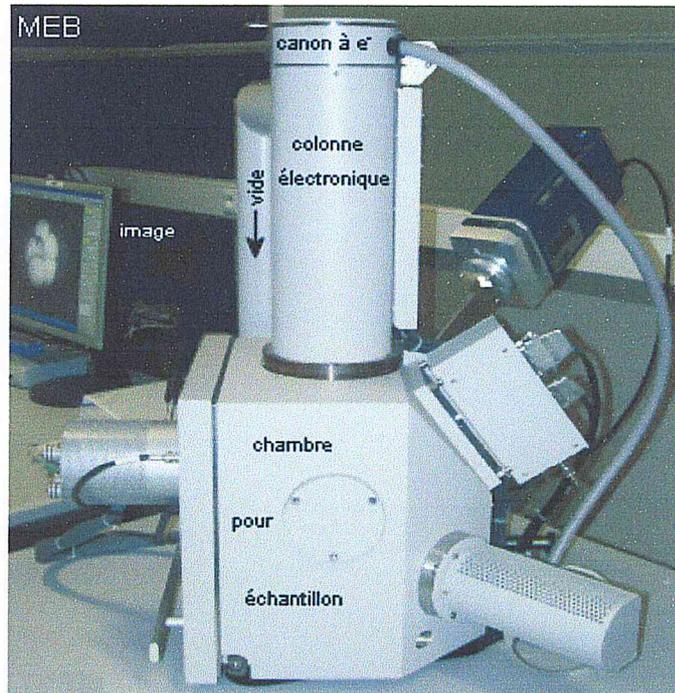


Figure 3. 14: Microscope électronique à balayage (M.E.B), QUANTA 650.

Dans ce présent travail, les images morphologique ainsi que la vue en coupe sont réalisées au moyen du microscope électronique à balayage figure 3.13 QUANTA 650 (Laboratoire FUNDAPL USDB1). La tension d'accélération des électrons est entre 20 à 30 KV. les images obtenues sont réalisées au moyen des électrons secondaires avec un détecteur ETD (Everhart-Thornley detector).



Figure 3. 15: Microscope électronique à balayage (M.E.B), QUANTA 650.

Concernant la Microanalyses Chimiques avec L'EDS dans le MEB. Ce microscope figure 3.14 permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet

par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray dont le principe est le suivant : La rencontre entre le faisceau électronique incident et les atomes de la surface de l'objet génère des photons X, captés par un détecteur. Un élément donné émet des photons X caractérisés par leur énergie (et par l ou n) car chaque émission correspond à une transition électronique entre niveaux de coeur de l'atome. Le traitement des signaux X permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative) mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV). Il est donc possible de procéder à une analyse chimique quantitative localisée de la surface d'un échantillon [110].

3.7.2. Caractérisation électrique des couches minces de VO₂

Afin de mesurer les propriétés électriques des deux échantillons en question (VO₂/Au/Ti/SiO₂/Si(100), VO₂/Si(100). en fonction de la température. On utilise un montage de mesure de méthode 4 pointes en ligne. Cette méthode a été utilisée afin de mesurer la résistance des couches de VO₂ en fonction de la température allant de la température ambiante à 100°C puis le retour vers la température ambiante.

3.7.2.a. Méthode des 4 pointes

La mesure 4 pointes est une méthode non destructive permettant de mesurer la résistivité d'un échantillon. Quatre pointes alignées et équidistantes sont posées sur la surface de l'échantillon comme le montre la figure 3.15. Un courant est injecté entre les deux pointes extérieures et la tension entre les deux pointes intérieures est mesurée à l'aide d'un multimètre [82].

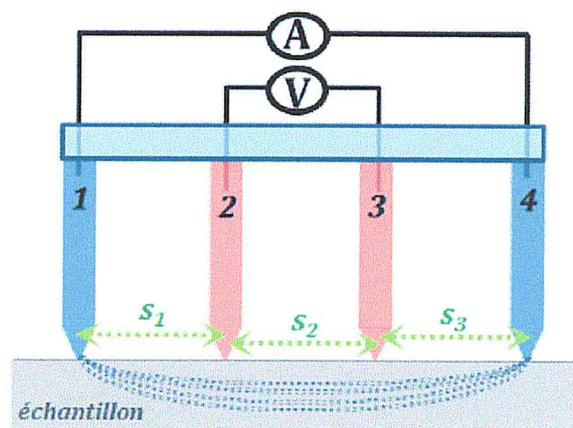


Figure 3. 16: Représentation schématique de la sonde à 4 pointes alignées [111].

Le principe de la méthode des 4 pointes est expliqué dès 1954 par Valdes. Le cas classique consiste à placer quatre pointes alignées et distantes du même espacement en contact du matériau à analyser figure 3.15. Un courant est imposé dans la paire de pointes extérieures et une différence de potentiel est mesurée entre les pointes de la paire intérieure. Plusieurs hypothèses sont nécessaires à l'obtention du résultat. Ainsi, les résistances de contact entre pointes et échantillon sont considérées négligeables, le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit par rapport à la distance entre les pointes, la conductivité du matériau est supposée isotrope et homogène et le courant uniformément réparti à travers la section de l'échantillon. L'utilisation de 4 pointes (et non pas 2 pointes) permet de minimiser les résistances de contact parasite car alors un faible courant circule dans les pointes de mesure (pointes intérieures). Sous les conditions dictées précédemment, la conductivité électrique peut alors être directement déterminée analytiquement.

Cependant, en pratique, de nombreuses corrections doivent être apportées car la mesure dépend de la forme et des dimensions de l'échantillon ainsi que de la disposition et de la géométrie des pointes. Une approche analytique est donc adaptée aux échantillons de formes géométriques relativement simples (lingot, couche mince [111]).

Méthode expérimentale

On dispose d'un montage à quatre pointes en ligne au niveau du laboratoire de l'équipe ILM (CDTA) mais malheureusement ce montage ne permet pas de caractériser des échantillons de petites dimension d'environ $7 \times 6 \text{ mm}^2$, voir Figure 3.16. Donc deux pointes seulement sont utilisées pour une vérification rapide de la variation de la résistance des couches déposées (transition de phase dans les couches déposées, vérification préliminaire). La résistance couches déposées est mesurée à l'aide d'un multimètre KEITHLEY. Lors de la mesure, l'échantillon est placé sur une résistance chauffante pouvant aller jusqu'à 100°C . La température est mesurée par un thermocouple de type K relié à un contrôleur PID pour réguler la température de la plaquette voir figure 3.17.

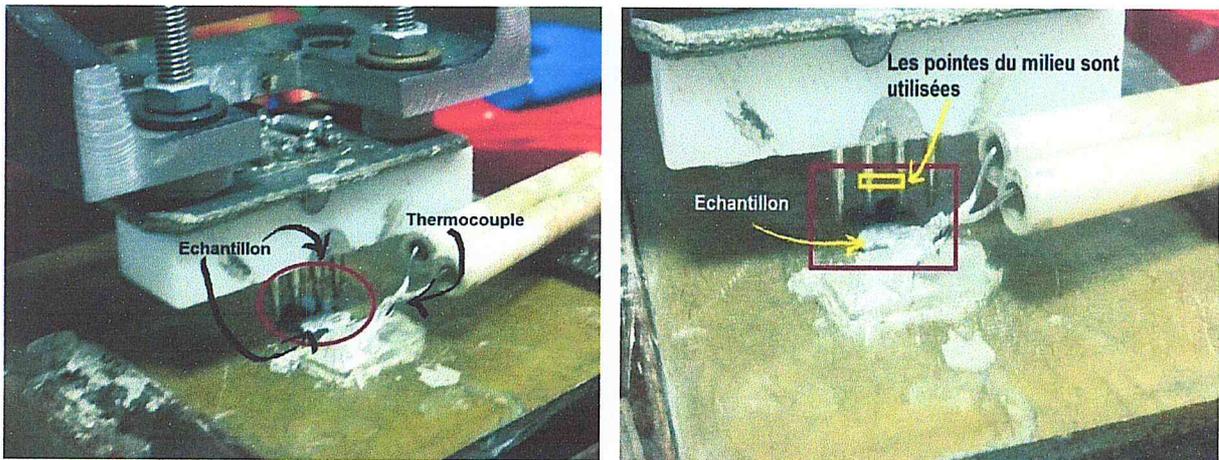


Figure 3. 17: Montage à quatre points en ligne.

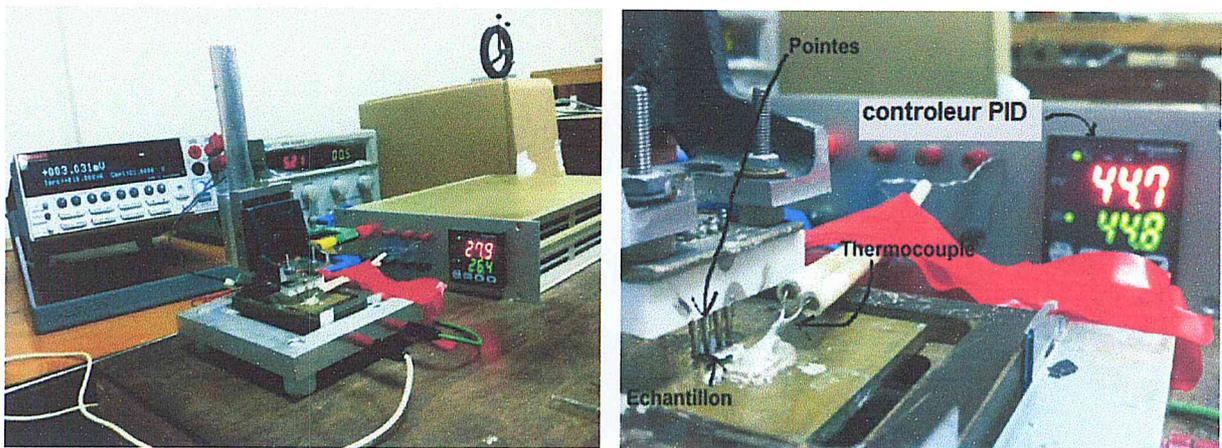


Figure 3. 18: Banc de caractérisation électrique.

Une fois la transition de phase est vérifiée, Une série de caractérisations courant-tension (caractéristique $I(V)$) pour différentes température est effectuée en utilisant le banc de mesure de la figure 3.18 .Le banc de mesure est constitué d'un testeur sous pointes (avec un microscope optique), un analyseur des paramètres des dispositifs à semi-conducteurs Agilent 4145C, d'une plaquette chauffante régulée en température et d'un logiciel LABview pour l'automatisation du banc de mesure. Le banc de mesure est à l'intérieur d'une cage de Faraday pour isoler l'échantillon à mesurer des rayonnements radiofréquence et de la lumière ambiante figure 3.19.

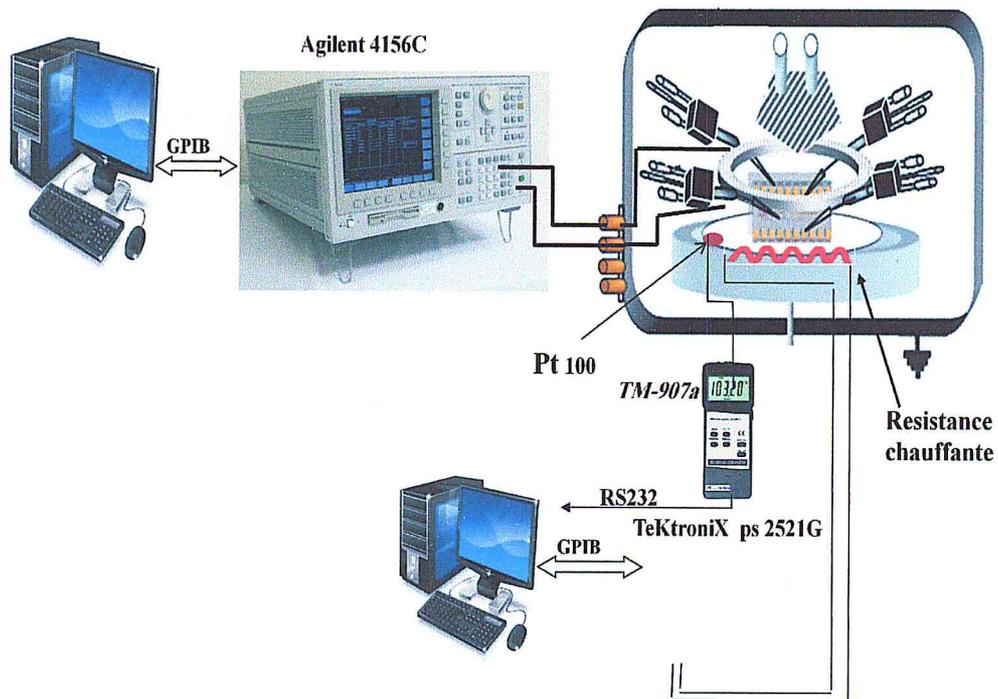


Figure 3. 19: Banc de mesure de la caractéristique I(V) (Station sous pointe).

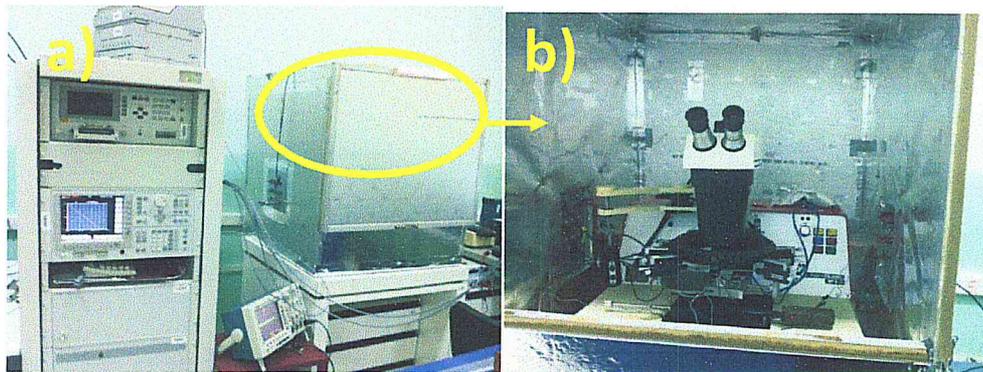


Figure 3. 20: Instrumentation de caractérisation I-V a) L'appareil de mesure Agilent 4145C b) Cage de faraday avec le microscope de l'appareil sous pointe.

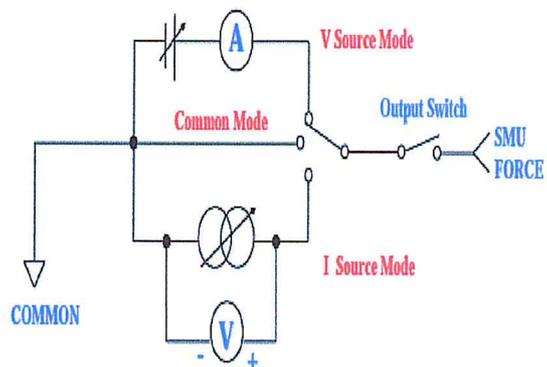
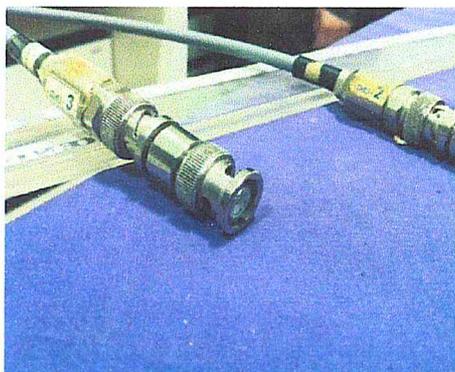


Figure 3. 21: Simplified SMU Circuit Diagram.

L'Agilent 4145C est constitué de plusieurs (quatre) unités de source et mesures (Source/Measure Unit, SMU). Chaque unité SMU peut être configurée indépendamment en mode courant (source de courant et mesure de tension) ou mode tension (source de tension et mesure de courant) voir figure 3.20. Une application de mesure automatique de la caractérisation courant -tension I-V est développée sous Labview, figure 3.21.

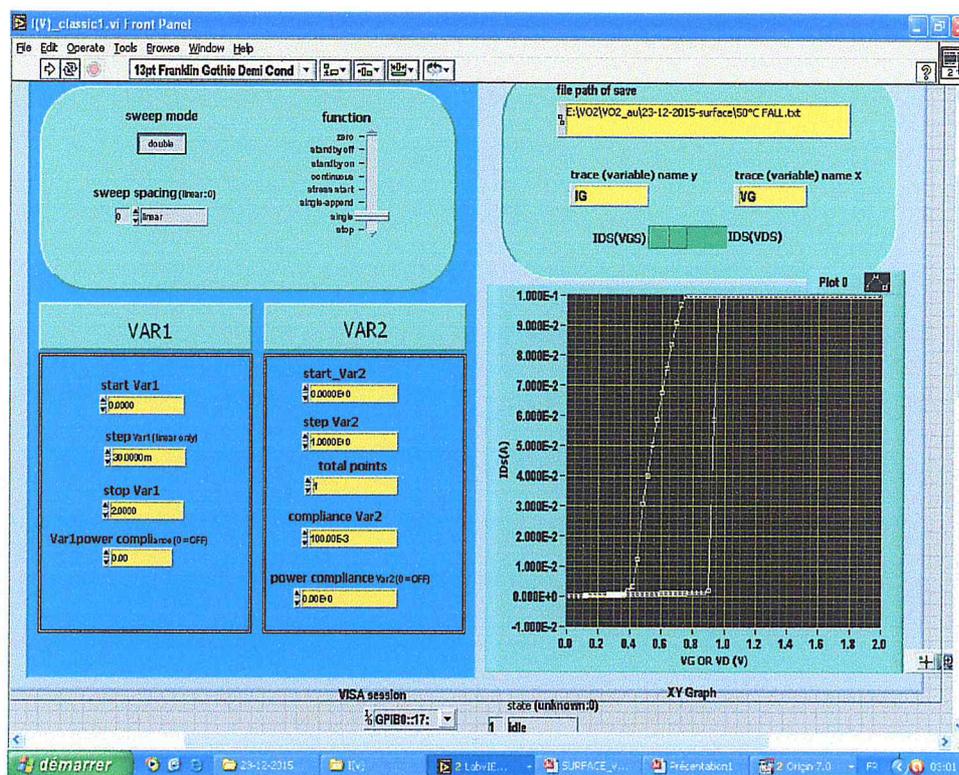


Figure 3. 22: Interface de commande de LABview.

Pour chaque échelon de température stable (Cinq degrés), un balayage en tension montante et descendante devra être fait. Ainsi chaque palier de température stable une caractéristique I-V devra être tracée. correspond un balayage en tension aller-retour, donc pour chaque température correspond une caractéristique I(V) voir figure 3.22.

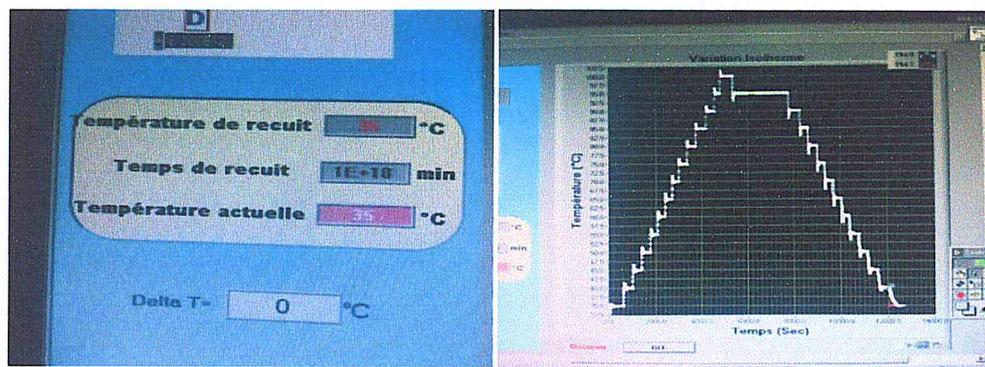


Figure 3. 23: Interface de pilotage de la température.

3.8 CONCLUSION

Pour conclure ce chapitre, il faut noter que la partie réalisation a été une étape très importante car tous les résultats obtenus par caractérisation structurelle et électrique reposent sur la croissance et la qualité des couches minces qui eux même dépendent des conditions de dépôts mais aussi des caractéristiques du substrat. Le choix du substrat est donc primordial. D'une part, la nature chimique du substrat va influencer le mode de croissance des couches minces et par conséquent la morphologie de la surface des couches. De plus, la qualité cristalline ainsi que l'orientation cristallographique de croissance des couches minces vont dépendre du désaccord de maille entre substrat et couche mince. Le substrat est également choisi en fonction de l'application visée. Dans le cadre de notre étude, à savoir la réalisation de couches minces d'oxydes de vanadium, l'application envisagée concerne les domaines de l'électronique (domaine des mémoire à commutation résistive). Il est donc important de choisir un substrat qui facilite l'intégration du matériau dans un dispositif donné. Le détail des résultats de caractérisation et discussions seront présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4
RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 INTRODUCTION

Dans ce présent chapitre, nous donnons les résultats des différentes mesures sur la base des méthodes de caractérisations cités auparavant dans le chapitre 3. Nous concluons alors par une analyse et les perspectives proposées pour les domaines d'application des échantillons réalisés.

4.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS: CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUES ET QUANTITATIVES DES COUCHES DE VO₂

Avant de le dépôt des couches minces de VO₂ sur l'électrode métallique (couche mince de l'or Au), nous avons évalué la qualité cristalline de cette dernière par diffraction des rayons X (DRX) sous incidence rasante. La Figure 4.1 montre que le film déposé possède une structure polycristalline. La phase Au (111) située à $2\theta = 38,523^\circ$ est la plus prédominante par rapport aux autres, à savoir les pics (200), (220), (311) et (222). Les autres correspondent à des pics de silicium monocristallin (substrat de base). Il faut noter que nous avons fait la diffraction avec deux angles différents 0.8° et 1.1° afin de séparer les pics de silicium de ceux de l'or. On remarque sur les deux résultats superposés que les pics du silicium subissent un décalage par contre ceux de l'or restent fixes.

Il faut noter que le dépôt de l'électrode d'or est effectué sur une couche de Titane Ti d'environ 20 nm ayant comme rôle d'une couche d'accrochage. Cette dernière est à son tour déposée sur une couche d'oxyde de silicium SiO₂ d'environ 428nm ayant à son tour comme rôle de couche isolante

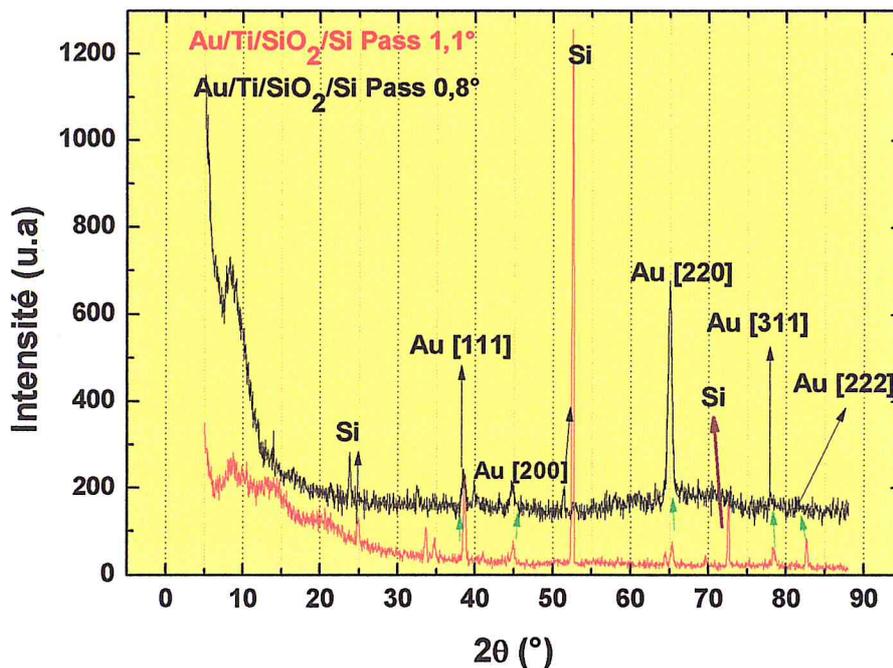


Figure 4. 1 : Caractérisation DRX en incidence rasante (0.8°) et (1,1°) de l'électrode inférieur en Au.

Deux substrats sont introduits à tour de rôle dans la chambre du système PLD pour un dépôt d'une couche de dioxyde de vanadium VO₂. Il s'agit d'un substrat de Si (100) de 525µm d'épaisseur avec un oxyde natif et d'un substrat en multicouches composé de Au (111)/Cr/SiO₂/Si (100) d'épaisseurs respectives 200nm/20nm/2µm/525µm. [paramètre de dépôt du VO₂ optimisés lors de précédent travaux, détails Chapitre 3 Tableau 3.1: Conditions de dépôts des films de VO₂, les épaisseurs de la couche VO₂ déposée sont estimées à environ 560 nm par profilomètre. Donc nous obtenons deux (2) échantillons figure 4.2:

- échantillon1: VO₂ /Au (111)/Ti/SiO₂/Si (100).
- échantillon2: VO₂/Si(100).



Figure 4. 2: Schéma résumant la structure des couches déposées.

4.2.1. Caractérisations morphologiques

Après dépôt, des caractérisations morphologiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope à balayage (MEB QUANTA 650 voir chapitre 3). Les résultats obtenus sont représentés par l'image de la figure 4.2 ainsi que la figure 4.3 ci-dessous:

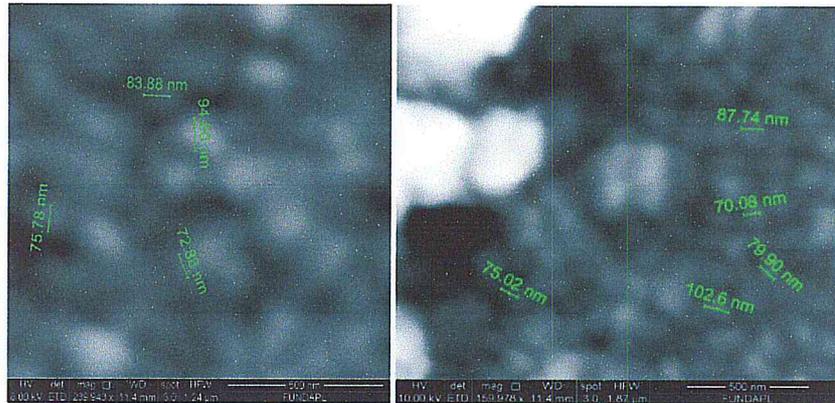


Figure 4. 3: Aspect morphologique obtenue par le MEB de l'échantillon $\text{VO}_2/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

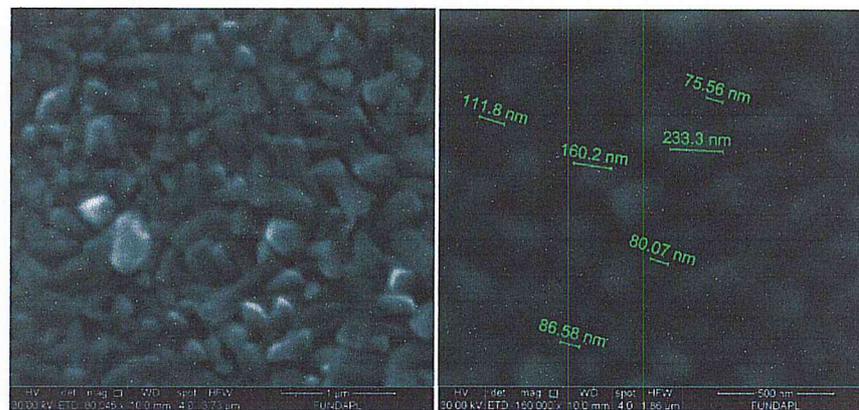


Figure 4. 4: Aspect morphologique obtenue par le MEB de l'échantillon VO_2/Si .

Les images montrent un aspect granulaire de la morphologie de surface avec une granulométrie autour de 70-80 nm pour les deux échantillons. Ces grains pouvaient s'agréger pour former des îlots Figure 4.4 avec une granulométrie d'environ 150 nm jusqu'à 400 à 500 nm. Ces îlots à gros grain étaient rares et isolés.

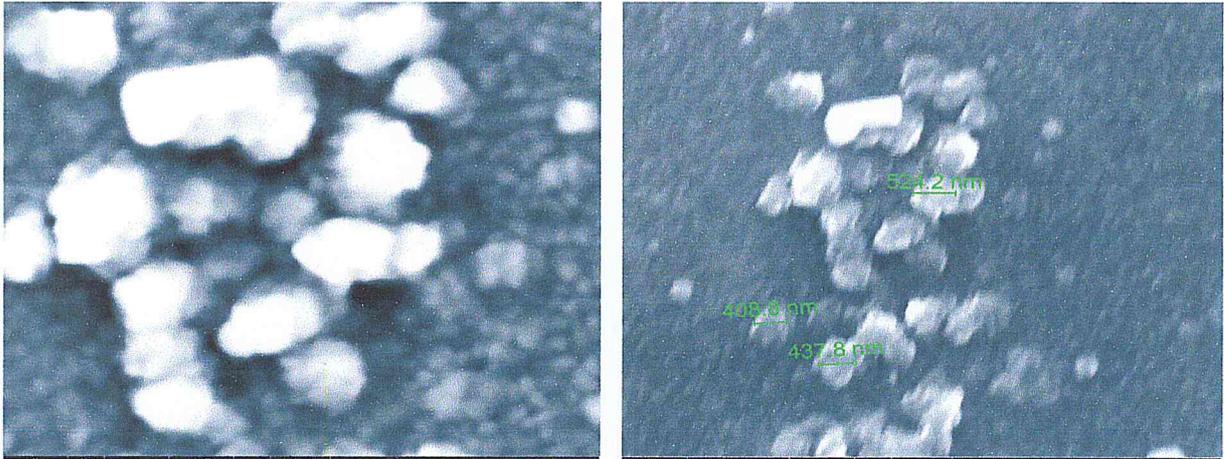


Figure 4. 5: Aspect morphologique illustrant quelques agrégations rares de VO₂ d'une granulométrie d'environ 400 à 500 nm.

4.2.2. Caractérisations DRX

Pour les deux échantillons (VO₂/Au/SiO₂/Si et VO₂/SiO₂/Si), nous avons réalisé la diffraction aux rayons X (DRX) pour déterminer si notre dépôt correspond bien à la phase de dioxyde de vanadium et que notre dépôt ne contienne pas d'autres phase d'oxyde de vanadium telle-que V₂O₅, V₂O₃ etc..., et afin d'apprécier la qualité de croissance. La Figure 4.5 présente les résultats de DRX réalisée sur l'échantillon du VO₂/Au/SiO₂/Si(100).

Nous constatons que cet échantillon présente un pic le plus apparent (couleur bleue) situé à environ $2\theta = 28.00841^\circ$ et de largeur à mi hauteur d'environ $W_{h/2}=0.32642^\circ$ qui est attribué à la phase monoclinique du VO₂ correspondant à l'orientation (011), la valeur de 2θ est plus ou moins décalée car la d'après la base de données du diffractomètre. Le pic d'orientation (0 1 1) est à 27.878° . Ainsi il est important de noter que la position du pic est légèrement différente de celle de la position « théorique ». Cette différence est probablement engendrée par le désaccord de maille [82]. En effet ce déplacement des pics est peut être due qu'au faits que le substrat de silicium ou or est comprimé ou étiré, (contraintes due eu dépôt des couches). Alors les distances interréticulaires varient. Ceci entraîne une variation de la position des pics. En mesurant les déplacements des pics, on peut en déduire la déformation de la maille, et donc, à partir des coefficients élastiques, la contrainte résiduelle dans le matériau [112].

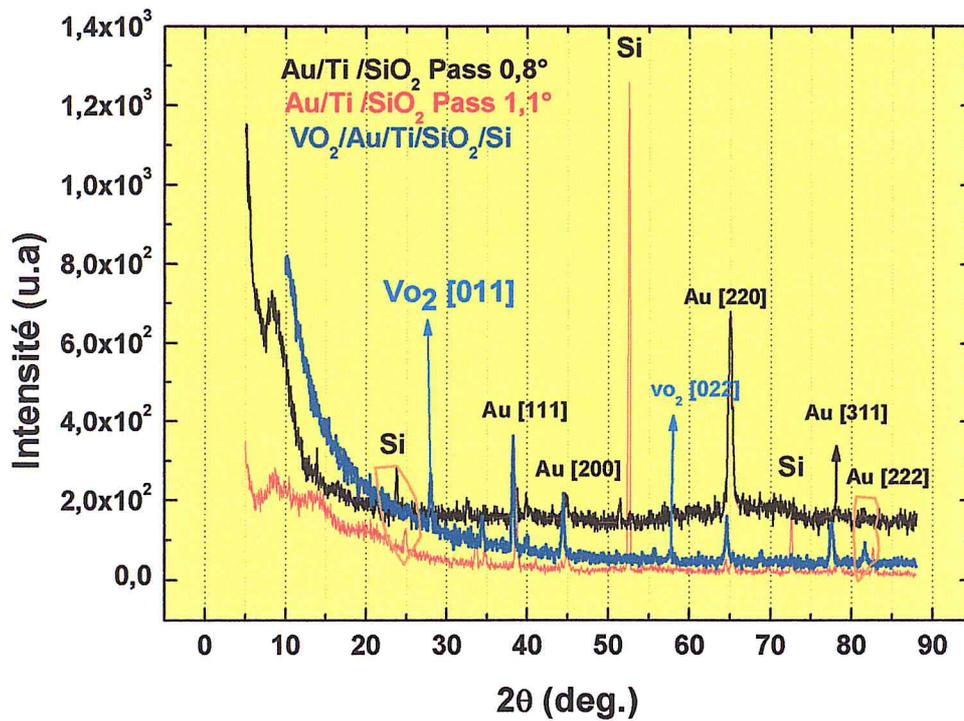


Figure 4. 6: Mesures DRX réalisées sur l'échantillon VO₂/Au/SiO₂/Si.

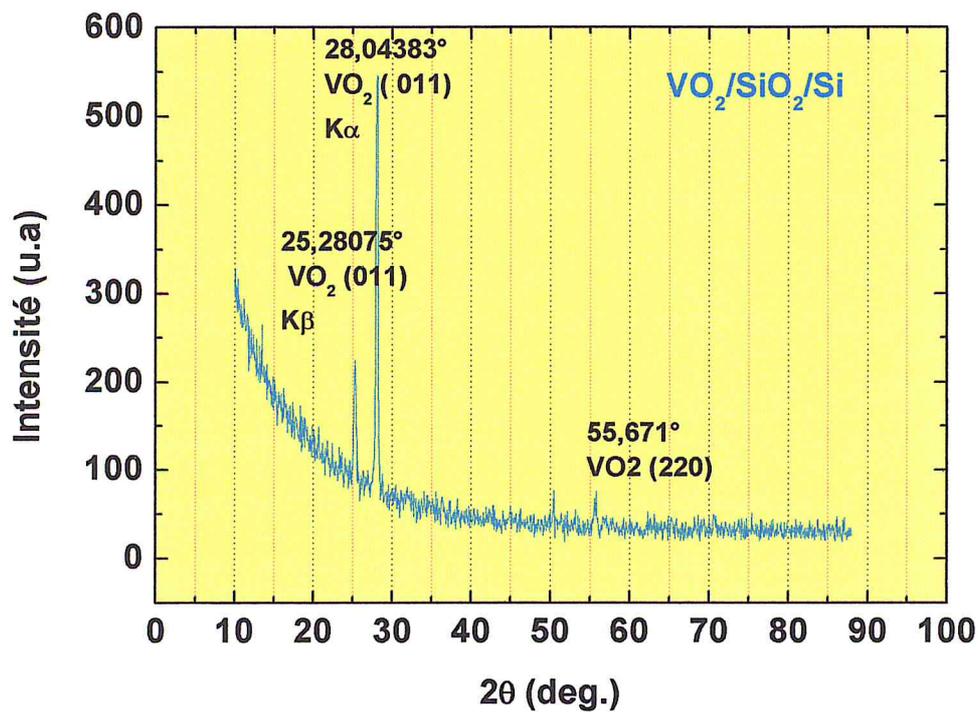


Figure 4. 7: Mesures DRX réalisées sur l'échantillon VO₂/Si.

Dans la figure 4.6 sont présentés les résultats de l'échantillon VO₂/SiO₂/Si(100). la croissance de cette couche du dioxyde de vanadium est effectuée sur un substrat de silicium avec un oxyde natif.

Nous constatons la présence d'un pic le plus dominant situé à environ $2\theta = 28.04383^\circ$ qui est attribué à la phase monoclinique du VO₂ qui correspond à l'orientation (011). La valeur de 2θ est plus ou moins décalée c'était le cas dans le premier échantillon. Nous remarquons la présence d'autres orientations situées à $2\theta = 25,28^\circ$, $2\theta = 50.45^\circ$ et $2\theta = 55.67^\circ$. Nous constatons que notre dépôt favorise une direction préférentielle (011).

Afin d'évaluer la taille moyenne des cristallites D, nous avons utilisé la formule de Scherrer:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{w \cos \theta}$$

Dont w est la largeur à mi-hauteur (*Full Width at Half Maximum*, ou FWHM) de la raie de diffraction qui est calculée par une interpolation autour de $2\theta = 28.00727^\circ$ en utilisant la fonction pseudo-Voigt1 par ORIGIN, voir figure 4.7, qui est un outil complet d'analyse de données et de mise en forme graphique. λ est la longueur d'onde Cu_{K α} qui est égale à 1,5406 Å et θ l'angle de Bragg correspondant au pic (011) du VO₂.

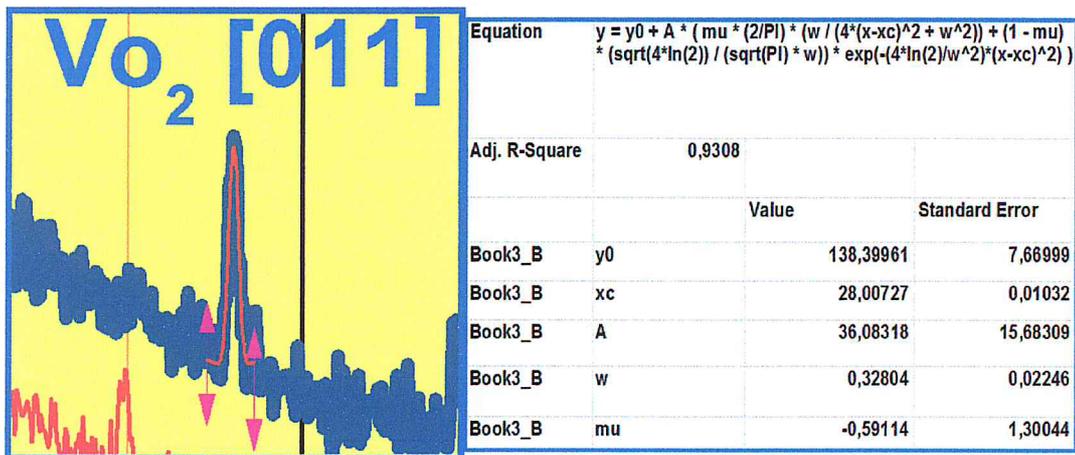


Figure 4. 8: une interpolation autour de $2\theta = 28.00727^\circ$ par la fonction pseudo-Voigt1 par ORIGIN à côté un tableau qui résume les paramètres extraits, échantillon VO₂/Au/SiO₂/Si(100).

La valeur de D est d'ordre de 25 nm pour l'échantillon VO₂/Au/Ti/SiO₂/Si(100) et d'environ 26,25 nm pour l'échantillon VO₂/Si(100). Par contre les résultats du MEB (figure 4.2 et figure 4.3) montrent une taille des cristallites d'environ 70-90nm. Ceci montre probablement que les grains visualisés par le MEB sont composés de plusieurs cristallites et que les deux résultats sont du même ordre de grandeur.

4.2.3. CARACTERISATION EDS

Une microanalyse chimique élémentaire de la surface des échantillons par la méthode EDX (*Energy Dispersive X-ray*) a été effectuée pour procéder à une analyse chimique quantitative de la surface des échantillons. Nous pouvons remarquer dans les spectre d'analyse EDS figure 4.8 et figure 4.9 la présence d'atomes de l'élément déposé, le vanadium ainsi que l'oxygène.

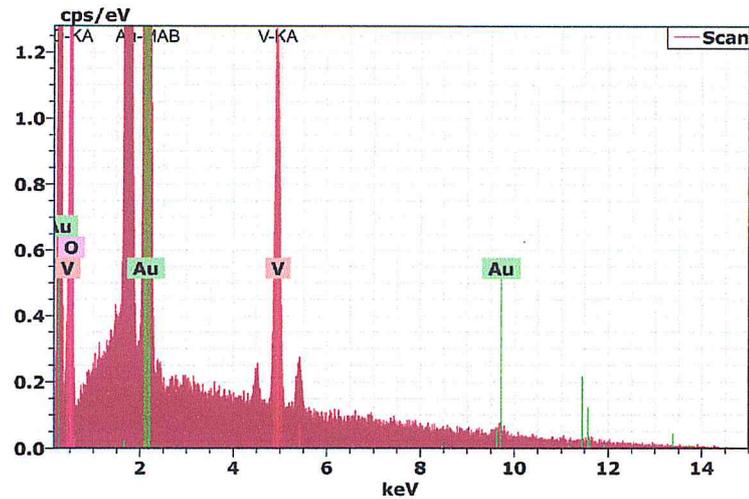


Figure 4. 9: Spectre d'analyse EDS de l'échantillon VO₂/Au/Ti/SiO₂/Si(100).

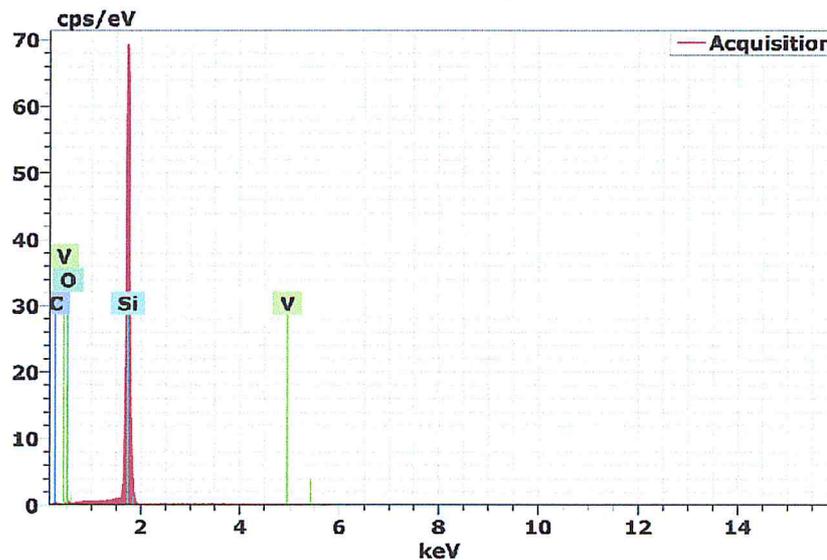


Figure 4. 10: Spectre d'analyse EDS de l'échantillon VO₂/Si(100).

Afin d'apprécier la dispersion de l'élément vanadium, une cartographie par EDS a été effectuée figure 4.10 juste dans le cas de l'échantillon VO₂/Si(100). nous pouvons observer la présence et la dispersion de l'élément vanadium couleur bleue avec différente proportion selon les régions.

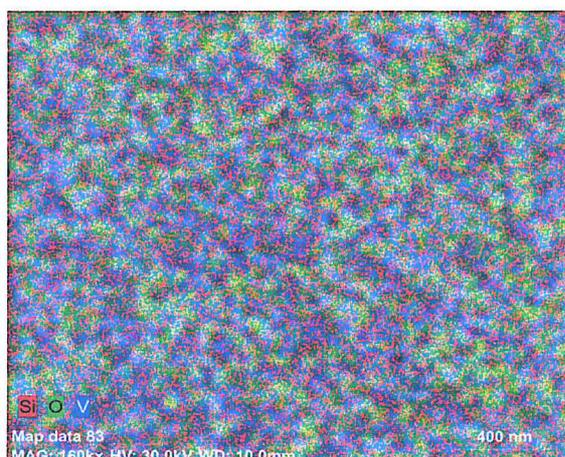


Figure 4. 11 : Cartographie des éléments constituant l'échantillon VO₂/Si(100).

4.3. MESURE DE L'ÉPAISSEUR DU DÉPÔT PAR MEB

Des observations par MEB ont été effectuées sur des coupes transverses. Ces coupes sont faciles à réaliser sur des dépôts ayant comme substrat de base le silicium. Ces observations permettent de mesurer l'épaisseur des couches déposées ainsi que d'observer la morphologie de leurs croissances. La figure 4.11 montre une coupe transverse de l'échantillon VO₂/Au/Ti/SiO₂/Si. Nous pouvons observer quatre parties de différents contrastes, partant de la droite. La première est identifiée comme le substrat de base de silicium (100), juste après une deuxième couche de SiO₂ avec un contraste sombre dont l'épaisseur est estimée à 450 nm. Suit par une troisième couche avec un contraste plus brillant qui correspond à l'électrode de l'or Au avec une épaisseur d'environ 200 nm et finalement une quatrième couche de VO₂ d'une épaisseur d'environ 500 nm.

Pour confirmer la mesure de l'épaisseur de la couche de VO₂ nous avons tracé le profil d'analyse EDS des éléments le long de l'épaisseur de l'échantillon VO₂/Au/Ti/SiO₂/Si (on s'intéresse au vanadium). Nous remarquons que l'épaisseur du VO₂ pour le cas de cet échantillon est estimée à 500nm qui coïncide avec les mesures faites par le MEB.

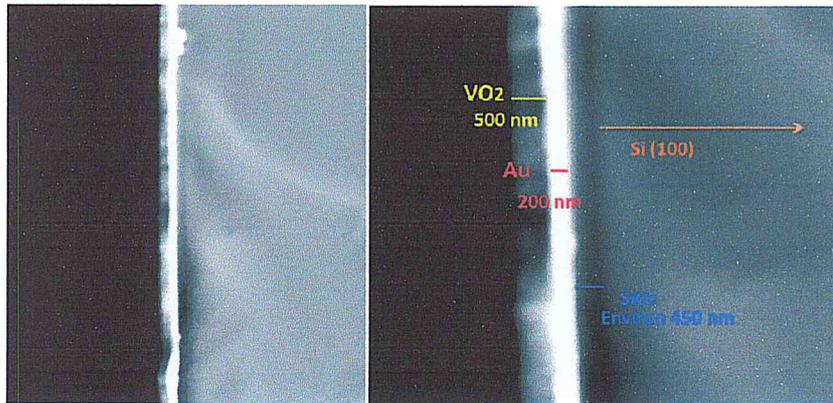


Figure 4. 12: Images MEB de coupes transverses de dépôts de VO₂/Au/Ti/SiO₂/Si(100).

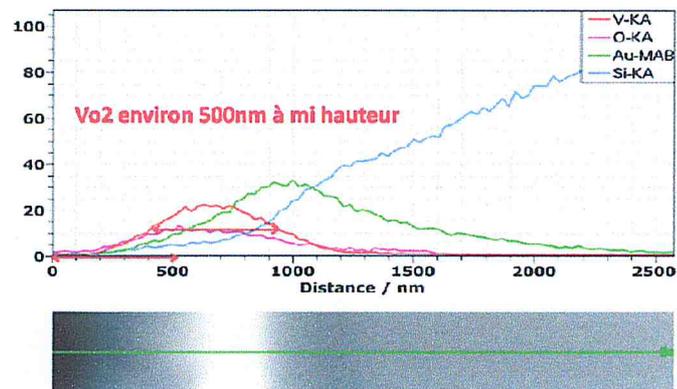


Figure 4. 13: Profil d'analyse EDS des éléments le long de l'épaisseur des couches déposées, cas de VO₂/Au/Ti/SiO₂/Si(100).

La figure 4.13 montre une image MEB d'une coupe transversale de l'échantillon VO₂/Si nous pouvons nettement observer que l'épaisseur de la couche de VO₂ est estimée à environ 750 nm.

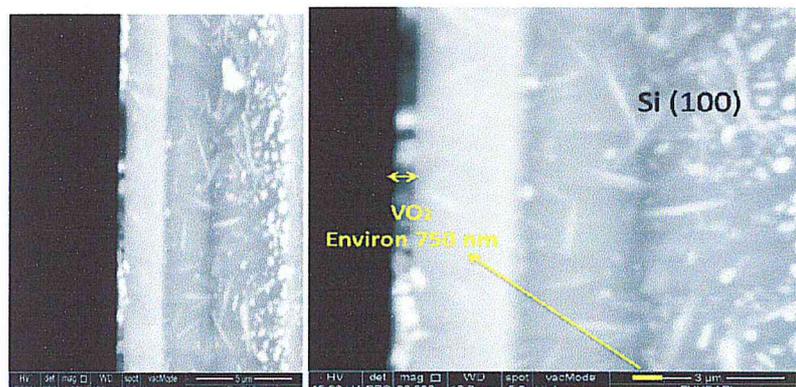


Figure 4. 14: Images MEB de coupes transverses de dépôts de VO₂/Si(100).

Nous pouvons probablement remarquer que avec les mêmes conditions de dépôt de VO₂ le fait de changer le substrat sur le quelle la croissance est effectuée l'épaisseur du dépôt finale peut changer.

4.4. RESULTATS ET DISCUSSIONS: CARACTERISATION ELECTRIQUE DES COUCHES DE VO₂

4.4.a Transition de phase

Les figures 4.15 et 4.16 montrent la variation de la résistance des échantillons VO₂/Au/SiO₂/Si (figure 4.15) et VO₂/Si (figure 4.16), en fonction de la température (montante et descendante) et pour différentes tensions appliquées, la mesure a été faites sur la surface et en deux pointes. Cette résistance est calculée a partir des courbes I(V) en fonction de la température (voir annexe F). Il est nettement clair que le contraste de la transition (de la résistance) est plus important dans l'échantillon VO₂/Si. Cette transition est de quatre ordres de grandeur (3MΩ-400Ω). Par contre la transition de l'échantillon VO₂/Au/SiO₂/Si est de deux ordre de grandeurs (1kΩ-10Ω). La transition avec la température sans application de la tension de l'échantillon VO₂/Au/SiO₂/Si est autour de 70°C en montant et autour de 78°C en descendant pour un balayage en tension V_{up} de la valeur 0.03V vers 1.9V et une température autour de 82°C en montant et autour de 77°C en descendant pour un balayage en tension inverse à partir de 1.9V vers 0.03V .Concernant l'échantillon VO₂/Si la transition avec la température sans application de la tension est autour de 80°C en montant et autour de 70°C en descendant pour un balayage en tension V_{up} de la valeur 0.5V vers 20V et une température autour de 75°C en montant et autour de 68°C en descendant pour un balayage en tension inverse à partir de 20V vers 0.5V. Ces températures coïncident avec celle des travaux de littérature [83, 85, 98, 105].

L'effet de l'application de la tension est plus apparent dans l'échantillon VO₂/Au/SiO₂/Si, plus la tension appliquée est grande plus la température de transition de phase et plus faible. En effet, nos résultats montrent un découplage, entre une transition purement électronique (actionnement électrique de Mott : transition de R pour des températures inférieures à la température critique de transition 68°) et une transition structurale. Ces résultats coïncident avec les travaux de Kim et al [98] qui ont constaté que les deux transitions (Mott et Structurel) ne se produisent pas de façon simultanée et que l'on observe entre les deux la présence d'une phase métallique de type monoclinique. Nous notons que la transition électronique est nettement plus rapide que la transition structurale. Nous

pensons que l'effet observé dans l'échantillon $\text{VO}_2/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (diminution de température de transitions avec l'application de la tension) est due au fait que le dépôt est effectué sur une couche d'or ce qui permet l'injection des électrons dans la couche de VO_2 déposée. Nous notons, que les échantillons déposés ont les mêmes propriétés morphologique et structurale voir résultats et discussion du Chapitre 4 section 4.1.

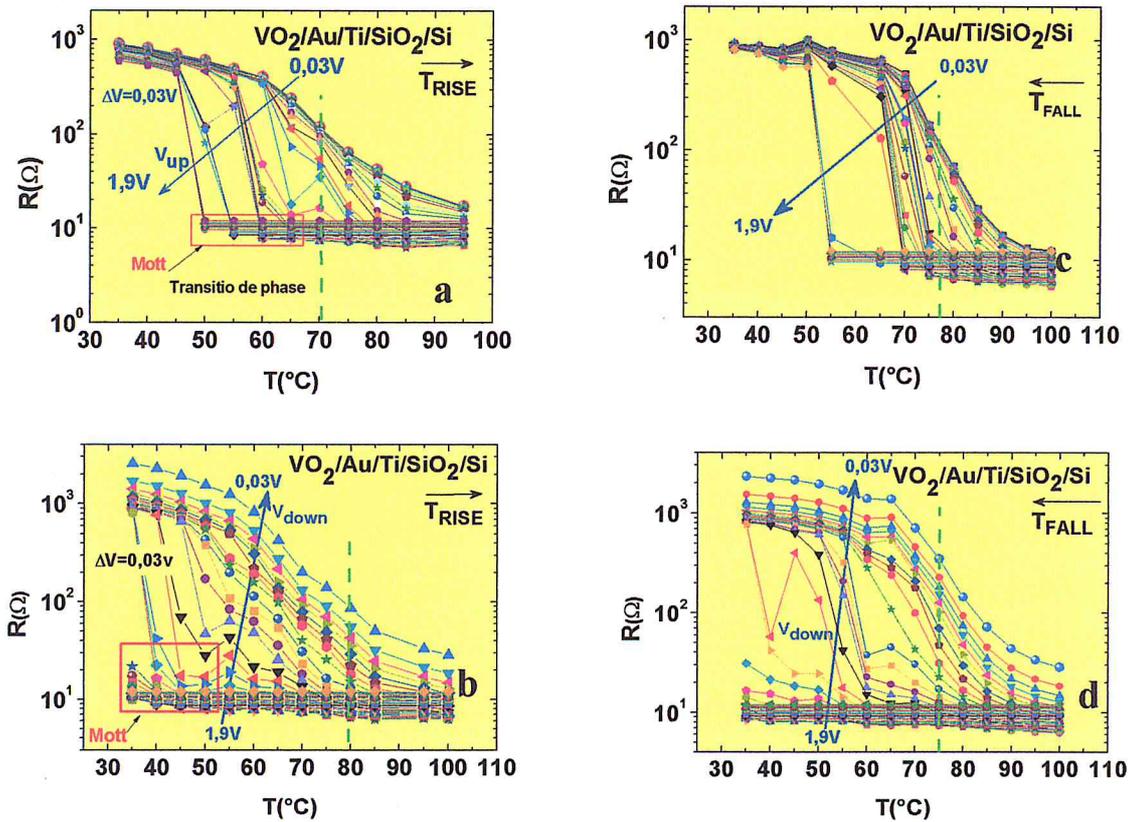
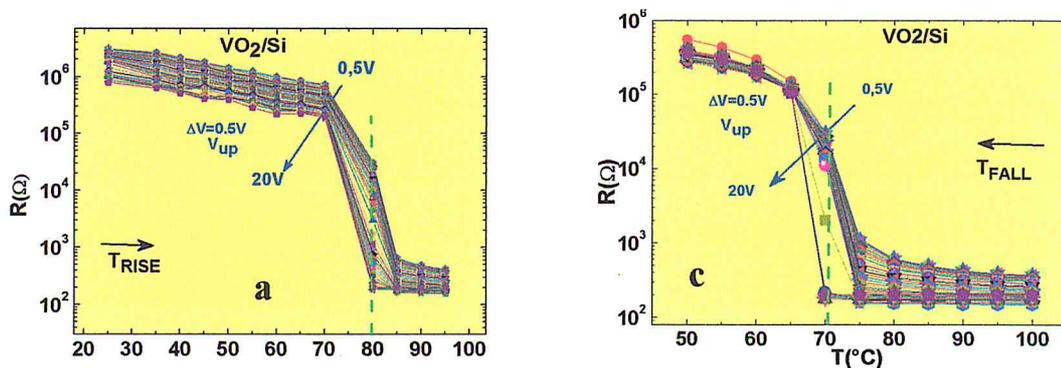


Figure 4. 15: Transition de phase de l'échantillon $\text{VO}_2/\text{Au}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ a)et b) Température montante c)et d) Température descendante.



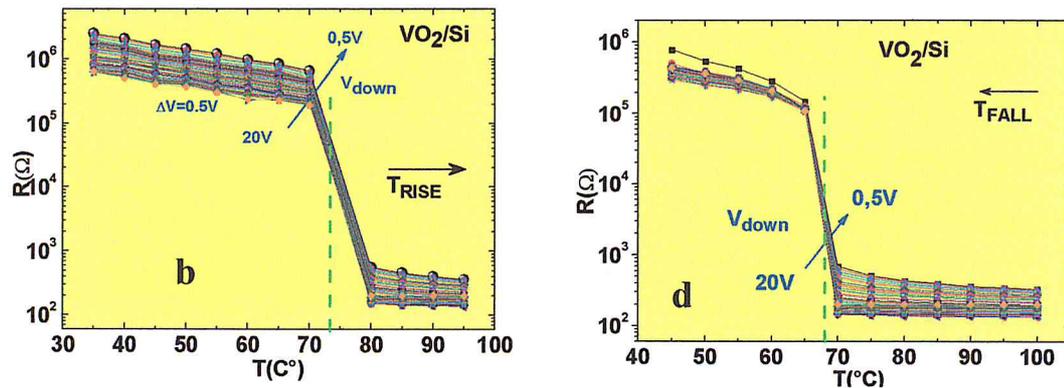


Figure 4. 16: Transition de phase de l'échantillon VO₂/SiO₂/Si(100) a)et b) Température montante c)et d) Température descendante.

4.4.b Effet hystérésis

La figure 4.17 montre la présence de l'effet hystérésis dans les échantillons VO₂/Au/SiO₂/Si et VO₂/Si en fonction de la température et de la tension appliquée. La largeur de l'effet hystérésis en température est de 10°C pour les deux échantillons. Tandis que, nous remarquons que l'effet hystérésis est plus rapide dans l'échantillon VO₂/Au/SiO₂/Si que dans l'échantillon VO₂/Si. En plus les tensions de déclenchement de cet effet sont très faibles ; Les tensions de transition montante V_H et descendante V_L sont respectivement V_H=1.5 V et V_L=0.5V. Ces tensions sont compatibles avec la technologie MEMS (ou CMOS) faible puissance. Ainsi, nous pouvons dire que nos échantillons peuvent être utilisés comme mémoire dans les dispositifs électroniques.

Nos résultats montrent un découplage entre une transition (actionnement électrique Mott) purement électronique, (transition de R pour des températures inférieures à la température critique de transition 68°) et une transition structurelle.

Dans la figure 4.18 on a des résultats qui coïncident avec les travaux de Kim et al [83, 98, 100] qui ont constaté que les deux transitions (Mott et Structurel) ne se produisent pas de façon simultanée et que l'on observe entre les deux la présence d'une phase métallique de type monoclinique.

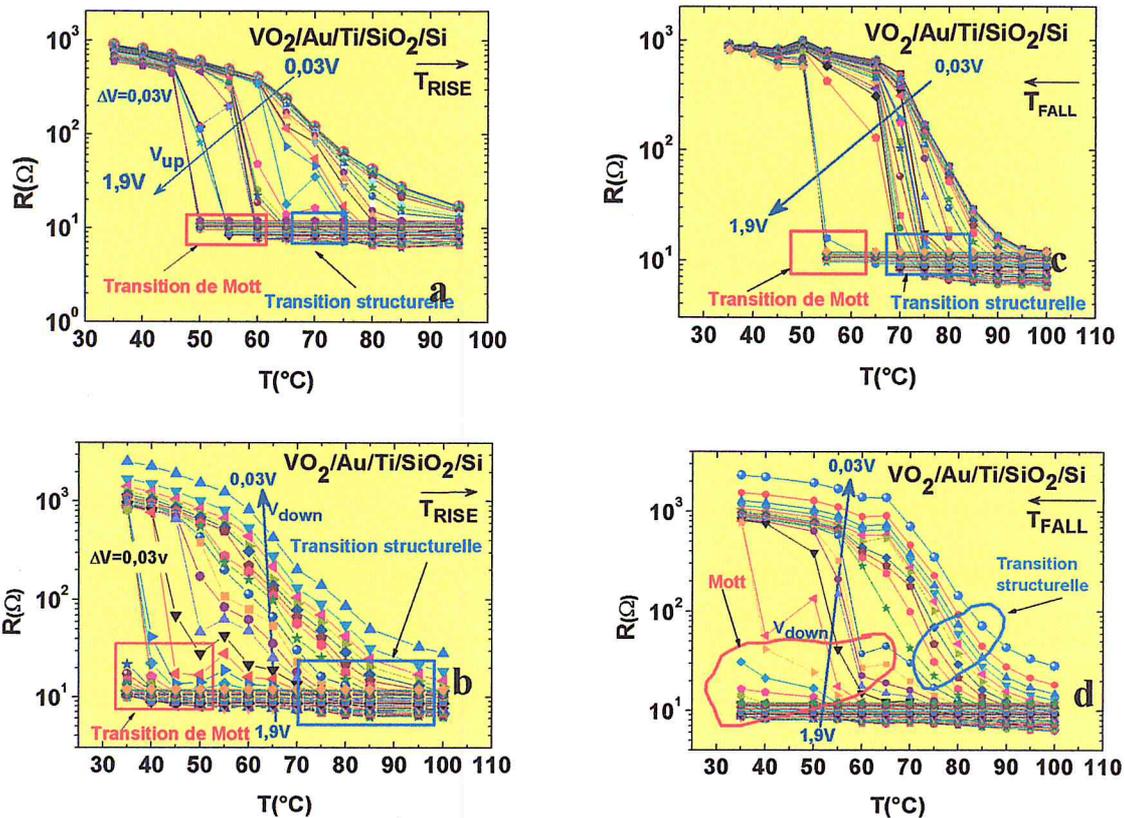


Figure 4. 17: Échantillon $\text{VO}_2/\text{Au}/\text{SiO}_2$ Pointes en surface.

4.5 DOMAINES D'APPLICATIONS PROBABLES

On remarque que le contraste de transition de l'échantillon (isolant-métallique) VO_2/Si est bien plus grand que celui de VO_2/Au . Ainsi l'échantillon VO_2/Si peut être sélectionné pour la réalisation de commutateurs thermiques [83]. Lorsque la phase est isolante, il est équivalent à une forte résistance, le commutateur est à l'état bloqué (OFF). Au contraire, lorsque la phase est métallique, il peut être schématisé par une faible résistance, le commutateur est à l'état passant (ON). Comme le montre la figure 4.19 [83].

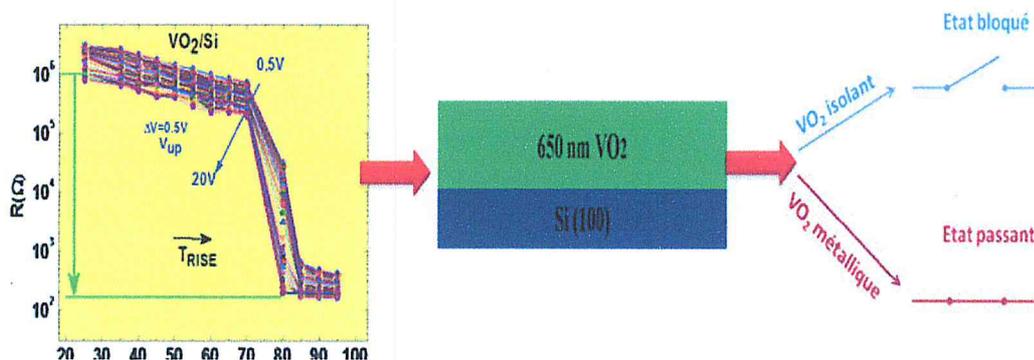


Figure 4. 18: Commutateur à base de VO₂ de type 2-terminaux et son schéma électrique équivalent dans l'état isolant et métallique.

Par contre dans le cas de l'échantillon VO₂/Au, nous remarquons une large hystérésis. La caractéristique statique, obtenue avec un balayage de la tension appliquée aux bornes de l'échantillon (pointes en surface) entre les valeurs minimales et maximales d'environ -3V et 3V respectivement, fait apparaître un cycle d'hystérésis constitué des caractéristiques ON, ou «*Low Resistance State*» (LRS) (résistance minimale R_{on}) et OFF, ou «*High Resistance State*» (HRS) (résistance maximale R_{off}) comme indiqué dans la figure 4.20. Ces caractéristiques sont linéaires autour de 0. Nos résultats peuvent regroupés des caractéristiques identiques que celles du memristor [75]. Ce qui signifie que l'échantillon VO₂/Au peut être considéré comme un dispositif non volatile qui se comportent comme une simple résistance sous un faible champ électrique, se qui le rend apriori qualifié pour des applications dans le domaine des mémoire (memristor).

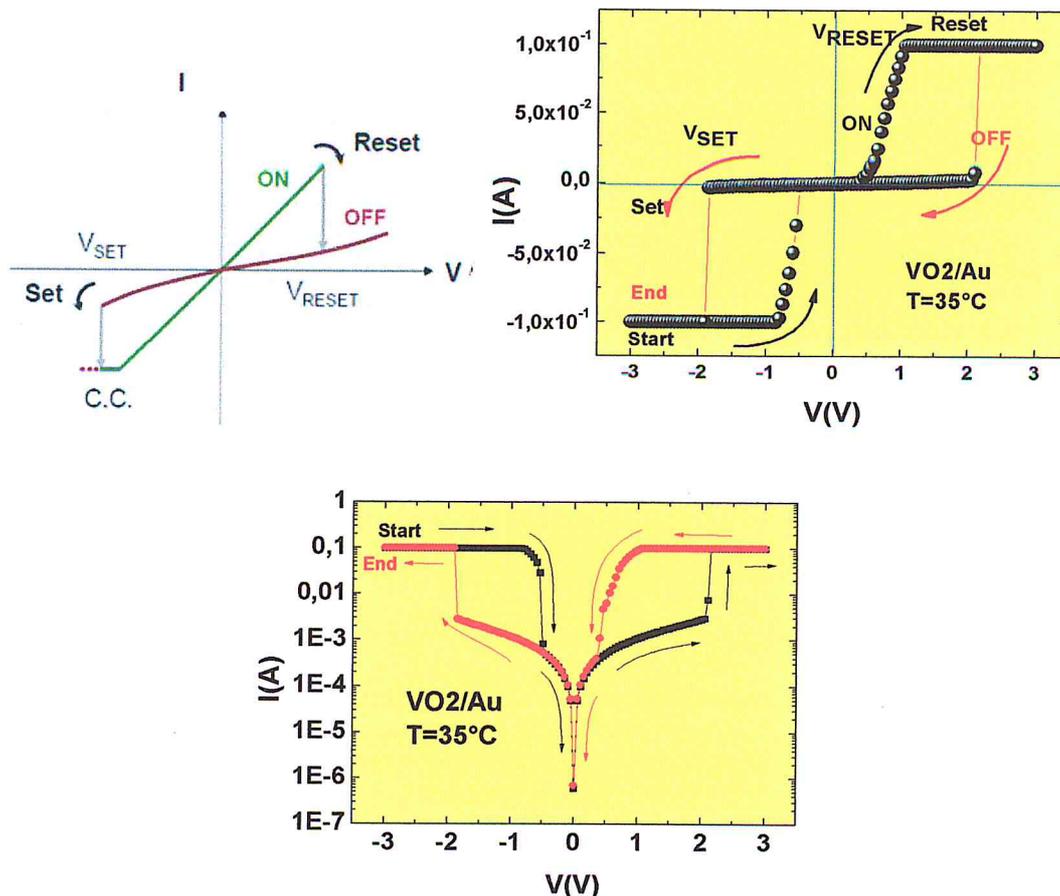


Figure 4. 19: Caractéristique d'un memristor.

4.6. CONCLUSION

Dans ce dernier chapitre, nous avons abordé l'étude des caractéristiques électrique et thermique des couches minces de VO₂. Ceci dans la perspective de les utiliser dans des dispositifs qui ont un comportement memristif. Le travail vise à montrer que les propriétés memristifs pourraient être améliorées par la bonne maîtrise de la microstructure et la qualité cristalline des couches VO₂ déposées. Ceci démontre, pour les applications memresistif, l'importance de l'effet du substrat sur les propriétés structurales et électriques des couches de dioxyde de vanadium (VO₂). Nos dépôts ont été caractérisés par des techniques d'analyse morphologiques, structurelles et électriques. Les résultats des caractérisations électriques indiquent un comportement de la caractéristique résistance-température (résistance en fonction de la température) dévoilant un contraste de la transition plus important dans l'échantillon VO₂/Si. Par contre, l'effet de la tension électrique est plus apparent dans l'échantillon VO₂/Au : plus la tension appliquée est grande alors plus la température de transition de phase est faible. En effet nos résultats montrent un découplage entre une transition purement électronique et une transition structurale. Ces résultats sont en accord avec la littérature. Les résultats obtenus, montrent que la largeur et la tension de déclenchement de l'effet hystérésis ainsi que le contraste de transition de la couche de VO₂, sont largement influencés par la nature de substrat. En effet, les résultats obtenus montrent que les tensions de déclenchements sont faible et les largeurs de l'effet hystérésis sont large pour les couches VO₂ déposées sur l'or VO₂/Au (utilisation memresistor). Par contre, les couches déposées sur substrat de silicium (VO₂/Si) montrent un grand contraste de transition, quatre ordre de grandeurs, ce qui les qualifie en tant qu'excellent candidat pour des applications de commutateurs thermiques.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

Ce travail concerne l'élaboration et l'étude des propriétés des couches minces de dioxyde de vanadium (VO_2) sur deux types de substrats. L'application visé est le dispositif memristor. Les couches de VO_2 ont été déposées par ablation laser (PLD) sur substrat de silicium (Si) ou sur une couche d'or (Au). L'analyse structurale des couches déposées est effectuée en utilisant la diffraction de rayons X afin d'assurer l'existence de la phase du VO_2 et de pouvoir ainsi apprécier la taille des cristallites. L'épaisseur des couches déposées et leurs qualité granulaire sont évaluées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les propriétés physiques des couches de VO_2 déposées ont été étudiées à l'aide des mesures électriques. Enfin, la transition de phase de ces couches déposées, est étudiée en utilisant l'évolution de la caractéristique courant-tension $I(V)$ en fonction de la température.

Tout d'abord, nous avons commencé par une étude bibliographique illustrant les progrès réalisés dans la microélectronique au cours des dernières décennies ainsi que le domaine de stockage de données, évoquant les différents types de mémoires. Par la suite, les dispositifs memristors sont introduits comme solution d'échange afin de repousser la limite prématurée de la technologie silicium pour des mémoires plus performantes dans le futur proche.

Puis, afin de surmonter le défi des limites physiques de la miniaturisation électronique, les scientifiques explorent de nombreuses voies technologiques nouvelles. Parmi celles-ci, le memristor : une nano-résistance à effet mémoire. Cette dernière semble promis à un bel avenir. Différentes technologies ont été proposées pour réaliser ces memristors. La plupart sont basées sur des phénomènes dits de « resistive switching » où des variations de résistance sont induites par des changements conséquents à la structure du matériau lui-même (changement de phase). Nous avons également évoqué la controverse, toujours totalement non résolue, concernant la nature du mécanisme de transition impliqué dans le VO_2 à travers la littérature.

Nos couches déposées montrent une morphologie de surface d'aspect granulaire avec une granulométrie autour de 70-80 nm pour les deux dépôt (sur silicium et sur or) et une orientation cristallographique la plus dominante d'axe (011).

Les résultats des caractérisations électriques indiquent un comportement de la caractéristique Résistance-Température (résistance dépendent de la température ou transition induite par température) dévoilant un contraste de la transition plus important dans les couches déposées sur le silicium (VO_2/Si). Par contre l'effet de l'application de la tension (transition induite par champ) est plus apparent dans les couches déposées sur l'or (VO_2/Au). De plus, les résultats obtenus montrent que la largeur et la tension de déclenchement de l'effet hystérésis ainsi que le contraste de transition de la couche de VO_2 , sont largement influencés par la nature de substrat. En effet, nos résultats montrent que les tensions de déclenchement sont faibles et les largeurs de l'effet hystérésis sont larges pour les couches VO_2 déposées sur l'or (VO_2/Au) (possibilité de les utiliser comme des memristors). Par contre, les couches déposées sur substrat de silicium (VO_2/Si) montrent un grand contraste de transition, quatre ordres de grandeurs, ce qui les qualifient à être de bon candidats pour les applications de commutateurs thermiques.

Ces deux dépôts réalisés nous ont permis d'étudier quelques détails des caractéristiques. La perspective de mener des caractérisations plus poussées afin de mesurer la capacité de rétention, l'endurance ou encore la variabilité des caractéristiques de ces dispositifs en utilisant à la fois des rampes de tension des impulsions, est très encourageante. Ceci permettra d'ouvrir, par excellence, l'horizon des possibilités d'exploitation de ces dépôts comme dispositifs memristifs. Bien sûr, une étude d'optimisation des paramètres technologique tel que type des dépôts, leurs épaisseurs, devra être menée. Dans un autre volet d'architecture des systèmes, un effort devra être mené pour l'intégration des memristors dans les circuit neuromorphique ou les synapse artificielle.

L'utilisation du dioxyde de vanadium pour réaliser ces memristors peut offrir une large gamme de possibilités afin améliorer la fiabilité du fait que le VO_2 peut être dopé par plusieurs éléments tel que le tungstène (W), le chrome (Cr). Aussi, il est intéressant d'étudier l'impact d'autres substrat telle que l'aluminium, platine et l'impact de l'épaisseur ainsi que sur la réduction de la taille des échantillons. Ces changements pourraient aussi apporter des indices supplémentaires sur les mécanismes physiques gouvernant le comportement du memristor. La perspective de ces futurs études, en plus de nous apporter des informations sur

le mécanisme, va peut être nous permettre de mieux analyser le comportement de ces memristors quand nous diminuons encore plus la taille des dispositifs.

REFERENCES

- [1] Gordon E. Moore Electronics, Volume 38, Number 8, April 19, 1965.
- [2] G. E. Moore, "Progress in Digital Integrated Electronics." © 1975 IEEE. Reprinted, with permission, from Technical Digest 1975. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.
- [3] O. Bonnaud, Lyon, 12 février 2014, Le réseau national de formation CNFM dans le contexte de la microélectronique vers la nanoélectronique.
- [4] Laurent Gouzènes, STMicroelectronics, "La micro et la nano-électronique" Novembre 2005.
- [5] Disco, Cornelius; van der Meulen, Barend (1998). Getting new technologies together. New York: Walter de Gruyter. pp. 206–207. ISBN 3-11-015630-X. OCLC 39391108. Retrieved August 23, 2008.
- [6] Théo Cabaret. Étude, réalisation et caractérisation de memristors organiques électro-greffés en tant que nanosynapses de circuits neuro-inspirés. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud- Paris XI, 2014. Français. <NNT : 2014PA112168>. <tel-01196515>.
- [7] Robert Pezzani, 10èmes entretiens physique-industrie, "Composants semi-conducteurs de puissance La réduction des pertes conduit leur évolution" STMicroelectronics.
- [8] Kevin Vermast, "Management de l'innovation. Miniaturisation des composants et évolution de la micro-informatique; CAHIERS DU LAB.RII – DOCUMENTS DE TRAVAIL, Laboratoire de Recherche sur l'Industrie et l'Innovation Université du Littoral Côte d'Opale, mars 2012.
- [9] M. Claude Saunier, rapport sur l'évolution du secteur de la micro/nanoélectronique ; du 25 juin 2008.
- [10] <https://www.htc.com/fr/about/ans-de-la-loi-de-moore..60935.html> www.itrs.net/Links/2011ITRS/Home2011.htm.
- [11] <http://www.lemondeinformatique.fr/actualites/lire-ce-qu-il-faut-retenir-des-50-ans-de-la-loi-de-moore-60935.html>.
- [12] <http://www.lefigaro.fr/sciences/2014/04/20/01008-20140420ARTFIG00169-les-puces-electroniques-flirtent-avec-leurs-limites.php>.

- [13] <http://www.rtflash.fr/loi-moore-va-bientot-atteindre-ses-limites-spintronique-se-prepare-prendre-releve/article>.
- [14] Roadmap of 2011 edition can be downloaded from the following URL. <<http://www.itrs.net/Links/2011ITRS/Home2011.htm>>.
- [15] An Chen; Emerging Research Devices (ERD), ITRS;" Beyond-CMOS Technology Roadmap";The ConFab May 19-22, 2015.
- [16]
- [17] F. Bedeschi, R. Fackenthal, C. Resta, E. Donze, M. Jagasivamani, E. Buda, F. Pellizzer, D. Chow, A. Cabrini, G. Calvi, R. Faravelli, A. Fantini, G. Torelli, D. Mills, R. Gastaldi, and G. Casagrande. A bipolar-selected phase change memory featuring multi-level cell storage. *Solid-State Circuits, IEEE Journal of*, 44(1):217–227, 2009. doi:10.1109/JSSC.2008.2006439.
- [18] T. Nirschl, J. Phipp et al Write strategies for 2 and 4-bit multi-level phase-change memory. In *Electron Devices Meeting, 2007. IEDM 2007. IEEE International*, pages 461–464, 2007. doi:10.1109/IEDM.2007.4418973.
- [19] J. Lee, H. Park, et al. Highly scalable phase change memory with CVD GeSbTe for sub 50nm generation. In *VLSI Technology, 2007 IEEE Symposium on*, pages 102–103, 2007a. doi:10.1109/VLSIT.2007.4339744.
- [20] H. Chung, B. H. Jeong, et al. A 58nm 1.8V 1Gb PRAM with 6.4MB/s program BW. In *Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers (ISSCC), 2011 IEEE International*, pages 500–502, 2011. doi:10.1109/ISSCC.2011.5746415.
- [21] G. Servalli. A 45nm generation phase change memory technology. In *Electron Devices Meeting (IEDM), 2009 IEEE International*, pages 1–4, 2009. doi:10.1109/IEDM.2009.5424409.
- [22] M. Suri, O. Bichler, et al. CBRAM devices as binary synapses for low-power stochastic neuromorphic systems: Auditory (cochlea) and visual (retina) cognitive processing applications. In *Electron Devices Meeting (IEDM), 2012 IEEE International*, 2012. In press.
- [23] Olivier BICHLER; Réseau de neurones [cs.NE]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. <NNT : 2012PA112289>; tel-00781811, version 1 - 28 Jan 2013.
- [24] R. Bez, E. Camerlenghi, A. Modelli, and A. Visconti, *Proc. IEEE*, 91, 4 (2003)
- [25] Hong S. Memory technology trend and future challenges. *IEEE Int Electron DevMeet* 2010:292–5.
- [26] A. Makarov et al. / *Microelectronics Reliability* 52 (2012) 628–634.
- [27] Kryder MH, Kim CS. After hard drives – what comes next? *IEEE Trans Magn* 2009;45:3406.

- [28] Tsuchida K, et al. A 64 Mb MRAM with clamped-reference and adequate-reference schemes. In: IEEE ISSCC; 2010. p. 258–60.
- [29] Sheu S-S et al. A 4 Mb embedded SLC resistive-RAM macro with 7.2 ns read–write random-access time and 160 ns MLC-access capability, in: IEEE ISSCC; 2011. p. 200–2.
- [30] Otsuka W, Miyata K, Kitagawa M, Tsutsui K, Tsushima T, Yoshihara H, Namise T, Terao Y, Ogata K. A 4 Mb Conductive-bridge resistive memory with 2.3 GB/s read-throughput and 216 MB/s program-throughput. In: IEEE ISSCC; 2011. p. 210–1.
- [31] [doc043] Audrey Bastard Analyse physique de matériaux pour application aux Mémoires à Changement de Phases (PCRAM) ;Thèse soutenue publiquement le 5 septembre 2012,UNIVERSITÉ DE GRENOBLE.
- [32] K. Kinoshita et al, Appl. Phys. Lett. 89, 103509 (2006).
- [33] K. Kim & S. Y. Lee, Microelectron. Eng. 84, pp. 1976-1981 (2007).
- [34] R. Waser & M. Aono, Nat. Mater. 6, 11 (2007).
- [35] H. P. R. Frederikse et al, Physical Review, 134, 2A (1964).
- [36] A. Baikalov et al, Appl. Phys. Lett. 83, 957 (2003).
- [37] J. G. Simmons & R. R. Verderber, Proc. Royal Soc. London A, 301, pp.77-102 (1967).
- [38] T. Fujii et al, Appl. Phys. Lett. 86, 012107 (2005).
- [39] M. J. Rosenberg et al, Phys. Rev. Lett. 92, 178302 (2004).
- [40] R. Fors et al, Phys. Rev. B, 71, 045305 (2005).
- [41] H. Sim, H. Choi, D. Lee, M. Chang, D. Choi, Y. Son, E.-H. Lee, W. Kim, Y. Park, I.-K. Yoo and H. Hwang, Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International, pages 758-761, (2005).
- [42] I. G. Baek et al, Tech. Dig. IEDM 2004, pp. 587-590 (2004).
- [43] D. C. Kim et al, Appl. Phys. Lett. 88, 23 (2006).
- [44] Chua, L.O.: Nonlinear circuit foundations for nanodevices, Part I: the four-element torus. Proc.IEEE 91 (2003).
- [45] M. N. Kozicki & W. C. West, US Patent 5-761-115 (1996).
- [46] M. N. Mitkova et al, Phys. Rev. Lett. 83, 19 (1999).
- [47] M. N. Kozicki et al, Superlatt. Microstruct. 34, pp. 459-465 (2003).
- [48] Y. Bernard et al, Microelectron. Eng. 88, 814-816 (2011).

- [49] M. Kund et al, Tech. Dig. IEDM, pp. 754-757 (2005).
- [50] M. N. Kozicki et al, IEEE Trans. Nanotechnol. 4, 3, pp.331-338 (2005).
- [51] H. Honigschimid et al, Tech. Dig. VLSI, pp. 110-111 (2006).
- [52] C. H. Sie, PhD dissertation, Iowa State University, Proquest/UMI publication #69-20670,(1969).
- [53] C.H. Sie, A.V. Pohm, P. Uttecht, A. Kao and R. Agrawal, IEEE, MAG-6, 592, (1970).
- [54] S. Lai, Int. Electron Devic. Meet., Washington, DC, (2003).
- [55] A. Pirovano, A.L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pelizzer, S. Hudgens, and R. Bez, Tech.Dig. – Int. Electron Devices Meet., 29.6.1 (2003).
- [56] J.H. Oh, J.H. Park, Y.S. Lim, H.S Lim, Y.T Oh, J.S. Kim, J.M. Shin, Y.J. Song, K.C. Ryoo, D.W. Lim, S.S. Park, J.I. Kim, J.H. Kim, J. Yu, F. Yeung, C.W. Jeong, J.H. Kong, D.H. Kang, G.H. Koh, G.T. Jeong, H.S. Jeong, K. Kim, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. 2.6, (2006).
- [57] Y.C. Chen, C.T. Rettner, S. Raoux, G.W. Burr, S.H. Chen, R.M. Shelby, M. Salinge, W.P. Risk, T.D. Happ, G.M. McClelland, M. Breitwisch, A. Schrott, J.B. Philipp, M.H. Lee, R. Cheek, T. Nirschl, M. Lamorey, C.F. Chen, E. Joseph, S. Zaidi, B. Yee, H.L. Lung, R. Bergmann, and C. Lam, IEDM Tech. Dig., p346910.1-4, (2006).
- [58] [doc009]Olivier BICHLER; Apprentissage neuro-inspiré avec des nano-dispositifs memristifs CEA, LIST Laboratoire Calcul Embarqué 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
- [59] [doc071] L. Chua. Resistance switching memories are memristors. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 102:765–783, 2011. doi:10.1007/s00339-011-6264-9. (Cité en page 10.).
- [60] André Chanthbouala. Jonctions tunnel magnétiques et ferroélectriques : nouveaux concepts de memristors.. Matériels Science. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. French. <tel-00932584> .
- [61] Chua, L.O.; “Memristor-the missing circuit element,” IEEE Transactions on Circuit Theory, Sept. 1971, vol. ct-18, (no. 5): 507-519.
- [62] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams. The missing memristor found. Nature, 453(7191):80–83, 2008. doi:10.1038/nature06932.
- [63] Saraju P. Mohanty; Memristor: From Basics to Deployment NanoSystem Design Laboratory (NSDL) Department of Computer Science and Engineering University of North Texas, Denton, TX 76203. Email : saraju.mohanty@unt.edu.
- [64] Chua, L.O., Kang, S.M.: Memristive devices and systems. Proc. IEEE 64, 209–223 (1976).

- [65] [doc119] <http://geeknizer.com/memristor-replace-transistor/>
- [66] Biolek D., B. Z. Pinched hysteretic loops of ideal memristors, memcapacitors and meminductors must be 'self crossing'. *Electron. Lett.* 47, 1385 – 1387 (8).
- [67] D. B. Strukov, J. L. Borghetti, and R. S. Williams. Coupled ionic and electronic transport model of thin-film semiconductor memristive behavior. *Small*, 5(9):1058– 1063, 2009. doi:10.1002/sml.200801323.
- [68] [doc121] M. D. Pickett, D. B. Strukov, J. L. Borghetti, J. J. Yang, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams. Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices. *Journal of Applied Physics*, 106(7):074508, 2009. doi:10.1063/1.3236506.
- [69] T. W. Hickmott. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films. *Journal of Applied Physics*, 33(9):2669–2682, 1962. doi:10.1063/1.1702530.
- [70] J. Joshua Yang¹, Matthew D. Pickett¹, Xuema Li¹, Douglas A. A. Ohlberg¹, Duncan R. Stewart¹ & R. Stanley Williams;" Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal " nanodevices *Nature Nanotechnology* 3, 429 - 433 (2008) Published online: 15 June 2008 doi:10.1038/nnano.2008.160.
- [71] Sahebkhorsani, Seyedmorteza, "A Non-destructive Crossbar Architecture of Multi-Level Memory-Based Resistor" (2015).Theses. Paper 1629.
- [72] <http://www.france-science.org/Le-memristor-devoile-lors-d-un.html>.
- [73] Tetzlaff, Ronald (Ed.) , "Memristors and Memristive Systems", Faculty of Electrical and Computer Engineering Institute of Circuits and Systems Technische Universität Dresden Dresden, Germany , ISBN 978-1-4614-9067-8, ISBN 978-1-4614-9068-5 (eBook) , DOI 10.1007/978-1-4614-9068-5, Springer New York Heidelberg Dordrecht London.
- [74] R. Waser and M. Aono. Nanoionics-based resistive switching memories. *Nature Materials*, 6(11):833–840, 2007. doi:10.1038/nmat2023.
- [75] <http://www.industrie-techno.com/une-memoire-multi-niveaux- ultraperformante.34900>.
- [76] J. Schemmel, A. Grubl, K. Meier, and E. Mueller. Implementing synaptic plasticity in a vlsi spiking neural network model. In *Neural Networks, 2006. IJCNN '06. International Joint Conference on*, pages 1–6, 2006. doi:10.1109/IJCNN.2006.246651.
- [77] X. Jin, A. Rast, F. Galluppi, S. Davies, and S. Furber. Implementing spiketiming-dependent plasticity on spinnaker neuromorphic hardware. In *Neural Networks (IJCNN), The 2010 International Joint Conference on*, pages 1–8, 2010. doi:10.1109/IJCNN.2010.5596372.
- [78] S. H. Jo, K.-H. Kim, and W. Lu. Programmable resistance switching in nanoscale two-terminal devices. *Nano Letters*, 9(1):496–500, 2009b. doi:10.1021/nl803669s.

- [79] B. Govoreanu, et al , $10 \times 10 \text{ nm}^2$ Hf/HfO_x crossbar resistive RAM with excellent performance, reliability and low-energy operation. IEDM 729–732 (2011).
- [80] Heremans, P. et al. Polymer and Organic Nonvolatile Memory Devices. Chem. Mater. 23, 341–358 (2011).
- [81] Zheng, Le. (2015). Memristor-based ternary content addressable memory for data-intensive applications. UC Santa Cruz: Electrical Engineering. Retrieved from: <http://escholarship.org/uc/item/263082g7>
- [82] Rafika Zaabi. Films minces intelligents _a propriétés commandables pour des applications électriques et optiques avancées : dopage du dioxyde de vanadium. Matériaux. Université de Limoges, 2015. Français. <NNT : 2015LIMO0119>. <tel-01289500>.
- [83] LEROY Jonathan. Caractéristiques électriques non-linéaires de la transition isolant-métal du dioxyde de vanadium (VO₂) : Application à la conception de métamatériaux accordables dans le domaine térahertz [En ligne]. Thèse de doctorat : électronique des hautes fréquences et optoélectronique. Limoges : Université de Limoges, 2013. Disponible sur <<http://epublications.unilim.fr/theses/2013/leroy-jonathan/leroy-jonathan.pdf>> (consulté le 02/05/2016).
- [84] A. L. Pergament, G. B. Stefanovich, N. A. Kuldin, A. A. Velichko, « On the Problem of Metal-Insulator Transitions in Vanadium Oxides », Int. Sch. Res. Not., vol. 2013, p.e960627, jul. 2013.
- [85] F.J. Morin ; "Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature" ; Phys. Rev. Lett., 3 (1), 34–36, (1959).
- [86] A. Pergament ; "Metal–insulator transition : the Mott criterion and coherence length" ; J. Phys. : Condens. Matter, 15, 3217–3223, (2003).
- [87] G. Stefanovich, A. Pergament, D. Stefanovich ; "Electrical switching and Mott transition in VO₂" ; J. Phys. : Condens. Matter, 12, 8837-8845, (2000).
- [88] H.-T. Kim, B.-J. Kim, Y. W. Lee, B.-G. Chae, S.J. Yun, "Switching of the Mott transition based on hole-driven MIT theory" ; Physica B, 403, 1434–1436, (2008).
- [89].-T. Kim, B.-J. Kim, S. Choi, B.-G. Chae, Y.W. Lee, T. Driscoll, M. Qazilbash, D.N. Basov ; "Electrical oscillations induced by the metal-insulator transition in VO₂" ; Journal of Applied Physics, 107 (2), 023702, (2010).
- [90] A. Perucchi, L. Baldassarre, E. Arcangeletti, D. Di Castro, P. Postorino, S. Lupi ; "Infrared study of pressure-induced insulator to metal transitions in vanadium oxide compounds at the SISSI@Elettra beamline" ; Infrared Physics & Technology, 51 (5), 440–442, (2008).

- [91] N.F. Mott ; "Metal-insulator transition" ; Reviews of Modern Physics, 40 (4), 677–683, (1968).
- [92] R. Peierls ; "Quantum Theory of Solids" ; 229, (1965).
- [93] P. Baum, D.-S. Yang, A.H. Zewail ; "4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction" ; Science, 318 (5851), 788–792, (2007).
- [94] <http://fr.vieplanete.com/transition-isolant-metal-de-dioxyde-de-vanadium-expliquee-dans-letude.php>
- [95] 2006-2009, Cécile NAPIERALA, Etude de l'émissivité infra-rouge dans des couches minces hybrides d'oxyde de nickel et terre rare, financement CNRS/DGA, Laboratoire LEMA, Patrick LAFFEZ, collaboration DGA Arcueil.
- [97] A. Zylbersztein, N.F. Mott ; "Metal-insulator transition in vanadium dioxide" ; Physical Review B, 11 (11), 4383–4395, (1975).
- [98] T. Kim, Y.W. Lee, B.-J. Kim, B.-G. Chae, S.J. Yun, K.-Y. Kang, K.-J. Han, k.-J. Yee, Y.-S. Lim ; "Monoclinic and correlated metal phase in VO₂ as evidence of the mott transition : Coherent phonon analysis" ; Physical Review Letters, 97 (26), (2006).
- [99] M.M. Qazilbash, M. Brehm, B.-G. Chae, P.-C. Ho, G.O. Andreev, B.-J. Kim, S.J. Yun, A.V. Balatsky, M.B. Maple, F. Keilmann, H.-T. Kim ; "Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging" ; Science, 318 (5857), 1750–1753, (2007).
- [100] Decoupling of Structural and Electronic Phase Transitions in VO₂ Zhensheng Tao, Tzong-Ru T. Han, Subhendra D. Mahanti, Phillip M. Duxbury, Fei Yuan, Chong-Yu Ruan, Kevin Wang, and Junqiao Wu Phys. Rev. Lett. 109, 166406 – Published 18 October 2012 .
- [101] Neuromorphic, Digital and Quantum Computation with Memory Circuit Elements Yuriy V. Pershin and Massimiliano Di Ventra arXiv:1009.6025v3 [cond-mat.mes-hall] 28 Sep 2011
- [102] S. Guha, A. Madhukar, et K. C. Rajkumar, « Onset of incoherency and defect introduction in the initial stages of molecular beam epitaxial growth of highly strained In_xGa_{1-x}As on GaAs(100) », Appl. Phys. Lett., vol. 57, no 20, p. 2110-2112, nov. 1990.
- [103] R. SERHANE Thèse de Doctorat Spécialité : Physique des Matériaux , "ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE TRANSDUCTEURS ULTRASONORES A COUCHES MINCES", Juillet 2014
- [104] S. Lafane ,Memoire de magister , Spécialité: Électronique Quantique "Ablation laser d'une cible composite" 2010
- [105] Ferhati Fariza, "Elaboration de l'oxyde de vanadium V₂O₅ par APCVD:Application photovoltaïque juin 2006 Université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.

- [106] Analyse par diffraction de rayons X Responsable : Kyle Brinkman/Igor Stolichnov DMX-233
- [107] H.P. Klug and L.E. Alexander, X-Ray-Diffraction Procedures, John Wiley & Sons, 1974.
- [108] L.H. Schwartz, J.B. Cohen, Diffraction from Materials, Academic Press, N.Y. 1977.
- [109] <http://ees2.geo.rpi.edu/probe/Images/concepts/concept2.html>
- [110] <http://jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/meb/meb.htm>
- [111] Laure Arbenz. Caractérisation non destructive de la conductivité électrique locale d'une pièce en acier forgée de géométrie non triviale. Journées JCGE'2014 - SEEDS, Jun 2014, Saint-Louis, France. <hal-01083918>
- [112] https://fr.wikipedia.org/wiki/Cristallographie_aux_rayons_X.
- [113] Cadieux, Catherine (2014). Microstructure et propriétés électriques de l'oxyde de vanadium pour les microbolomètres. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal
- [114] A. Cavalleri, C. Tóth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, J.C. Kieffer ; "Femtosecond structural dynamics in VO₂ during an ultrafast solid-solid phase transition" ; Physical Review Letters, 87 (23), 2374011–2374014, (2001).
- [115] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H.H.W. Chong, J.C. Kieffer, R.W. Schoenlein ; "Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂ : A view from the ultrafast timescale" ; Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 70 (16), 1–4, (2004).
- [116] M.M. Qazilbash, M. Brehm, B.-G. Chae, P.-C. Ho, G.O. Andreev, B.-J. Kim, S.J. Yun, A.V. Balatsky, M.B. Maple, F. Keilmann, H.-T. Kim ; "Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging" ; Science, 318 (5857), 1750–1753, (2007).
- [117] C. Weber, D. D. O'Regan, N. D. Hine, M. C. Payne, G. Kotliar, P. B. Littlewood, « Vanadium dioxide: A Peierls-Mott insulator stable against disorder », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no 25, p. 256402, 2012.

ANNEXES

Annexe A

Vocabulaire fréquent pour les mémoires

Tension d'écriture : tension à partir de laquelle la conductivité du dispositif augmente et est mémorisée en cas d'arrêt de la polarisation.

Tension d'effacement : tension à partir de laquelle la conductivité du dispositif diminue et est mémorisée en cas d'arrêt de la polarisation.

États intermédiaires : ensemble d'états ayant une conductivité inférieure à celle de l'état ON (état de conductivité maximale) et supérieure à celle de l'état OFF (état de conductivité minimale).

Forming : ce terme a été utilisé en premier par Hickmott pour désigner l'étape précédant le comportement routinier de ses échantillons. Dans son cas, que cette étape est liée à la formation d'un filament d'ions métalliques issus d'une électrode. Par extension, ce mot a été utilisé pour définir la ou les étapes précédant la mise en routine d'un memristor, même si il n'y a pas formation d'un filament métallique (cela peut être un déplacement de lacunes, des effets électroniques...).

Unipolaire : ce terme est utilisé lorsque les tensions permettant l'écriture et l'effacement d'un dispositif sont toutes les deux de même signe. Un exemple est présenté figure 1a.

Bipolaire : ce terme est utilisé lorsque les tensions permettant l'écriture et l'effacement d'un dispositif sont de signes opposés. Un exemple est présenté figure 1b.

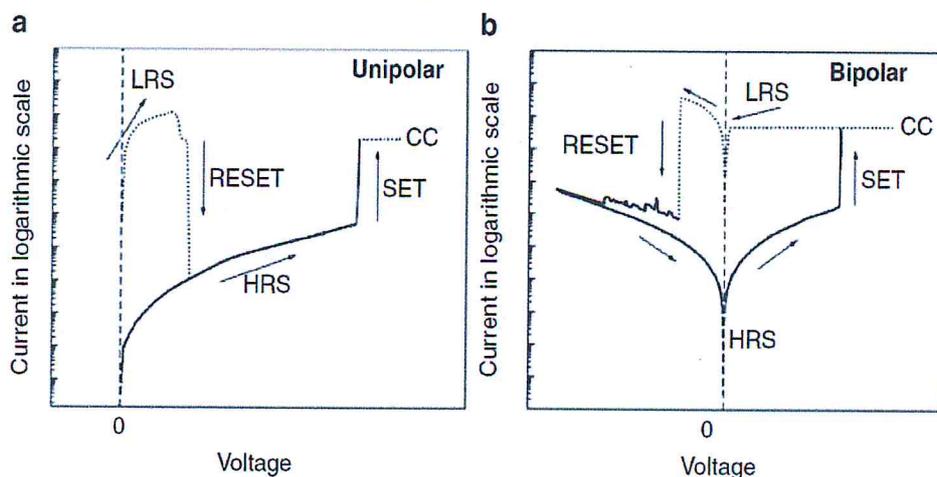


Figure 1 :Exemple d'une caractéristique I-V d'un memristor a) unipolaire b) bipolaire[73].

Annexe B

I. Caractéristiques générales de VO₂

I.1. Structure cristallographique

Un arrangement structural différent est observé de part et d'autre de la transition isolant-métal dans VO₂. En effet, le dioxyde de vanadium passe d'une structure monoclinique (M1) à basse température à une structure quadratique / Rutile (R) à haute température. La figure I.4 illustre les structures de VO₂ dans les deux états, isolant et métallique.

La phase isolante monoclinique (figure 2 (a)) appartenant au groupe d'espace P21/c, est caractérisée par des atomes de vanadium formant des paires le long de l'axe c de la maille. Elle est également caractérisée par l'alternance de courtes (2.613 Å) et longues (3.176 Å) distances de la liaison V-V, chaque paire formée par ces liaisons est « tiltée » pour former un zig-zag le long de l'axe c de la maille. Les paramètres de maille a, b et c de la phase isolante de VO₂ sont 5,7529 Å, 4,5263 Å et 5,3825 Å respectivement.

La structure rutile quant à elle est basée sur une simple maille quadratique avec le groupe d'espace P42/mnm. Les cations de vanadium forment un réseau quadratique centré, les atomes d'oxygène forment un octaèdre déformé autour d'un atome de vanadium, de telle sorte que quatre distances vanadium-oxygène soient équivalentes dans un plan et deux autres distances soient équivalentes dans le plan perpendiculaire à celui-ci. Les octaèdres partagent le même bord le long de l'axe c formant des chaînes infinies. Ces chaînes ont en commun leurs sommets (figure 2 (b)).

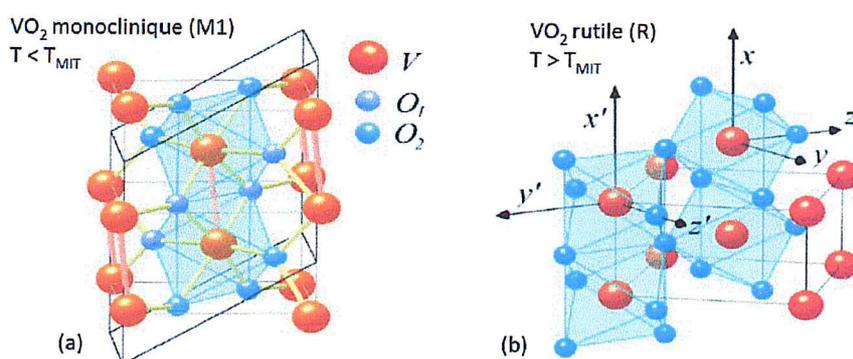


Figure 2 : Structure de VO₂ (a) monoclinique (M1) à basse température et (b) rutile (R) à haute température [15]

I.2. Structure de bandes

Pendant sa transition de phase isolant-métal, la structure de bande de VO₂ change également. A l'état métallique, la structure de VO₂ est constituée de deux bandes ; une bande liante 3d// et une bande anti-liante 3dπ*. En passant de la phase métallique à la phase isolante au cours de la MIT, la bande 3d// est divisée en deux. Nous trouvons donc une bande liante remplie à plus basse énergie appelée 3d// et une autre bande anti-liante vide à une énergie plus élevée appelée 3d//*. Enfin la bande anti-liante 3dπ* est poussée à une énergie plus élevée. En conséquence, une bande interdite et donc un gap E_g de 0,6 à 0,7 eV apparaît en phase isolante [11]. La figure 3 illustre cette transition de bande de VO₂.

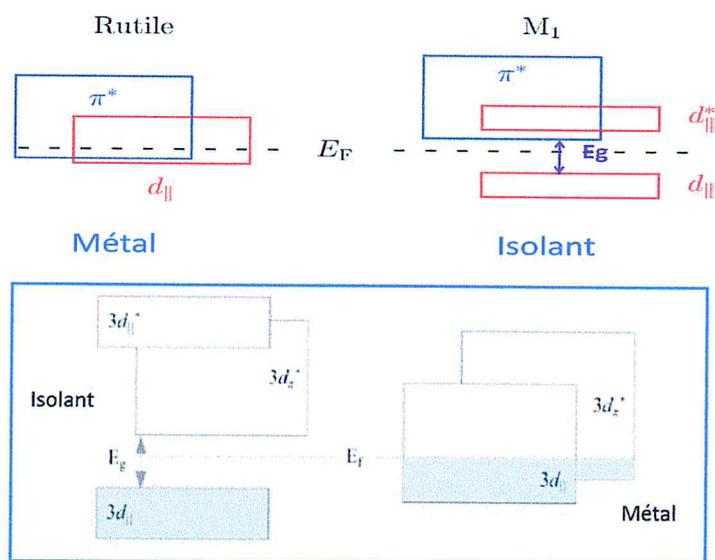


Figure 3 : Structure de bande de VO₂ représentant la transition isolant-métal, Eyert V. The metal-insulator transitions of VO₂: a band theoretical approach. Ann Phys 2002;11(9):650–704.

I.3. Propriétés électriques et optiques

Compte tenu de la modification de la structure de bande et de la transition structurale, la transition isolant-métal du dioxyde de vanadium s'accompagne d'une modification importante de ses propriétés électriques et optiques. En effet, la résistivité électrique diminue de 3 à 5 ordres de grandeur entre les deux états selon la qualité du matériau (jusqu'à 5 ordres de grandeur pour un monocristal [doc086]). La figure suivante (figure 4) présente la résistivité de VO₂ en fonction de la température comparée à d'autres matériaux présentant une transition isolant-métal. Comme on peut le voir, les deux courbes de mesure de la conductivité en montée et en descente de la température ne se superposent pas, formant ainsi un cycle d'hystérésis.

De plus, le dioxyde de vanadium est transparent à basse température dans l'infrarouge, dans le domaine des hyperfréquences et devient opaque et réfléchissant à haute température dans cette même gamme de longueurs d'onde (figure 5).

Comme nous le verrons par la suite, dans le cas de films minces, la nature et l'orientation du substrat et les conditions de dépôt jouent un rôle important sur la qualité de transition du VO₂ et la largeur d'hystérésis. Plusieurs études de l'effet du type et de l'orientation du substrat ont été menées sur substrats de Saphir, Si, SiO₂, MgO, TiO₂ et bien d'autres. Déposé sur un même type de substrat, le dépôt présente une transition qui dépend naturellement de l'orientation cristallographique de ce dernier, puisqu'il impose souvent celle du film.

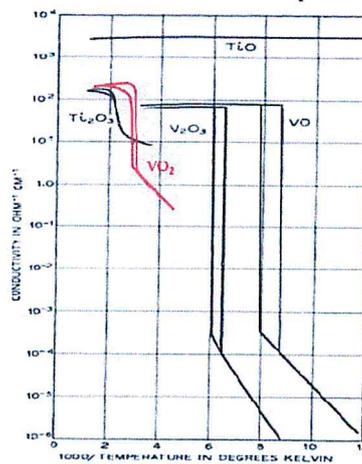


Figure 4 : Propriétés de transition électrique de VO₂ monocristal comparées à d'autres oxydes.

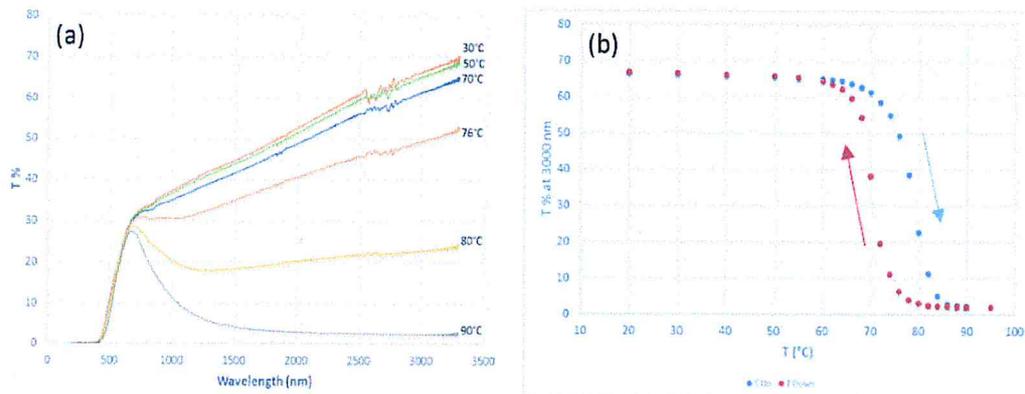


Figure 5 : Transmission optique de VO₂ (a) à différentes températures et longueurs d'ondes et (b) à 3000 nm au cours du chauffage et du refroidissement.

Annexe C

Le processus d'ablation de la cible

Le processus d'ablation de la cible est schématisé sur la figure 6 d'après Jeff Cheung et Jim Horwitz .

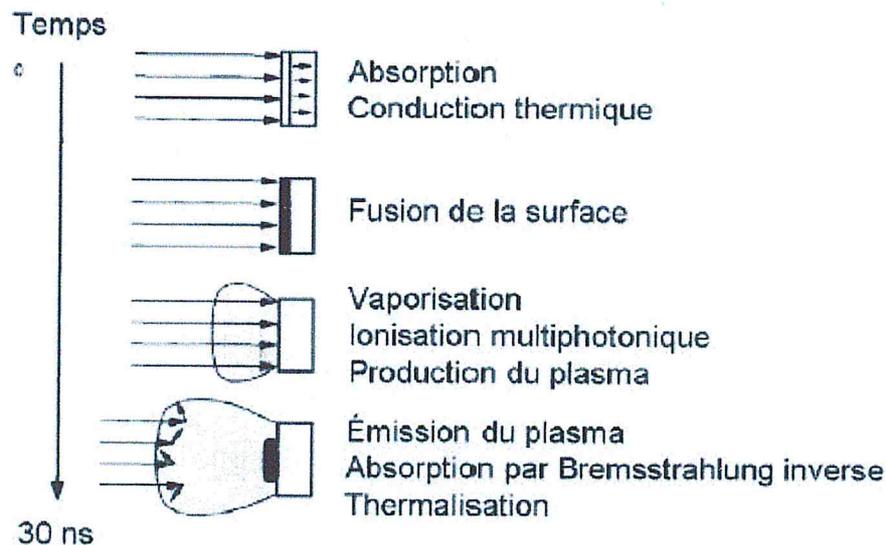


Figure 6 : Représentation des phénomènes se produisant lors de l'ablation laser (d'après Jeff Cheung et Jim Horwitz).

Le faisceau laser incident est absorbé et son énergie est convertie en énergie thermique. Si la cible est métallique, l'énergie des photons laser est directement absorbée par les électrons

(Bremsstrahlung inverse), qui redistribuent ensuite leur énergie au réseau conduisant ainsi à l'échauffement du matériau. Dans le cas des semi-conducteurs et des isolants, des porteurs libres sont tout d'abord créés suite à l'absorption interbande et la suite du processus se rapproche du cas d'une cible métallique.

Lors de l'interaction du laser avec la cible, trois types de phénomènes sont possibles selon la fluence et la durée d'impulsion du laser : l'évaporation, l'ébullition et l'explosion de phase.

- **L'évaporation** consiste en la vaporisation de la surface de la cible sans nucléation de bulles de vapeur. Ce phénomène a lieu lorsque la fluence du laser est élevée et sa durée d'impulsion est longue.

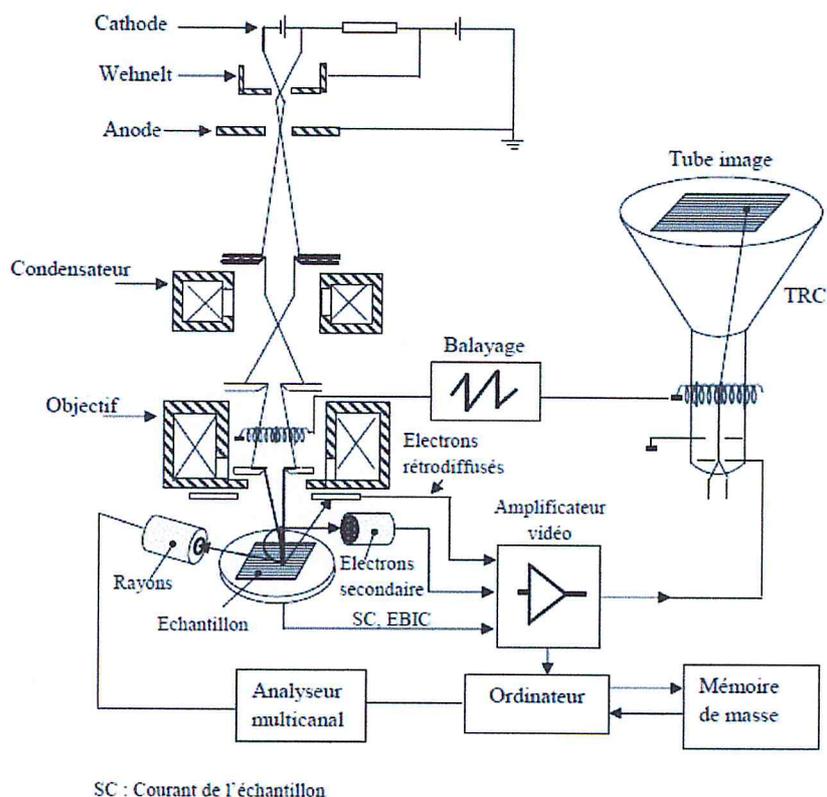
- **L'ébullition** a lieu lorsque la durée d'impulsion laser est suffisamment longue. Dans ce cas, il y a une formation de bulles de vapeur dans la zone fondue par le laser, ces bulles nucléent de façon hétérogène.
- **L'explosion** de phase intervient si la fluence laser est suffisamment forte et la durée d'impulsion suffisamment courte. Dans ces conditions, la nucléation de bulles de vapeur est homogène. La matière chauffée se transforme brutalement en un mélange de vapeur et de gouttes liquides.

Le matériau est décomposé sous l'effet de la propagation des ondes thermiques et de pression engendrées. Un panache d'ablation (contenant des ions, des espèces neutres et des particules) est donc formé suite à l'ionisation du matériau.

Annexe D

Principe du MEB

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon ; le schéma synoptique d'un dispositif MEB est donné par la figure 7.



SC : Courant de l'échantillon

EBIC : electron beam induced current

Figure7: Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage.

Les microscope à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur des interactions électrons-matière. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (figure 8) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

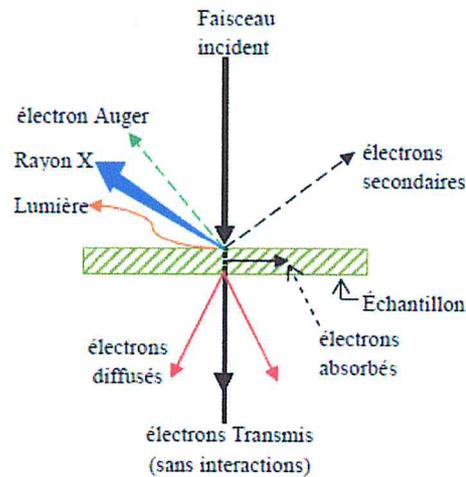


Figure 8 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

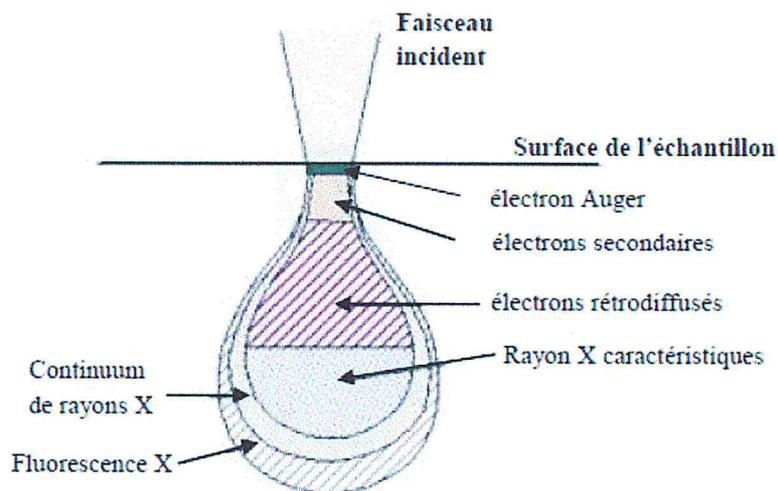


Figure 9 : La poire de diffusion

Type de collision	Effets	Applications
Elastique	Electrons rétrodiffusés "backscattered electrons"	Contraste atomique
Inélastique		Effets de diffraction
	- "Bremmstrahlung" ou rayonnement de freinage entraînant l'émission de rayons X caractéristiques	Microanalyse X
	- Electrons Auger	Analyse de surface
	- Effets radiatifs	Cathodoluminescence
	- Emission d'électrons secondaires	Topographie
	- Génération de paires électron-trou	Contraste de potentiel Courant induit (EBIC)
	- Electrons transmis	Etat cristallin - Composition
	- Electrons absorbés	Topographie - Composition

Table II : Classification des différents événements intervenant dans le MEB

http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html

Annexe E

Spectrométrie en énergie (Energy dispersive spectrometry)

Le détecteur EDS est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé (figure 17 a). Un photon X d'énergie E_0 produit dans le cristal un nombre N de paires électrons-trous proportionnel à l'énergie du photon : $N = E_0 / 3,8$, l'énergie d'ionisation du Si étant de 3,8 eV. $Q = E_0 \cdot e / 3,8$ est la charge collectée par les électrodes. $V = Q / C$ collectée aux bornes d'une capacité en série avec le préamplificateur est donc également proportionnelle à l'énergie du photon incident. Un analyseur multicanaux permet de classer le nombre d'événements en fonction de leur énergie, et donc de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon (figure 17 b).

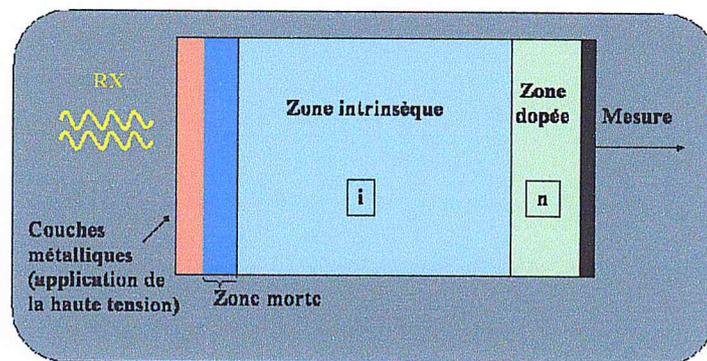


Figure 17 : Spectrométrie EDS : cristal (détecteur).

Le cryostat dans lequel le cristal est maintenu à la température de l'azote liquide est représenté sur la figure 18. Il est nécessaire de maintenir le détecteur à basse température pour deux raisons : avoir une conductivité électrique minimale du semiconducteur en dehors de la présence de paires électrons-trous. - réduire au maximum le bruit de la chaîne d'acquisition ; le préamplificateur, constitué d'un transistor à effet de champ (FET) est d'ailleurs également refroidi. Le cryostat, maintenu sous vide, est fermé par une fenêtre qui doit rester transparente aux photons X : elle peut être en béryllium (permettant la détection des éléments à partir du sodium) ou en polymère ultramine (permettant la détection à partir du bore). L'inconvénient de ce dernier type de fenêtre est d'être extrêmement fragile.

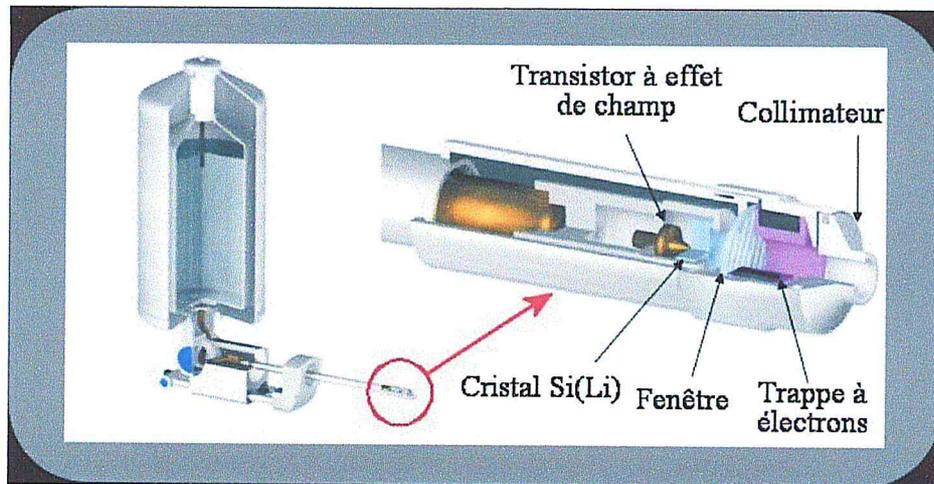


Figure 18 : Les différents composants du détecteur EDS (Copyright Oxford Instruments)

L'électronique associée comporte un dispositif de rejet d'empilement : en effet, si deux photons arrivent presque simultanément dans le cristal, les paires électrons-trous créées par les deux photons s'additionnent et le système détecte un faux photon d'énergie égale à la somme de celles des deux photons incidents. Pour éviter cet artefact, la chaîne électronique élimine systématiquement les deux mesures si l'arrivée d'un nouveau photon est détectée avant que la décroissance du nombre de paires créées par le premier ne soit complète. Il s'ensuit un blocage de la chaîne correspondant à un "temps mort" (exprimé en pourcentage du temps d'acquisition). Ce temps mort est lié à la densité du faisceau incident :

- si le courant de faisceau est très faible, les photons arrivent statistiquement à des intervalles de temps importants et le temps mort est nul ou très faible ; par contre la statistique de comptage est mauvaise.
- si au contraire le courant de faisceau est trop fort, la probabilité de recueillir quasi-simultanément plusieurs photons augmente, le temps mort devient très important et on peut même aboutir à un blocage complet du système. De plus on augmente également la probabilité d'événements simultanés à l'échelle des constantes de temps de la chaîne, qui les considère donc comme provenant d'un photon unique : ceci conduit à l'apparition de pics "somme" non rejetés.
- un bon compromis est de travailler avec un temps mort de l'ordre de 30 % qui est contrôlé en jouant sur le courant de faisceau à l'aide de la bobine condenseur du MEB.

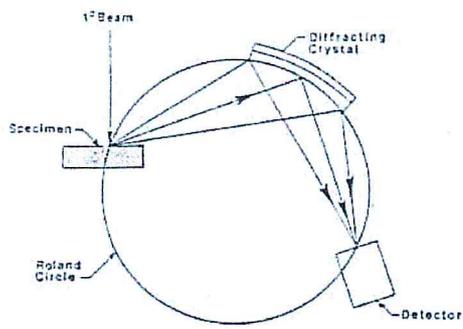
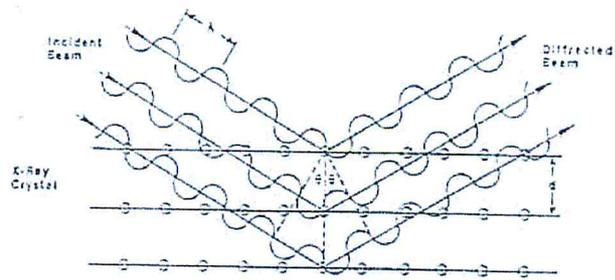


Figure 19 : a) illustration de la relation de Bragg, b) mesure de la longueur d'onde des photons X émis par l'échantillon

http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html

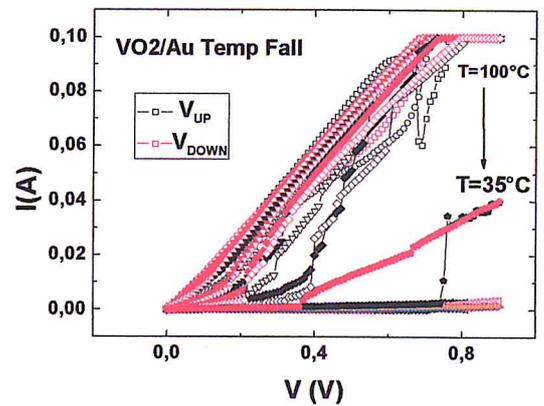
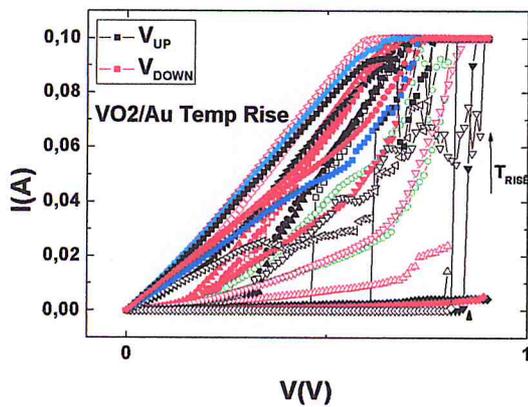
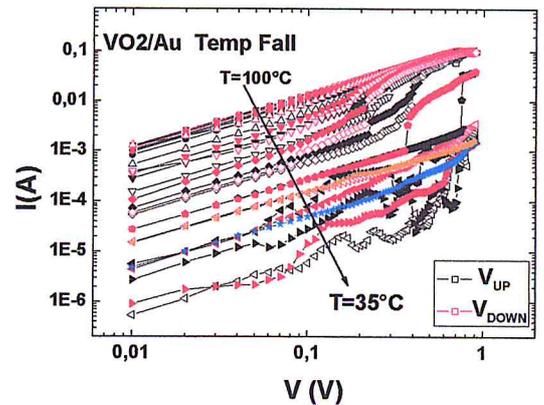
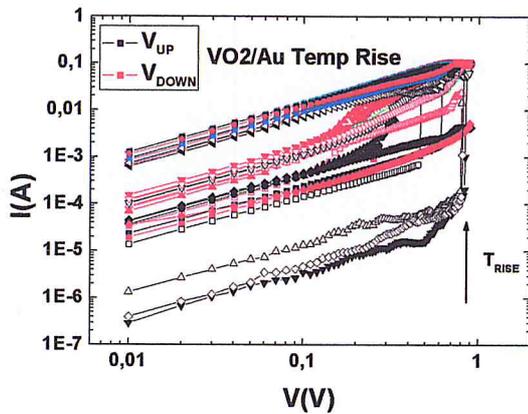
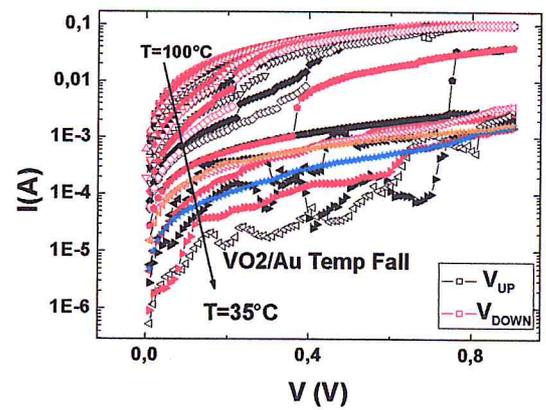
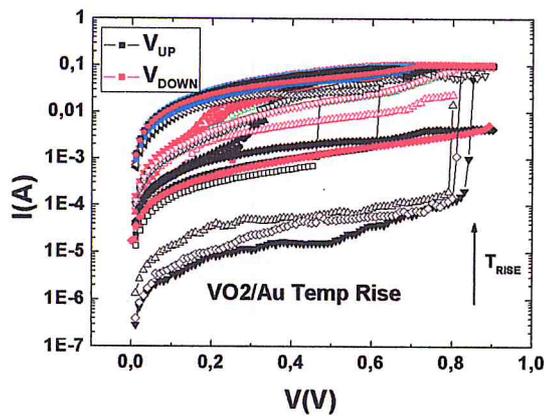
Annexe F

Résumé Des Mesures (stage cdta) (2015/2016)

Echantillon VO₂/Au Pointes en surface (Labo DMN)

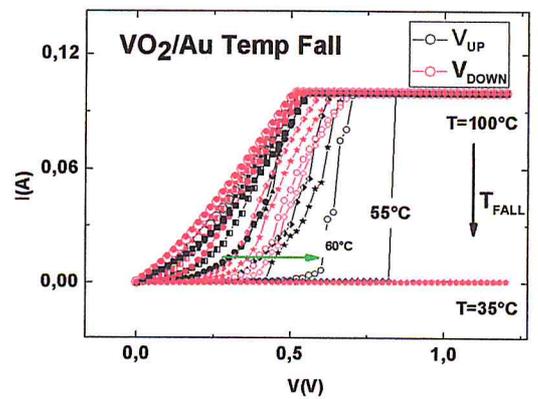
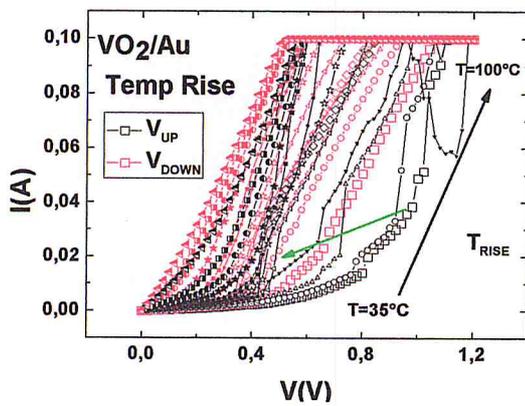
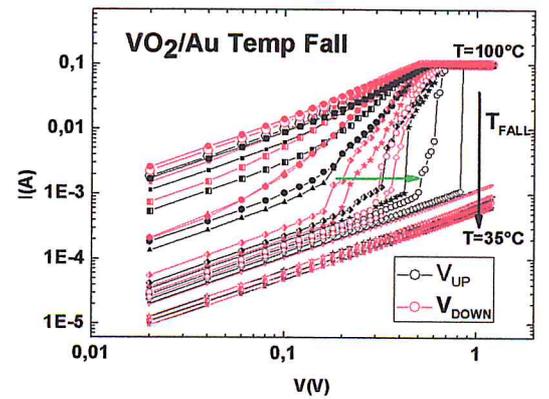
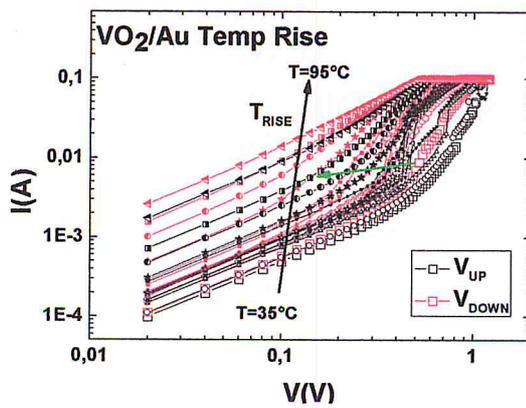
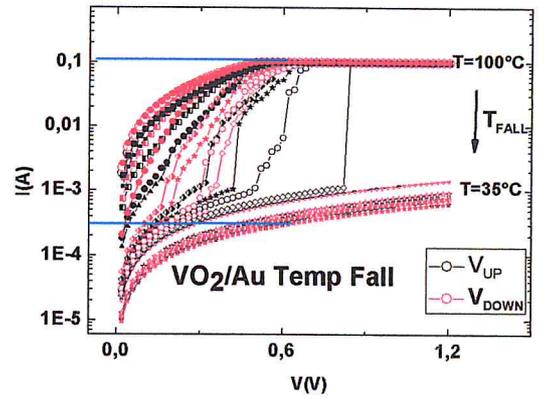
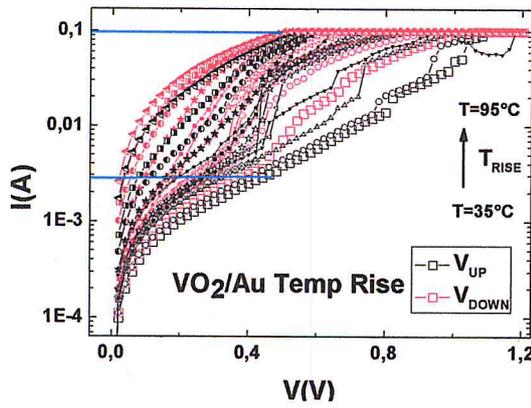
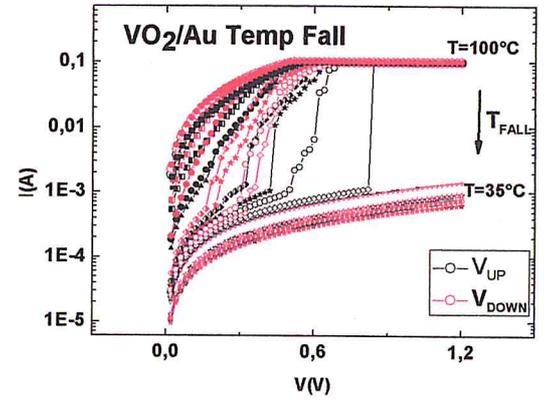
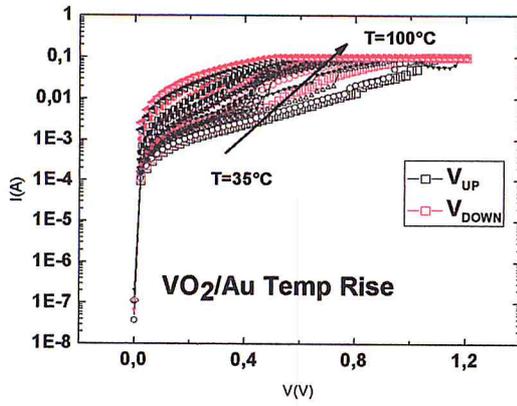
Heating

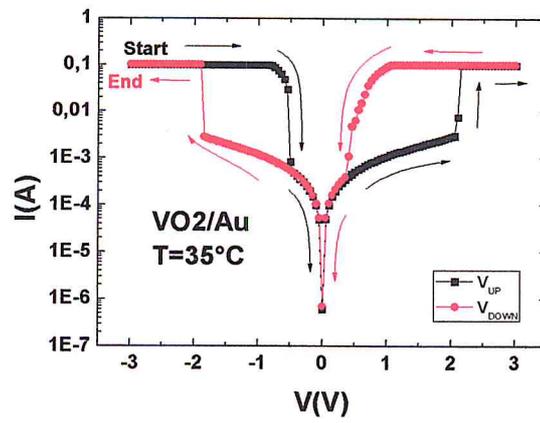
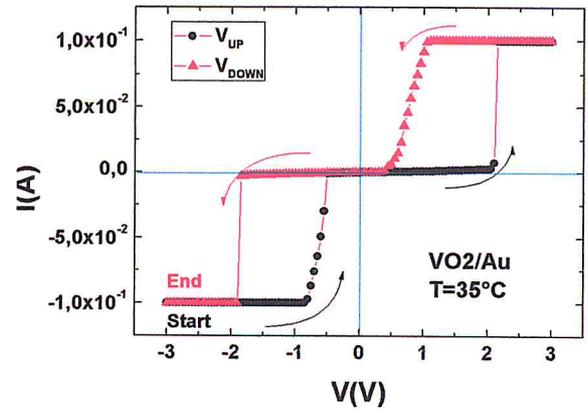
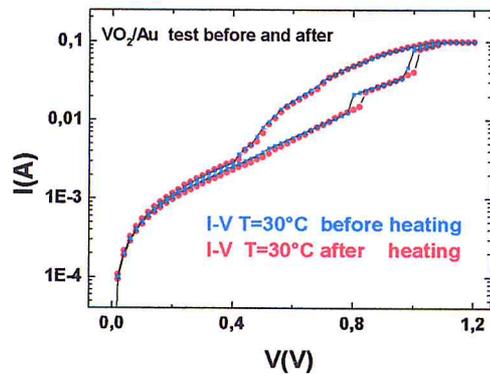
Cooling

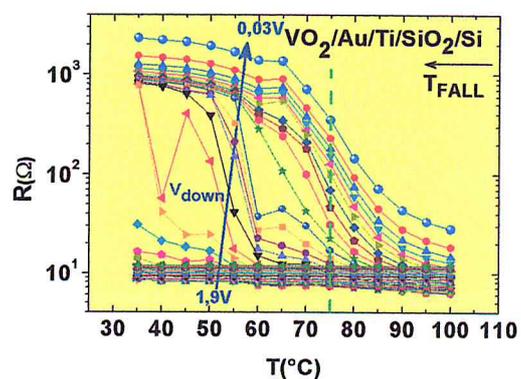
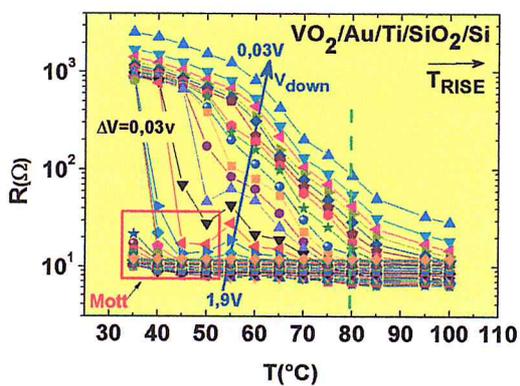
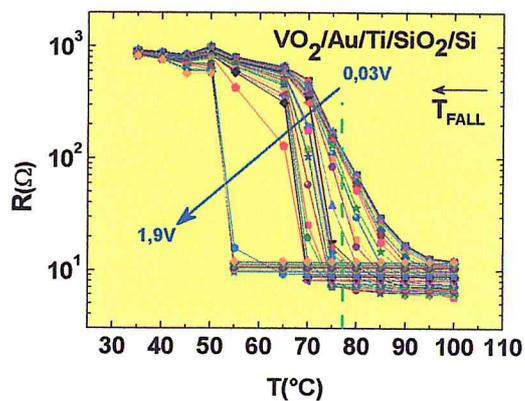
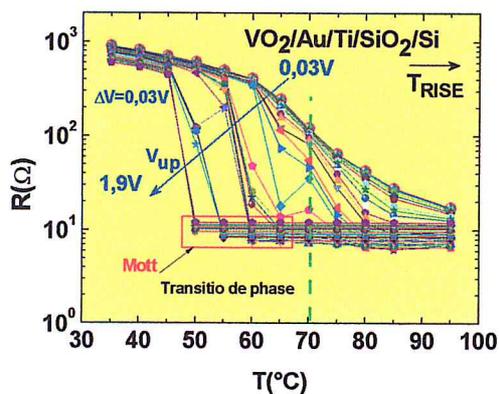
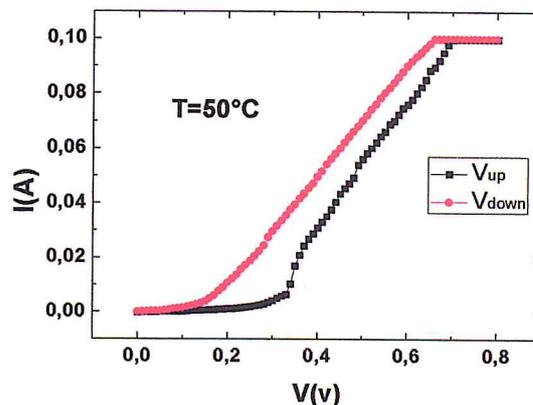
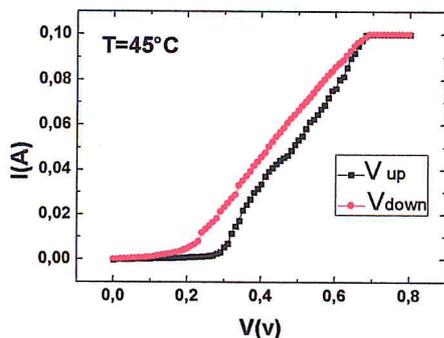
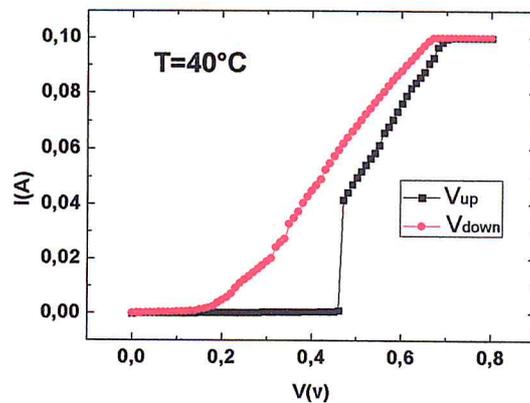
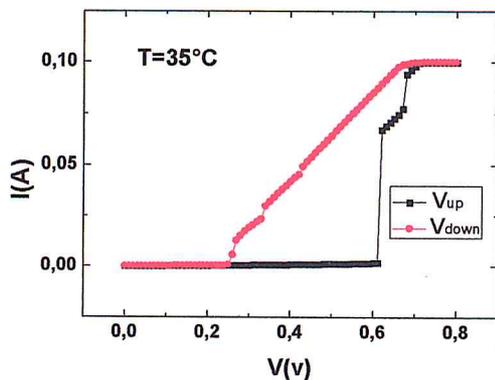


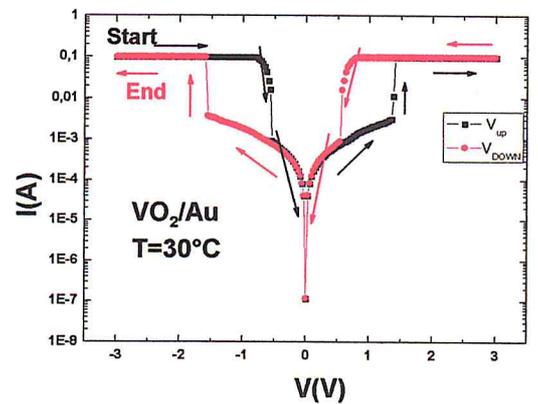
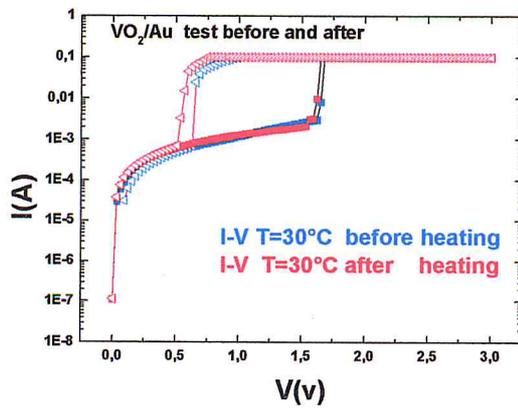
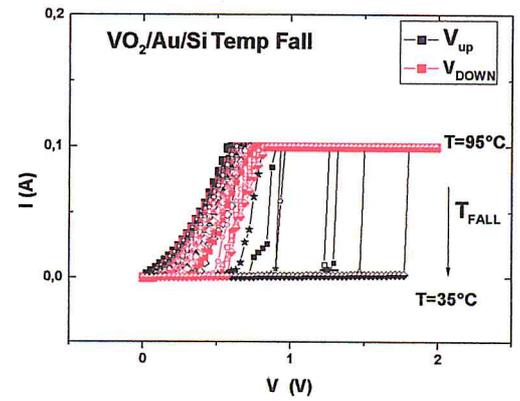
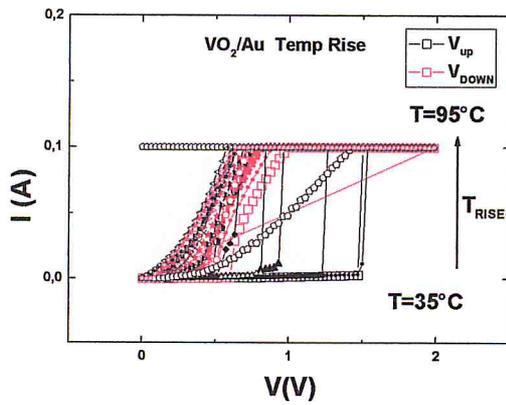
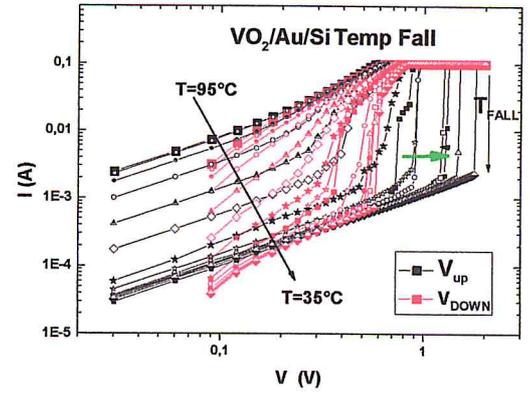
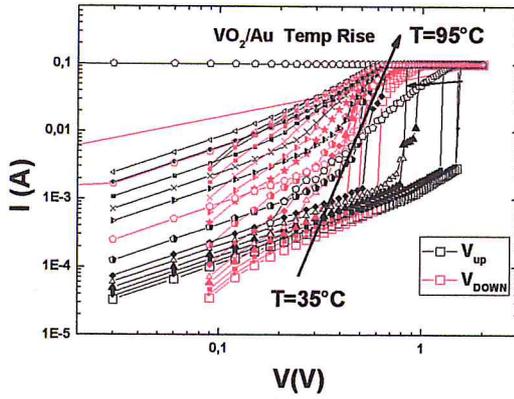
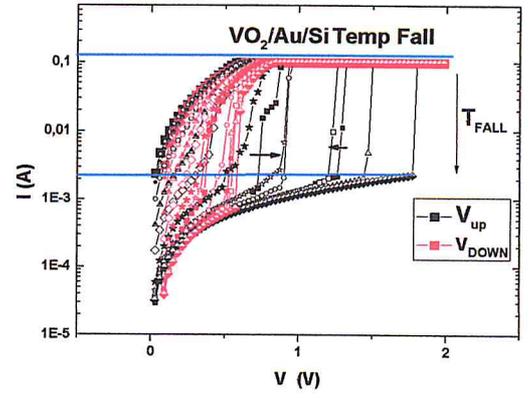
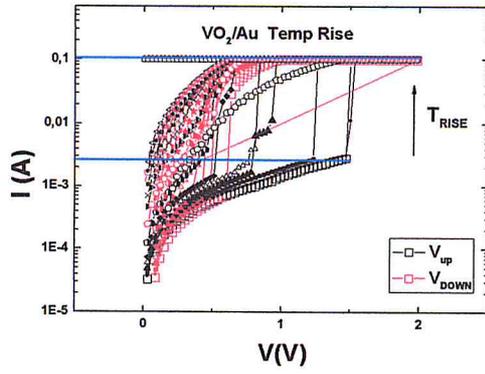
Heating

Cooling









Echantillon VO₂/Si Pointes en surface (Labo DMN)

Heating

Cooling

