

RAPPORT DE STAGE

Thomas BOUTERAON

Etude de la transition résistive volatile sur isolants de Mott $V_2O_3 : Cr$ et GaV_4S_8 en couche mince Vers une application en électronique

Maitre de stage :

Co-encadrants :

Responsable de la formation :

Directeur du laboratoire :

Benoit CORRAZE

Laurent CARIO, Etienne JANOD

Marie-Paule BESLAND, Julien TRANCHANT

Coline ADDA

Jean-Luc DUVAIL

Guy OUVRARD

Remerciements

Je remercie très sincèrement et avec plaisir Benoît Corraze de m'avoir permis d'effectuer ce stage de deuxième année de master avec lui sur ce sujet vraiment riche que sont les isolants de Mott. Je le remercie notamment pour m'avoir initié aux mesures de transports en température.

Je remercie également toute l'équipe, Etienne Janod, Laurent Cario, Marie-Paule Besland et Julien Tranchant. La bonne ambiance et l'expertise de l'équipe ont permis à ce stage d'être une expérience de recherche très formatrice et agréable. Les discussions sur les processus fondamentaux, les manip' et leur interprétation m'ont apporté énormément.

Je remercie aussi Coline Adda, avec un "l" et deux "d", Dalel, Jean-Bruno et Dominik, et son "salut, ça va ?", les thésards du bureau pour leurs conseils et la bonne ambiance.

Je salue mes collègues-stagiaires de la promo du C'Nano, Ronan, Julien, Willy et Manu avec lesquels j'ai partagé ces cinq mois de stage autour de cafés et de combo.

Enfin, je tiens également à remercier nos enseignants du master C'Nano qui nous ont apporté les outils et les moyens d'aborder l'univers de la matière à l'échelle nano. Je remercie plus particulièrement Jean-Luc Duvail, responsable de la formation, et Bernard Humbert qui nous suivent depuis un moment dans notre cursus et pour leur investissement dans notre réussite.

Table des matières

Remerciments	1
Introduction	5
1 Isolants de Mott	7
1.1 Concepts et bases théoriques des isolants de Mott	7
1.1.1 Isolants de Mott et systèmes corrélés	7
1.1.2 Modèle de Hubbard et DMFT	8
1.1.3 Diagramme de phase et transitions isolant-métal	10
1.2 Familles d'isolants de Mott	12
1.2.1 Structure et propriétés du composé V_2O_3	12
1.2.2 Structure du GaV_4S_8	14
1.3 Transition résistive induite par application d'un champ électrique	14
1.3.1 Mécanisme la transition résistive par avalanche électronique	15
1.3.2 Modèle de Fröhlich appliqué aux isolants de Mott	17
1.4 Objectifs : caractériser la transition volatile sur couche mince	22
2 Matériels et méthodes	23
2.1 Réalisation et caractérisation de couches minces de $V_2O_3 : Cr$	23
2.1.1 Dépôt des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron	23
2.1.2 Recuit des couches et cristallisation	25
2.1.3 Dépôt d'électrodes d'or	27
2.2 Méthodes de caractérisation des couches minces de $V_2O_3 : Cr$	27
2.3 Mesures de transport en température	28
2.3.1 Description de l'appareillage utilisé	28
2.3.2 Dispositifs utilisés pour les mesures	30
2.3.3 Méthode	31

2.4	Modélisation avec COMSOL Multiphysics	33
3	Résultats et discussion	38
3.1	Caractérisations des couches minces de $V_2O_3 : Cr$	38
3.1.1	Composition relative des échantillons en V et Cr	38
3.1.2	Epaisseur et morphologie de la couche de $V_2O_3 : Cr$ de $1\ \mu m$	40
3.1.3	Phases cristallines du matériau	40
3.2	Transition volatile et t_{delai} sur couche mince de $V_2O_3 : Cr$	41
3.2.1	Vérification de l'état isolant de l'échantillon	41
3.2.2	Mise en évidence de la transition volatile sur l'échantillon	42
3.2.3	Caractérisation du phénomène	43
3.2.4	Discussion	44
3.2.5	Conclusions et perspectives	45
3.3	Mesures de transport sur dispositifs de GaV_4S_8	45
3.3.1	Mise en évidence de la caractéristique $(G/G_0 = f((V/V_{th})^2))$	46
3.3.2	Faisceaux d'indices en faveur du modèle de Fröhlich	47
3.3.3	Discussion	49
3.3.4	Conclusions et perspectives	51
	Conclusion	53
	Bibliographie	55
	Annexe	57
	Abstract	58

Introduction

L’Institut des Matériaux Jean Rouxel, où s’est déroulé le stage, est une unité mixte de recherche CNRS/Université de Nantes située au cœur du campus de la faculté des sciences à Nantes. Il s’organise autour de six équipes dont les thématiques de recherche portent, entre autres, sur l’étude des propriétés des matériaux à l’échelle nano, les procédés plasmas, le stockage et la conversion de l’énergie. L’IMN propose aux chercheurs de nombreux outils de caractérisation mutualisés (MEB, EDX, DRX, AFM, STM, XPS, profilomètre, ellipsomètre, spectromètres infrarouge et Raman, SQUID).

Ce stage, réalisé de février à juin 2016 dans le cadre du Master C’Nano, s’intéresse aux isolants de Mott dont les propriétés particulières permettent d’envisager de les intégrer dans des applications technologiques. Ce stage présente un aspect fondamental à travers la compréhension des mécanismes physiques sous-jacents aux propriétés observées mais est aussi guidé par un enjeu technologique pour aller vers des applications en électronique. Il s’inscrit dans un contexte dynamique multidisciplinaire à l’origine de partenariats divers : l’équipe Plasmas et Couches Minces (PCM) de l’IMN, NanoGUNE à San Sebastian, la Société d’Accélération de Transfert de Technologie (SATT) Ouest Valorisation.

Les isolants de Mott sont une classe de matériaux présentant de fortes corrélations électroniques à l’origine de propriétés originales comme la supraconductivité [1], la magnétorésistance colossale [2] ou la transition isolant-métal [3]. Leur étude fait l’objet de recherches importantes depuis une dizaine d’années au sein de l’équipe Physique des Matériaux et Nanostructures (PMN) à l’Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN). Notamment, la mise en évidence d’une transition résistive par application de champ électrique sur des monocristaux d’isolant de Mott [4] a conduit l’équipe à envisager la réalisation de dispositifs pour applications mémoires [5] et neuromorphiques [6].

Plus précisément, la découverte de la transition résistive par application d’un champ électrique s’est faite sur des monocristaux de la famille des AM_4Q_8 ($A = \text{Ga, Ge}$; $M = \text{V, Nb, Ta}$; $Q = \text{S, Se}$) [5]. Elle se caractérise par une chute de résistance importante et brutale. Cette transition est non volatile lorsque le champ appliqué est relativement élevé. Son caractère réversible permet d’envisager des applications pour mémoire de type ReRAM. Pour des champs appliqués plus faibles, la transition est volatile et présente alors un intérêt pour les systèmes neuromorphiques mimant l’intégration des potentiels d’action dans les neurones. Cette transition volatile apparaît au-delà d’une tension (et donc d’un champ électrique) seuil. Un certain temps d’application du champ électrique est nécessaire pour déclencher le phénomène ; cette durée, appelée $t_{\text{délai}}$ est caractéristique de la transition sur monocristaux. L’étude menée durant ce stage cherche à mieux comprendre et caractériser les mécanismes

physiques à l'origine la transition volatile sur couche mince. En effet, la réalisation de dispositifs pour application en électronique nécessite une mise en forme des matériaux actifs en couche mince.

L'étude de la transition volatile sur couche mince, dans la dynamique actuelle de l'équipe, m'a conduit à réaliser des échantillons en couche mince par pulvérisation magnétron, à effectuer des mesures de transport en température sur des puces spécialement designées et à modéliser ces propriétés grâce à un logiciel de calcul par méthode des éléments finis. La première partie de ce rapport permettra d'introduire les concepts, de préciser les notions et de présenter les modèles théoriques relatifs aux isolants de Mott. Le matériel utilisé et les méthodes envisagées sont présentées en deuxième partie, les résultats obtenus sont discutés dans une troisième partie.

1 Isolants de Mott

1.1 Concepts et bases théoriques des isolants de Mott

1.1.1 Isolants de Mott et systèmes corrélés

Les isolants de Mott sont des systèmes à fortes corrélations électroniques que la théorie des bandes (rigides) conventionnelle ne parvient pas à décrire. Mais ils peuvent être décrits dans le cadre du modèle de Hubbard [7] (cf section 1.1.2) en considérant l'énergie U de Hubbard, dont l'origine est la répulsion coulombienne sur sites (atomique, cluster de quelques atomes, molécule) et qui correspond à l'énergie nécessaire pour amener un électron sur un site simplement occupé. Dans le cas simple d'un modèle à une seule bande d'énergie exactement à demi-remplie, cette énergie U , est en concurrence avec l'énergie W de largeur de bande. Si $U < W$, l'énergie de cohésion de la bande domine et le matériau est alors métallique, c'est le cas classique (figure 1.1(a)). Si $U > W$, le terme de Hubbard domine et on observe alors la séparation de la bande en deux pseudo-bandes : d'une part, la bande de Hubbard inférieure, qui correspond à l'énergie des sites simplement occupée ; et d'autre part à la bande de Hubbard supérieure, à celle des sites doublement occupés. La bande interdite ou gap, dite de Hubbard-Mott, de largeur $E_g = U - W$ ainsi formée permet d'expliquer l'état isolant de Mott (figure 1.1(b)).

De manière plus précise, chaque site cristallin (atome, cluster ou molécule) fournit un nombre entier d'électrons dont la répartition dans les orbitales conduit à un système constitué d'électrons non-appariés aux derniers niveaux d'énergie occupés. Le gain d'énergie lié à la délocalisation et la répulsion coulombienne sur chaque site, lors du passage d'un site isolé au cristal, conduisent à l'ouverture ou non d'une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi. (figure 1.2).

L'origine de l'état isolant de Mott s'explique donc par la compétition entre le gain d'énergie apporté par la combinaison des orbitales pour former les bandes et la corrélation électronique qui est la tendance des électrons à se repousser mutuellement. Cette compétition existe au sein de tous les matériaux comportant plus d'un électron mais la corrélation électronique est souvent négligeable devant l'énergie de cohésion des bandes. Ces matériaux sont alors décrits par la théorie des bandes conventionnelle.

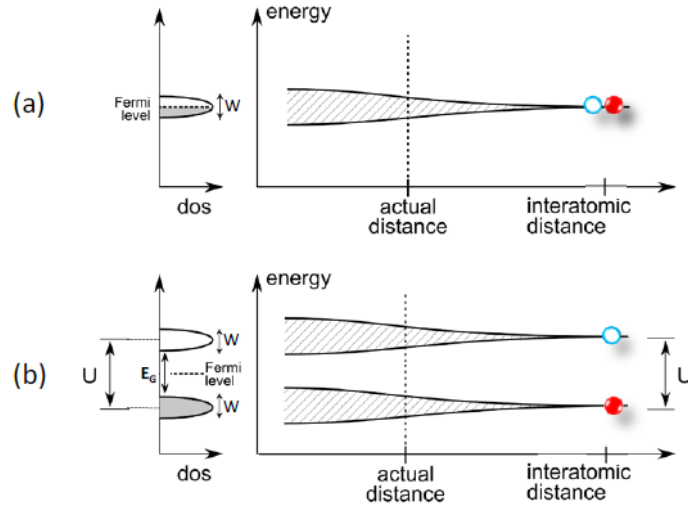


FIGURE 1.1 – Effet de la répulsion coulombienne intra-site sur la formation des bandes

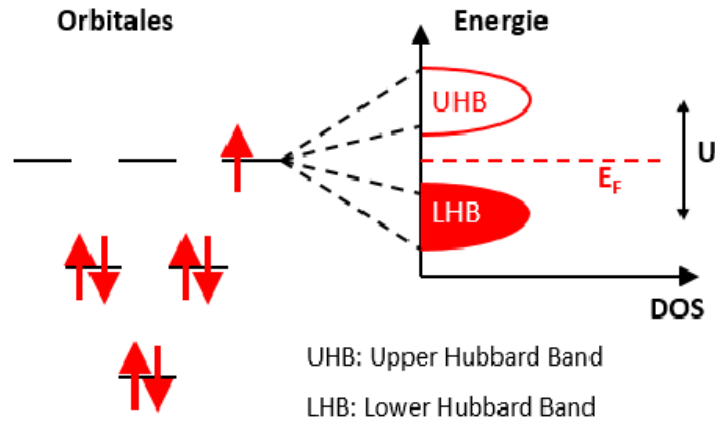


FIGURE 1.2 – Densité d'états associée aux orbitales

C'est le cas des métaux, semi-conducteurs et isolants classiques. Dans le cas des isolants de Mott, cette compétition n'est plus négligeable et il est donc nécessaire de développer des modèles pour comprendre les mécanismes fondamentaux à l'œuvre dans ces matériaux (cf section 1.1.2).

Une façon de représenter cette compétition est de considérer le recouvrement et l'étendue des orbitales moléculaires. Lorsque le recouvrement est important, les électrons sont délocalisés et la répulsion coulombienne est moins grande. Lorsqu'il est plus faible et que les orbitales sont peu étendues, les électrons se trouvent localisés sur les sites, il existe alors une barrière de potentiel pour apporter un nouvel électron sur le site.

1.1.2 Modèle de Hubbard et DMFT

La première description des isolants de Mott en 1937 [8] est faite par N.F. Mott dans une discussion à propos de l'état isolant observé dans l'oxyde Nickel NiO qui présente une bande-d partiellement

remplie. Son article de 1949 [9] généralise cette description aux composés de métaux de transitions. Le modèle proposé par J. Hubbard en 1964 [7], et décrit qualitativement dans la section précédente 1.1.1, représente une clé de voûte dans la construction de la théorie des isolants de Mott par la définition d'un hamiltonien considérant la forte corrélation électronique.

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma} c_{i\sigma}^\dagger) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + (\epsilon_0 - \mu) \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}$$

Le premier terme correspond à la partie cinétique de l'hamiltonien, l'intégrale de transfert t traduit le recouvrement des orbitales, $c^\dagger$ et c sont les opérateurs création et annihilation et le "-" représente le gain en énergie apporté par ce terme. Le deuxième terme exprime l'interaction coulombienne entre les deux populations de spin $n_{i\uparrow}$ et $n_{i\downarrow}$ dont la contribution positive à l'hamiltonien représente le coût en énergie de la double occupation d'un site. Le troisième terme correspond au remplissage électronique du système avec ϵ_0 l'énergie du niveau de Fermi du site considéré et μ le potentiel chimique.

La description théorique des isolants de Mott consiste alors à définir de façon satisfaisante le terme de Hubbard U et à trouver la meilleure méthode de résolution de l'équation de Schrödinger.

La théorie du champ moyen dynamique (DMFT *Dynamical Mean Field Theory*) s'est révélée être une méthode efficace pour décrire les matériaux fortement corrélés [10], contrairement à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT *Density Functionnal Theory*) qui considère les électrons comme indépendants. Il s'agit d'une méthode qui réduit le problème à N corps d'un réseau cristallin infini à un problème local d'une impureté en interaction avec un bain moyen [11] (cf figure 1.3). Cette approche se justifie aisément quand on garde à l'esprit que l'origine de l'état isolant de Mott est liée à la localisation sur site d'un électron. La méthode utilise une fonction de Green dans une boucle auto-cohérente pour calculer localement une grandeur, ici l'énergie.

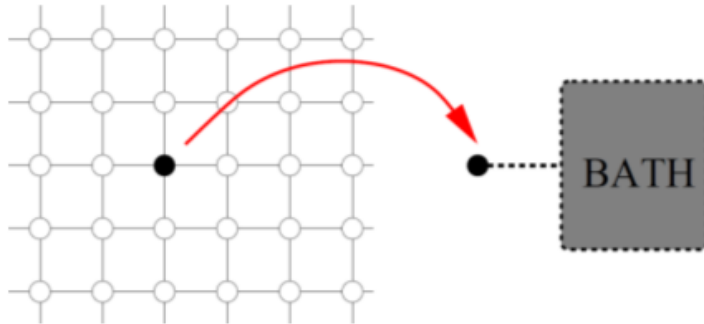


FIGURE 1.3 – Illustration du principe de la DMFT

1.1.3 Diagramme de phase et transitions isolant-métal

Le calcul de la densité d'états pour différentes valeurs du rapport U/W [10] montre l'ouverture du gap de Hubbard-Mott lorsque la corrélation électronique augmente (cf figure 1.4)

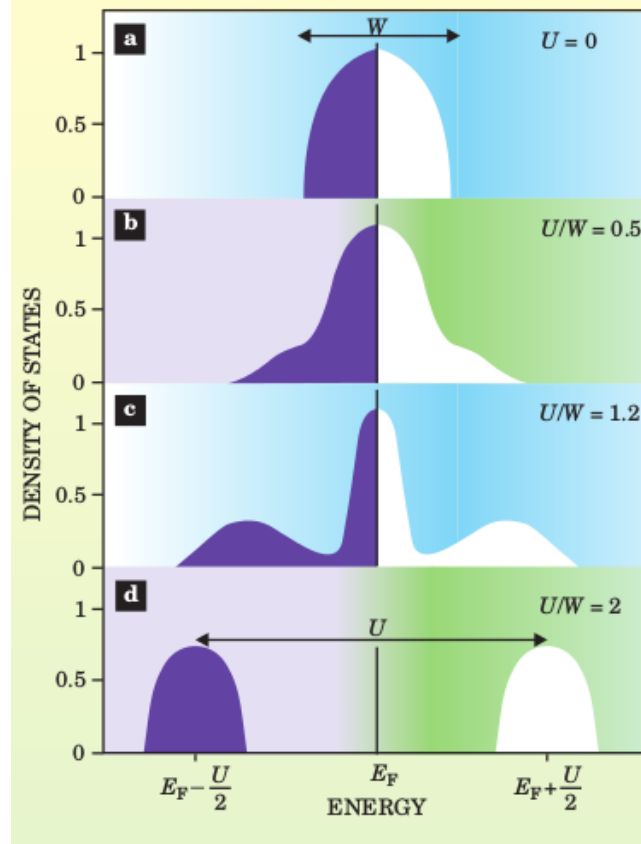


FIGURE 1.4 – Ouverture de la bande interdite de Hubbard-Mott. a : absence de corrélation métal classique ; b : faible corrélation ; c : forte corrélation, état de métal corrélé ; d : très forte corrélation, isolant de Mott [10]

On notera qu'un des intérêts de la DMFT est d'expliquer le passage continu de l'état métallique à l'état isolant de Mott en unifiant le modèle de Hubbard, qui définit le gap de Hubbard-Mott, et la disparition de la quasi-particule du liquide de Fermi.

La DMFT a également apporté un résultat crucial pour la compréhension des isolants par le calcul de leur diagramme de phase [11] qui montre une certaine richesse de phase (cf figure 1.5).

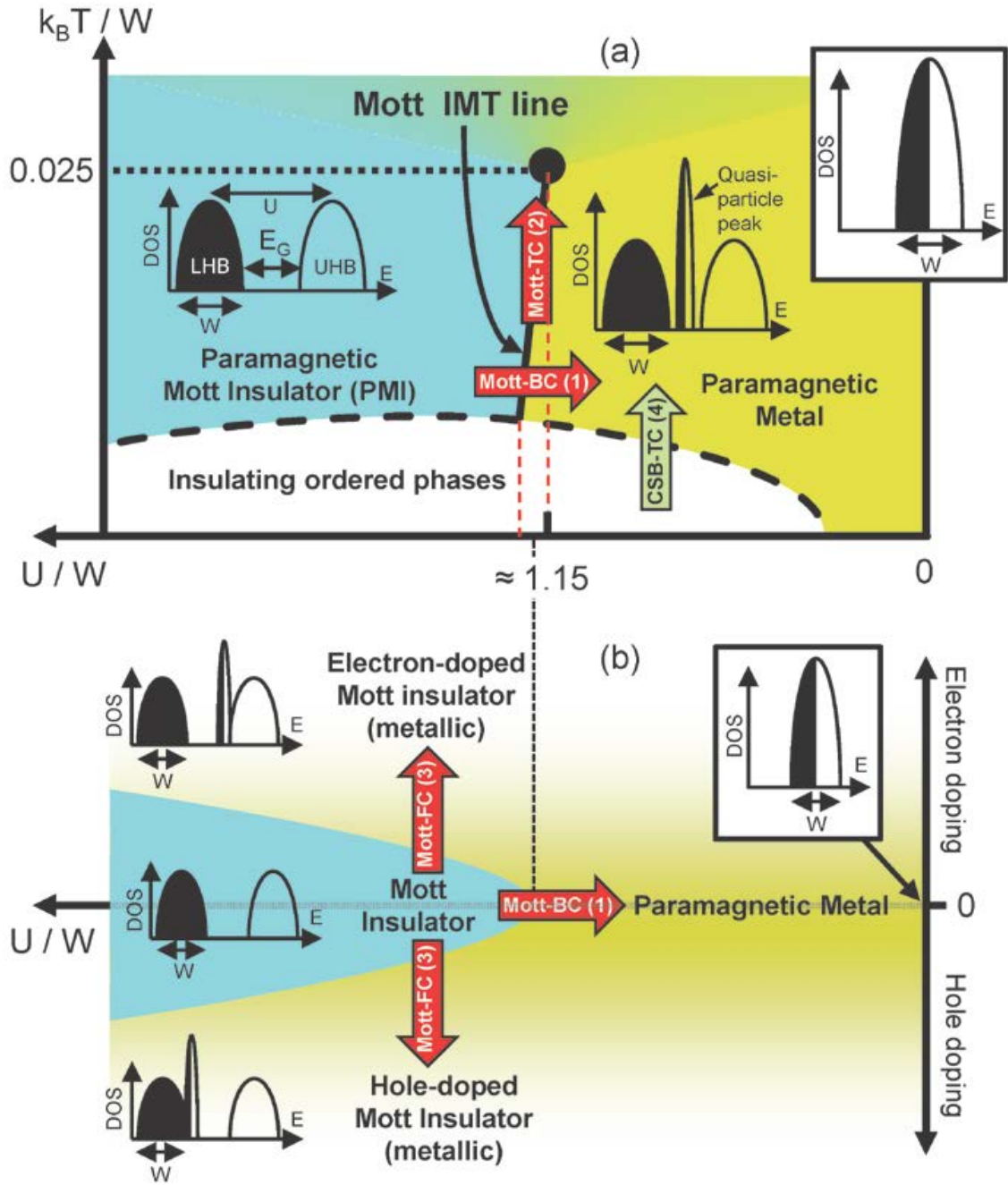


FIGURE 1.5 – Diagramme de phase température-énergie de Hubbard normalisé à la largeur de bande [12]

On observe notamment l'existence de deux zones, isolant de Mott et métal, séparées par la ligne de Mott qui représente une transition du premier ordre entre ces deux phases sans brisure de symétrie. Cette transition de premier ordre impose la coexistence de ces deux phases dans une zone de part et d'autre de la ligne de Mott. A haute température, au-delà du point critique terminal de la ligne de Mott apparaissent des phases correspondant à un mauvais métal et un mauvais isolant. A basse température, une transition a lieu vers une phase ordonnée magnétique, le plus souvent associée à une brisure de symétrie.

On remarque que les différentes phases du diagramme permettent de définir trois types de transition

isolant-métal, appelées transition de Mott [3] :

- Les transitions de type 1 (*flèche rouge de la figure 1.5) contrôlées par la largeur de bande. Elles correspondent au franchissement de la ligne de Mott et sont obtenues par l'application d'une pression.
- Les transitions de type 2* contrôlées par la température correspondent également au franchissement de la ligne de Mott sur une gamme étroite du rapport U/W liée à la pente de la ligne.
- Les transitions de type 3*, par remplissage électronique, sont typiquement dues au niveau et à la nature du dopage du matériau.

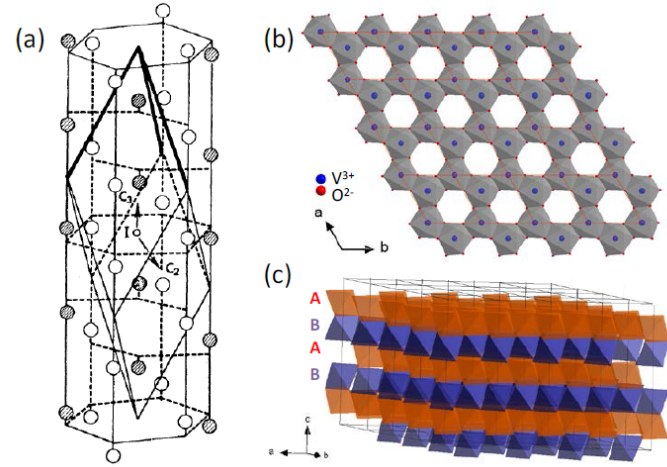
On peut également noter l'existence d'un quatrième type de transition (flèche verte de la figure 1.5) avec brisure de symétrie. Il ne s'agit pas d'une transition de Mott.

1.2 Familles d'isolants de Mott

Il existe de nombreuses familles de composés d'isolants de Mott. Parmi eux, les systèmes V_2O_3 et $NiS_{2-x}Se_x$ [13] qui en sont des représentants canoniques. On trouve également les composés organiques $\kappa - (BEDT - TTF)_2X$ avec $X = Cu[N(CN)_2]Y$ et $Y = Cl, Br$ [14] et les composés de la famille des chalcogénures AM_4Q_8 . On s'intéresse ici plus particulièrement au sesquioxyde de vanadium substitué chrome $(V_xCr_{1-x})_2O_3$ et au GaV_4S_8 de la famille des AM_4Q_8 qui ont été particulièrement étudiés par l'équipe depuis dix ans et durant ce stage.

1.2.1 Structure et propriétés du composé V_2O_3

A température ambiante, le sesquioxyde de vanadium présente une structure de type rhomboédrique (ou hexagonal) de groupe d'espace $R\bar{3}C$ qui peut-être décrite comme un empilement hexagonal pseudo-compact d'atomes d'oxygène selon une séquence ABAB (cf figure 1.6). Cette structure induit le déplacement des atomes de vanadium par rapport au centre des octaèdres formé par les oxygènes. Cela conduit au rapprochement de deux atomes de vanadium d'octaèdres voisins (comme dans un miroir). On considère alors la distance séparant les deux vanadium $V - V$.



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

FIGURE 1.6 – Structure [15] et paramètres [16] V_2O_3

La structure électronique du V_2O_3 , liée aux recouvrement des orbitales-d des paires $V - V$, a été calculée par DMFT [17] et vérifiée par l'expérience [18] (cf figure 1.7).

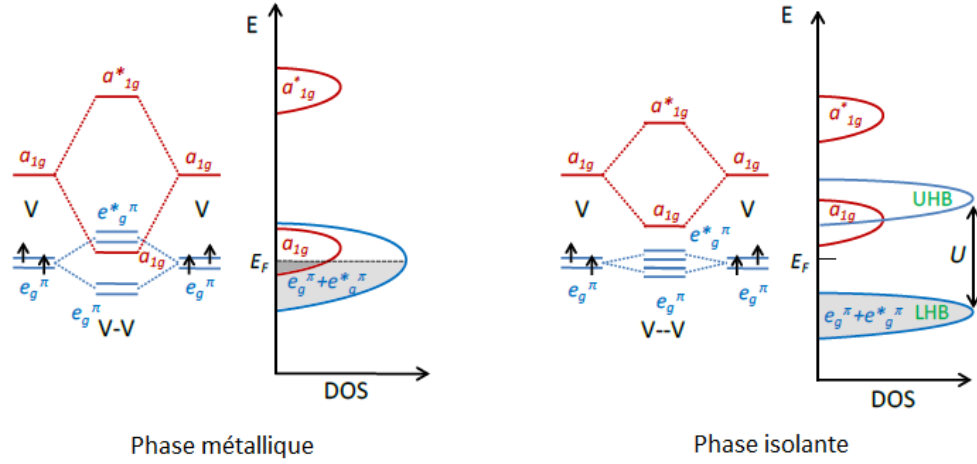


FIGURE 1.7 – Structure électronique du V_2O_3 [19]

Le V_2O_3 est métallique paramagnétique à température ambiante et présente une transition cristalllographique de type 4 à 165K vers à une phase isolante antiferromagnétique. La substitution du vanadium par des atomes de chrome pour former le composé $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ permet le franchissement de la ligne de Mott et le passage à l'état isolant de Mott. L'étude de ce composé a fait l'objet d'une

thèse soutenue en 2016 par M. Querré [19]. Le diagramme de phase des cristaux a été particulièrement étudié par D.B. McWhan durant les années 1970 [20,21].

1.2.2 Structure du GaV_4S_8

Les composés de la famille des AM_4Q_8 présentent à température ambiante une structure spinelle lacunaire à l'origine de la formation de tétraèdres M_4 à l'intérieur desquels existent de courtes distances $M - M$ et donc de forts recouvrement des orbitales-d. Dans le cas du GaV_4S_8 , chaque tétraèdre V_4 contient sept électrons-d dont la répartition sur les orbitales moléculaires associées à chaque tétraèdre conduit à une structure électronique d'isolant de Mott. La distance caractéristique $V - V$ dans les tétraèdres est de $2.8\text{\AA}$ et de $4\text{\AA}$ entre vanadium de deux tétraèdres [20] (cf figure 1.8).

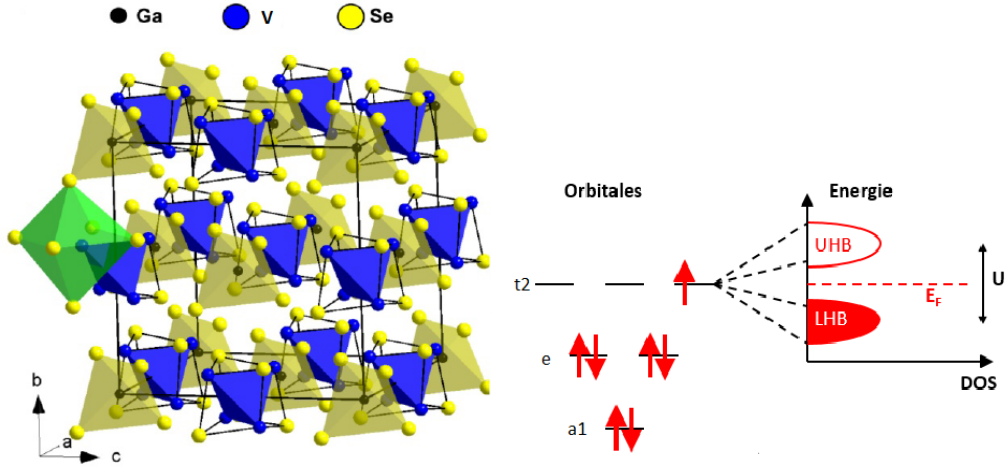


FIGURE 1.8 – Structures cristalllographique et électronique du GaV_4S_8

Le point critique terminal du GaV_4S_8 se trouve à une température de l'ordre de 100-130K et le matériau se situe donc un état mauvais isolant à température ambiante. Il présente une transition de type 4 à 38K. Les AM_4Q_8 présentent de faibles gap de Mott-Hubbard compris entre 0.1 et 0.4eV.

1.3 Transition résistive induite par application d'un champ électrique

Outre le chauffage permettant une transition métal-isolant (type 2) pour les métaux corrélés proches de la ligne de Mott à une température T_{TMI} , il est possible d'induire une transition résistive par effet Joule à une température $T < T_{TMI}$ en appliquant un champ électrique. Le chauffage local conduit au franchissement de la ligne de Mott et à une augmentation de la résistance. Ce type de transition est volatile car dû au caractère hors-équilibre transitoire du matériau produit par le chauffage par effet Joule lors de l'application du champ électrique. Cette transition a notamment été observée sur $(V_xCr_{1-x})_2O_3$ [22] et prévue par la théorie [23]. Il s'agit d'une transition de type métal-isolant (TMI).

Mais il existe un autre type de transition résistive volatile induite par champ électrique et qui nous intéresse spécifiquement dans le cadre de l'étude menée durant ce stage et qui correspond à une transition isolant-métal (TIM). Il s'agit de la transition résistive par avalanche électronique liée à un phénomène de claquage induit par application d'un champ électrique. Elle a été observée sur Sr_2CuO_3 et $SrCuO_2$ par Y. Taguchi en 2000 [24]. Des études plus récentes menées dans l'équipe à l'IMN [4, 5] ont mis en évidence le phénomène sur des cristaux de la famille des AM_4Q_8 ($A = Ga, Ge$; $M = V, Nb, Ta, Mo$; $Q = S, Se, Te$). Les modèles proposés initialement pour le décrire se basaient sur un mécanisme d'avalanche électronique de type Zener [25]. Mais ceux-ci surestimaient le champ électrique seuil E_{th} auquel l'avalanche était observée.

1.3.1 Mécanisme la transition résistive par avalanche électronique

Il est à noter que, contrairement à la transition métal-isolant par effet Joule induite par champ électrique, il s'agit dans le cas de l'avalanche électronique d'une transition résistive isolant-métal avec chute brutale de la résistance. Une étude menée sur cristaux de $GaTa_4Se_{8-x}Te_x$ [26] et autres AM_4Q_8 a permis de relier la largeur de la bande interdite de Hubbard-Mott au champ électrique appliqué (cf figure 1.9). Cette relation est analogue à celle existante dans les semi-conducteurs où l'avalanche est due à un processus d'ionisation par impact électronique.

Ainsi, dans le cas des isolants de Mott, l'avalanche est due à la création massive d'états doublement occupés et à l'apparition localement de phases métalliques pour un champ appliqué supérieur à un champ seuil E_{th} de l'ordre de quelques kV/cm, caractéristique de la transition. Cette transition est également caractérisée par le temps au bout duquel la transition a lieu t_{delai} . Cet aspect là, étudié sur cristaux GaV_4S_8 [12], est résumé sur la figure suivante 1.9. Ces transitions sont volatiles et les résistances mesurées avant et après transition sont les mêmes.

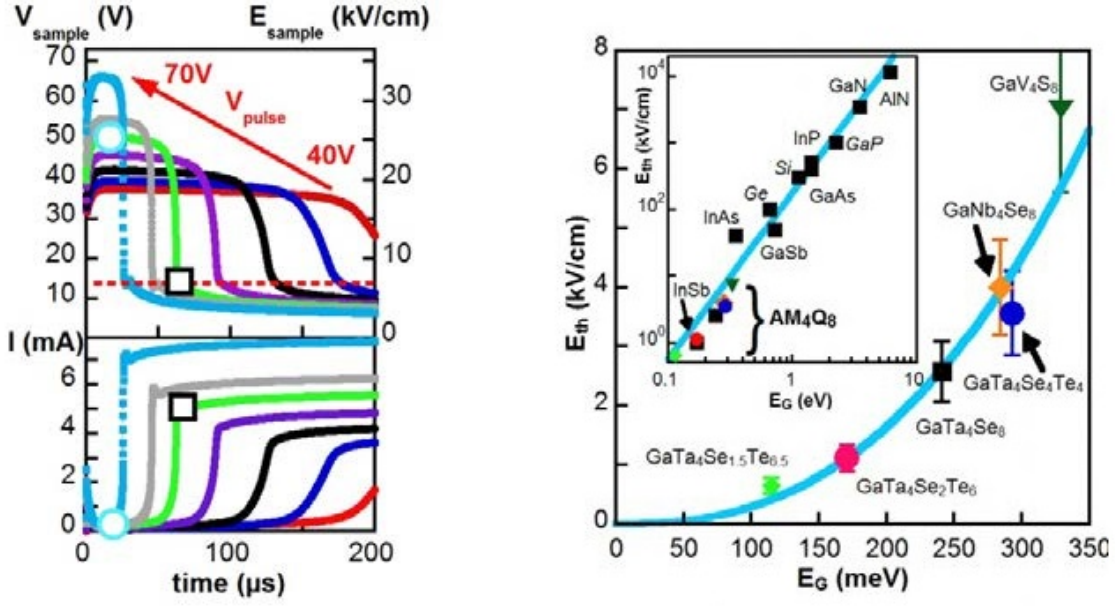


FIGURE 1.9 – Diminution du $t_{\text{délai}}$ et augmentation de la chute de tension au-delà du champ seuil (gauche). Corrélation du champ seuil et de la bande interdite de Hubbard-Mott (gauche) [12]

Une modélisation phénoménologique du mécanisme a notamment été proposée par l'équipe en collaboration étroite avec le centre de recherche NanoGUNE en Espagne [27]. L'échantillon est modélisé par un réseau 2D de résistances ayant deux états : haute résistance R_{MI} et basse résistance R_{CM} 1.10.

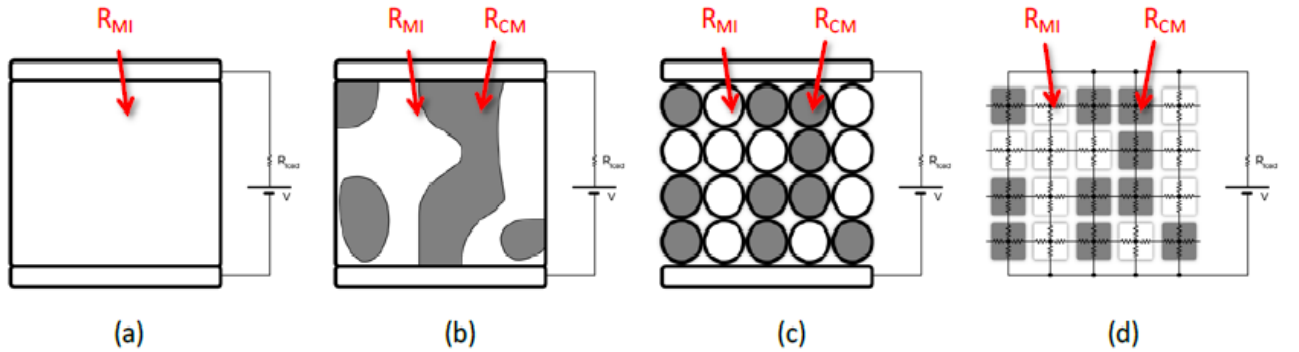


FIGURE 1.10 – Modélisation de l'échantillon par un réseau équivalent de résistance en 2D, (a) échantillon connecté à l'aide de deux électrodes et au générateur d'impulsions électriques ; (b) échantillon avec des zones isolantes et des zones transitées métalliques ; (c) modélisation du matériau par des cellules ; (d) Une cellule est modélisée par quatre résistances en croix reliées aux cellules voisines [27]

La transition entre les deux états d'énergie est modélisée par un diagramme d'énergie. L'état de basse résistance est un état méta-stable. On associe à chaque transition, isolant de Mott > métal corrélé et métal corrélé > isolant de Mott, une probabilité $P_{\text{MI} \rightarrow \text{CM}}$ et $P_{\text{CM} \rightarrow \text{MI}}$.

$$P_{\text{MI} \rightarrow \text{CM}} = \nu e^{\frac{-E_B - q|\Delta V|}{kT}}$$

$$P_{CM \rightarrow MI} = \nu e^{\frac{E_B - E_M}{kT}}$$

avec ν la probabilité de la transition, E_B l'énergie de la barrière, E_M l'énergie du niveau méta-stable et q la charge. La probabilité de transition $P_{MI \rightarrow CM}$ augmente lorsqu'un champ électrique est appliqué. La disparition du champ favorise le retour à l'état isolant avec la probabilité $P_{CM \rightarrow MI}$ qui ne dépend que de la hauteur de la barrière à franchir depuis l'état métastable (cf figure 1.11).

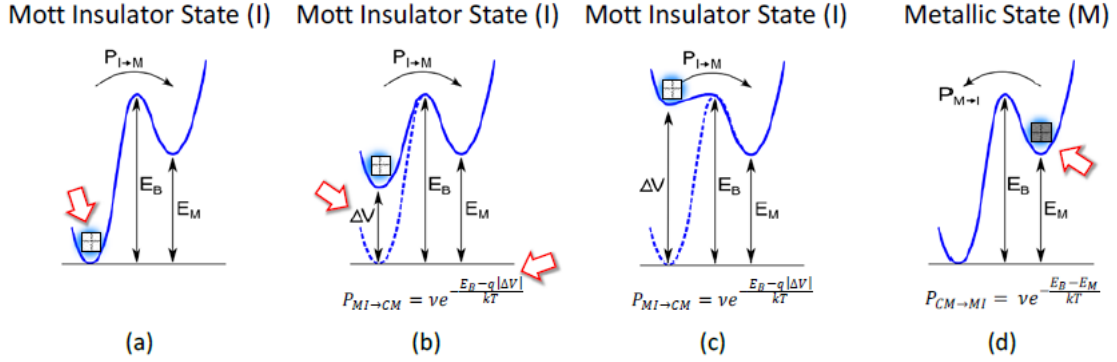


FIGURE 1.11 – Diagrammes d'énergie de la transition de l'état isolant vers l'état métallique : (a) Etat stable isolant de Mott (b) Application d'un champ électrique déstabilisant le système ; (c) Dépassement du champ seuil (d) Etat métallique corrélé méta-stable [27]

Les simulations effectuées dans le cadre de ce modèle montrent que lorsque une première cellule transite vers un état métallique, la probabilité $P_{MI \rightarrow CM}$ de transit des cellules voisines augmente et un chemin percolant est formé. Des expériences menées sur mono-cristal de $GaTa_4Se_8$ [19] permettent de valider le modèle.

Remarque : le mécanisme décrit jusqu'ici concerne la transition résistive volatile par avalanche électronique induite par champ électrique. Il existe également une transition résistive, non étudiée durant ce stage, liée à une avalanche électronique mais qui est non-volatile, réversible et reproductible et mise en évidence dans l'équipe sur des mono-cristaux de la famille des AM_4Q_8 [5]. Celle-ci a lieu pour des champs électriques plus élevés que le champ seuil de la transition volatile. La possibilité de contrôler la transition d'un état haut à un état bas résistance a conduit l'équipe à envisager des applications pour les mémoires de type ReRAM.

1.3.2 Modèle de Fröhlich appliqué aux isolants de Mott

Fröhlich et Seitz dès 1937 [28–30] ont proposé un modèle pour expliquer le claquage diélectrique dans les semi-conducteurs. L'application d'un champ électrique accélère les électrons de la bande de conduction qui ont alors assez d'énergie pour ioniser les atomes du matériau. La formation de paires électrons-trous et donc l'augmentation du nombre d'électrons dans la bande de conduction créent un phénomène d'emballement et d'avalanche électronique quand le taux d'ionisation dépasse le taux de

recombinaison à partir d'un certain champ seuil. Il s'agit d'un modèle à deux températures où l'on distingue celle des électrons de la bande de conduction de celle du réseau cristallin. Il existe deux régimes de fonctionnement dans ce modèle :

- Un régime propre, à basse température, où les électrons peu nombreux de la bande de conduction gagnent de l'énergie indépendamment les uns des autres et initient l'avalanche. Dans ce régime, le champ seuil augmente avec la température en lien avec l'augmentation des collisions électrons-phonons.
- Un régime sale, à plus haute température, où la diffusion électron-électron n'est plus négligeable et auquel les électrons localisés sur des niveaux discrets peu profonds participent. L'énergie est apportée aux électrons de conduction et est cédée au réseau par les électrons des défauts. Au-delà d'un certain champ seuil, le couplage entre les électrons localisés et le réseau ne permet plus d'évacuer suffisamment l'énergie, la température électronique diverge de celle du réseau et il y a avalanche électronique (cf figure 1.13). Dans ce régime, le champ seuil augmente quand la température décroît du fait du plus grand nombre d'électrons de conduction à exciter.

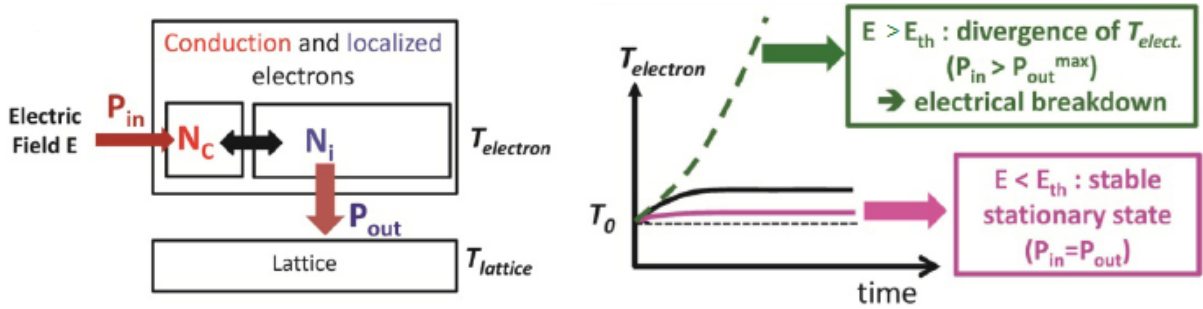


FIGURE 1.12 – Schéma du modèle de Fröhlich, régime sale et divergence de la température au-delà du champ seuil [19]

Le modèle proposé par Fröhlich expliquant ainsi l'avalanche électronique par la présence de niveaux discrets dans la bande interdite apparaît comme étant applicable aux isolants de Mott faiblement dopés. A noter toutefois que, dans le cas des isolants de Mott, le gap de Mott-Hubbard n'existe que près du demi-remplissage et correspond à la différence d'énergie entre états simplement occupés et doublement occupés. Par conséquent la création massive d'électrons dans la bande de Hubbard supérieure pourrait induire des changements importants de la structure de bandes du matériau.

Récemment, une étude, réalisée par l'équipe et dans le cadre de collaborations, s'est intéressée à comparer le modèle de Fröhlich avec des mesures de transport sur des mono-cristaux de la famille des AM_4Q_8 1.13 [31].

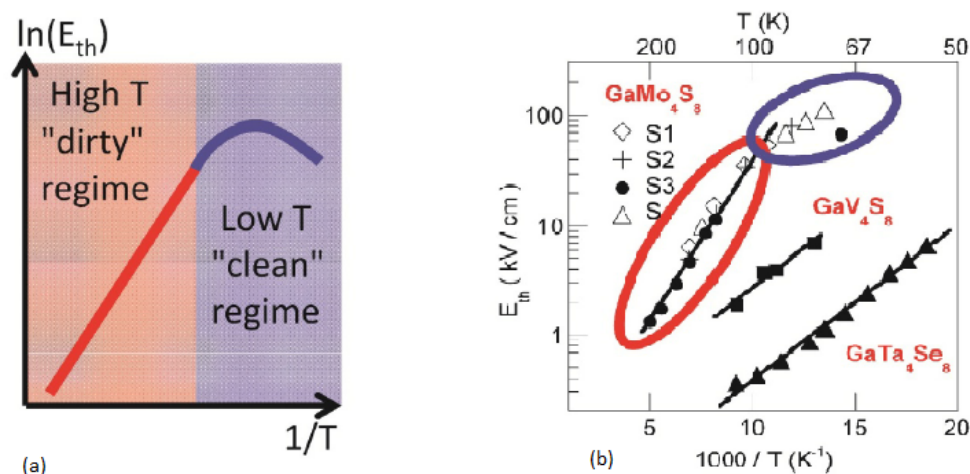


FIGURE 1.13 – Comparaison du modèle de Fröhlich (a) et des mesures sur cristaux $AM - 4Q_8$ sous champ électrique (b) [31]

Le bon accord qui existe entre les mesures expérimentales et le modèle de Fröhlich tend à valider ce dernier dans le cadre des études sur les isolants de Mott.

De manière plus précise, l'étude menée sur les cristaux de la famille des AM_4Q_8 , permet de mettre en évidence certaines caractéristiques de la transition volatile (cf figures 1.14 et 1.15).

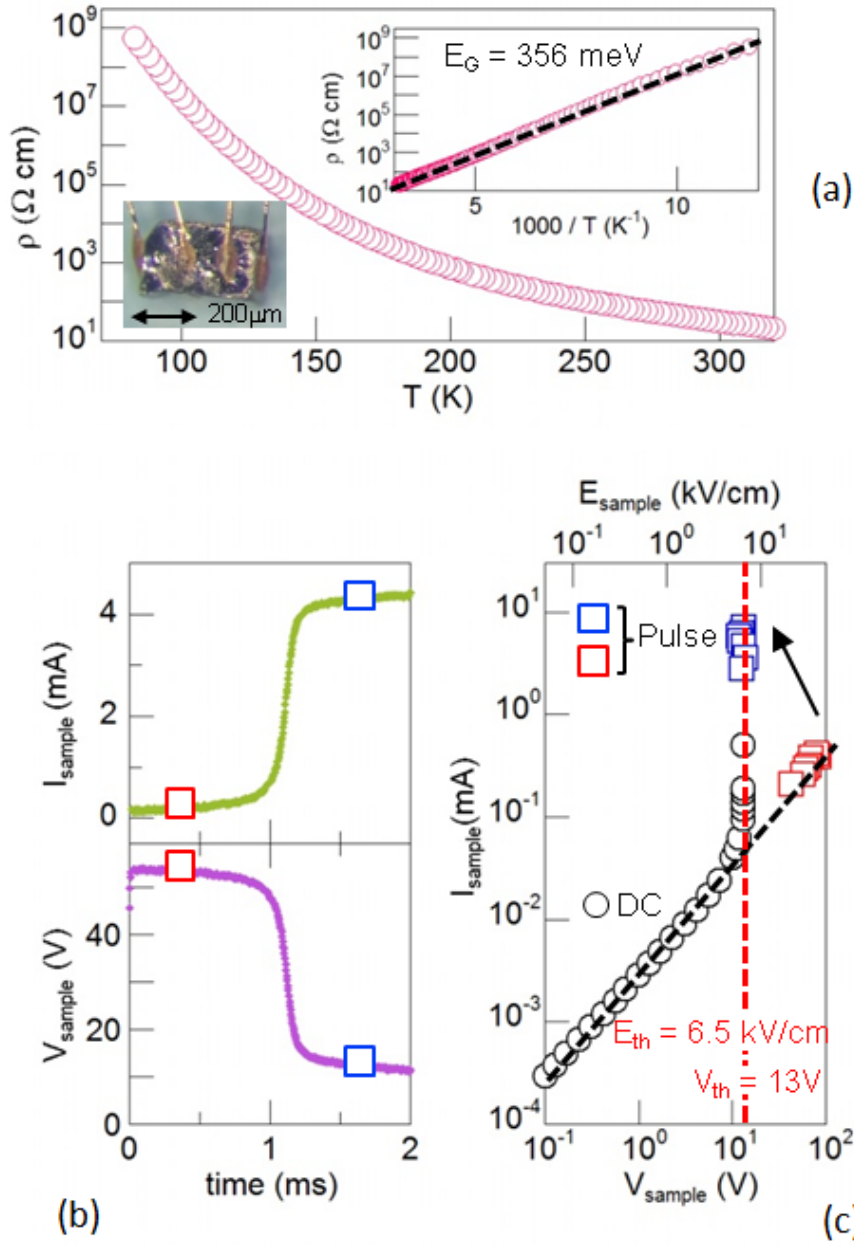


FIGURE 1.14 – La courbe (a) présente une allure caractéristique de la résistivité en fonction de la température des isolants. Les courbes (b) montrent l’augmentation brutale du courant et la chute de tension, le t_{delai} et les variations de courant et de tension sont caractéristiques du phénomène. La courbe (c) courant-tension montre la divergence brutale du courant par rapport à la loi ohmique au champ seuil [31]

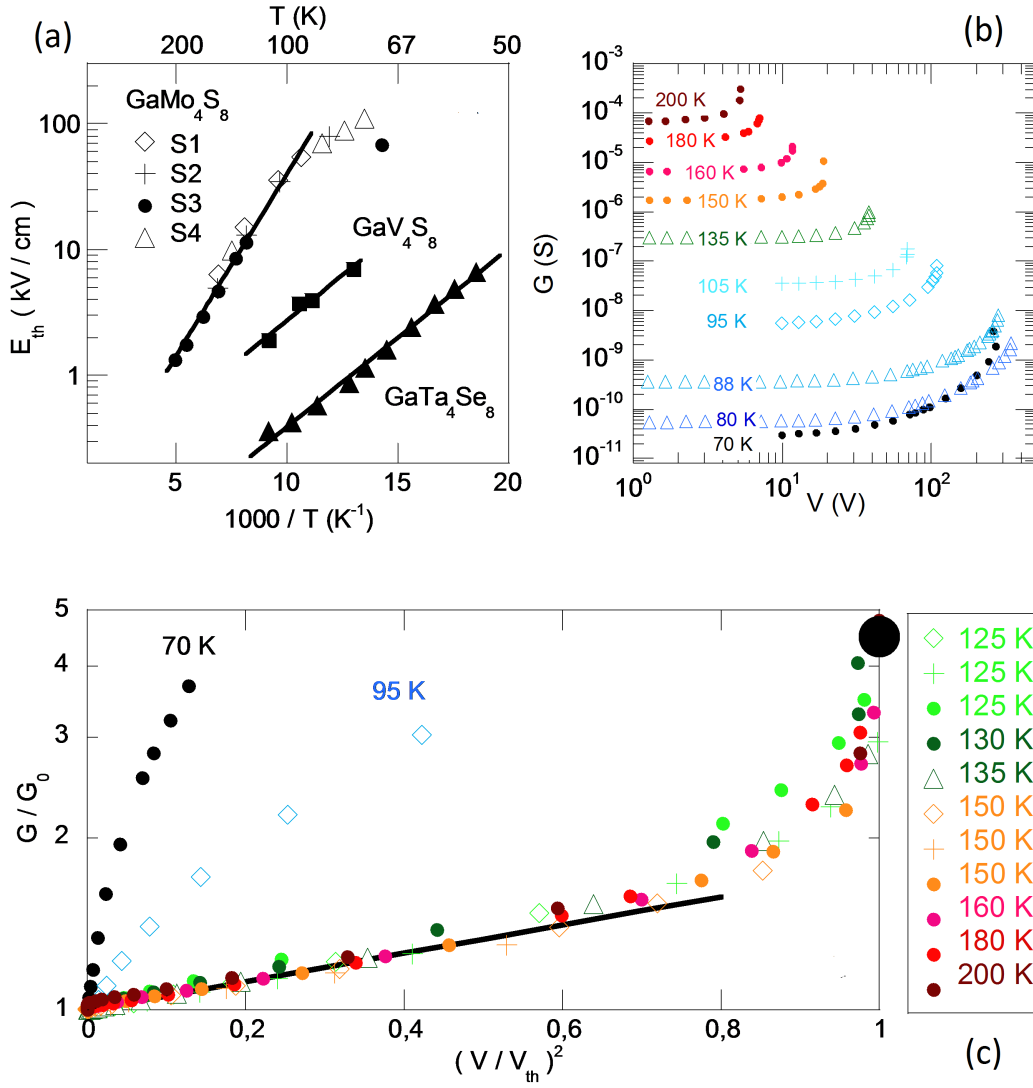


FIGURE 1.15 – (a) le champ seuil en fonction de l'inverse de la température pour différents composés AM_4Q_8 correspond aux prévisions théoriques du modèle de Fröhlich. La courbe (b) de conductance en fonction de la tension appliquée montre l'augmentation du champ seuil quand la température diminue. Le tracé (c) de la conductance normalisée par la conductance à basse tension en fonction de la tension normalisée par la tension seuil au carré montre, que dans la cas du régime sale, les courbes pour différentes température présentent la même allure [31]

Les courbes de conductance normalisée par la conductance à basse tension en fonction de la tension normalisée par la tension seuil au carré ($G/G_0 = f((V/V_{th})^2)$) ou "master plot" présentent un intérêt tout particulier dans le modèle de Fröhlich adapté aux isolants de Mott et présenté dans l'étude [31]. En effet, l'élévation de la température électronique en-dessous du champ seuil implique l'apparition d'effets électriques non-linéaires. La théorie prédit que pour $E/E_{th} \ll 1$ et pour une température électronique T_e proche de la température du réseau, le rapport de conductivité normalisée σ/σ_0 devient indépendant de la température.

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \exp\left(\frac{E^2}{E_{th}^2} \frac{\epsilon_G}{e\Delta\epsilon}\right)$$

D'autre part, quand le champ appliqué tend vers le champ seuil $E \rightarrow E_{th}$, ce rapport devient :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \exp\left(\frac{\epsilon_G}{\Delta\epsilon}\right)$$

Ainsi, le tracé du master plot est une vérification expérimentale du modèle et permet de déterminer le gap du Mott-Hubbard ϵ_G au champ seuil.

1.4 Objectifs : caractériser la transition volatile sur couche mince

La mise en évidence de la transition volatile, jamais observée sur couche mince jusqu'à présent, et la validation du modèle de Fröhlich sur couche mince sont une étape nécessaire pour aller vers une application en électronique basée sur ce type de structure.

Le travail mené durant ce stage s'inscrit dans la continuité des recherches menées jusqu'à présent par l'équipe et en lien avec la thèse actuelle de C. Adda. D'un côté, l'étude de la transition volatile sur couche mince représente une étude fondamentale cherchant à confirmer les modèles théoriques du phénomène de transition résistive. D'un autre, la perspective d'applications technologiques pour application neuromorphique et mémoire ReRAM nécessitent la mise au point de procédés et de leur maîtrise.

Ainsi, les différents points ont été abordés durant ce stage :

- réalisation de couches minces de sesquioxyde de vanadium substitué chrome $V_2O_3 : Cr$ par pulvérisation cathodique magnétron avec une étape de recuit. L'optimisation du procédé est notamment l'un des objets de la thèse de M. Querré [19] soutenue récemment et qui porte plus généralement sur la réalisation d'un dispositif mémoire utilisant le $V_2O_3 : Cr$.
- mesure de transport en température dans le but de caractériser l'avalanche électronique selon le modèle de Fröhlich. Les mesures ont été réalisées sur des puces de GaV_4S_8 designées par C. Adda dans le cadre de sa thèse entre l'IMN et NanoGUNE en Espagne.
- application d'impulsions électriques sur les échantillons de $V_2O_3 : Cr$ réalisés dans le but de mettre en évidence la transition volatile sur couche mince.
- modélisation des propriétés électriques et thermiques des échantillons testés par COMSOL dans le but de mieux comprendre les mécanismes en jeu lors de l'application d'un champ électrique.

2 Matériels et méthodes

2.1 Réalisation et caractérisation de couches minces de $V_2O_3 : Cr$

2.1.1 Dépôt des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron

Principe des dépôts par pulvérisation cathodique magnétron

Le principe du dépôt d'un matériau en couche mince par pulvérisation résulte de l'interaction d'un gaz faible ionisé à faible pression avec une cible du matériau ou d'un élément du matériau que l'on veut déposer. L'ajout d'aimants permanents à l'arrière de la cible permet de piéger les électrons sur les lignes de champ magnétique générées au voisinage de la cible, augmentant ainsi le nombre de collisions avec les molécules du gaz de la décharge. La pulvérisation devient alors de type magnétron et le couplage avec un champ magnétique permet de maintenir une décharge à plus faible pression (typiquement $gamme < 1\text{Pa}$ ou 10 mTorr).

La nature et le rapport des espèces ainsi que les conditions régnant dans le plasma comme la puissance appliquée sur les cibles et la pression de travail sont autant de paramètres influençant les propriétés de la couche mince : composition chimique, qualité cristalline, densité et toutes les propriétés fonctionnelles en général.

Description du bâti de dépôt

Le réacteur plasma utilisé est le modèle AC450 d'alliance concept. Il est constitué d'une chambre sous vide de base secondaire (10^{-7} mbar), équipée de trois cathodes, dont une en position verticale pour les métaux nobles (Au ou Pt) et deux en position co-focale que nous avons utilisées pour cette étude. Les cibles fixées sur les cathodes sont constituées d'un ou plusieurs éléments chimiques des matériaux à déposer. Une entrée de gaz permet d'injecter le ou les gaz pour créer la décharge : Ar, O_2 ou N_2 ou un mélange. Une vanne de régulation permet de réguler la pression dans la chambre de dépôt. La chambre est reliée à un sas par lequel l'échantillon est introduit. Ce sas permet de limiter à la fois, la contamination par l'environnement de la pièce et le temps nécessaire à établir le vide dans

l'enceinte grâce à ce volume intermédiaire. Des pompes à vide sont branchées sur la chambre et le sas. Une interface de contrôle permet de régler les paramètres nécessaires.

Le plasma et les cibles peuvent être séparées du substrat par des caches afin de ne pas contaminer ce dernier lors des phases de pré-pulvérisation qui permettent de nettoyer les cibles.

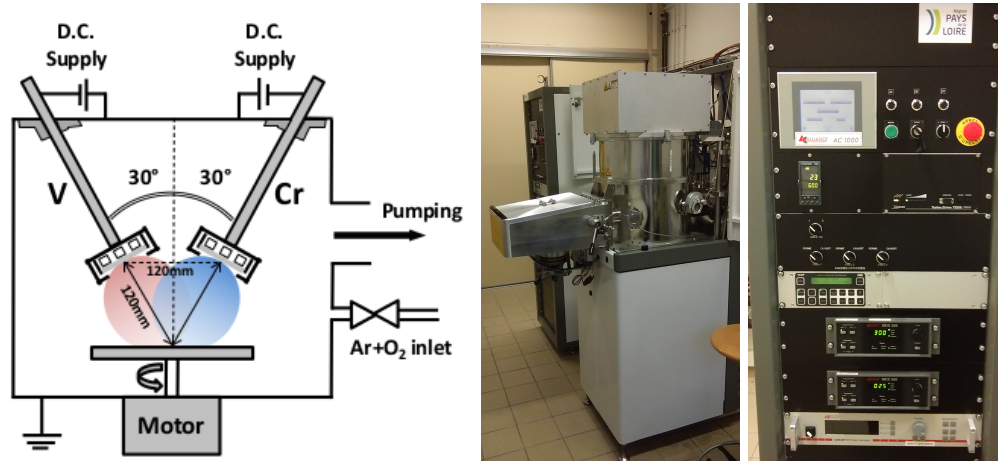


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de l'AC450 (gauche), bâti de dépôt (milieu), interface de contrôle (droite)

Procédé de dépôt

Dans le but de réaliser des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ d'épaisseurs différentes comprises entre 25nm et $1\mu m$, le protocole suivant, élaboré dans le cadre de la thèse de M. Querré [19], a été mis en œuvre.

- **Préparation des substrats** Les substrats utilisés sont des wafers de silicium dopé p de 500-550 μm d'épaisseur avec en surface 800 nm de silice thermique SiO_2 . Les tailles d'échantillons, découpés à la pointe diamant, sont typiquement de $15 \times 8mm$. La largeur de 8mm est imposée par le protocole de recuit ex-situ réalisé dans un tube de silice de 10mm de diamètre (cf section 2.1.2).
- **Protocole de nettoyage des substrats** rinçage à l'acétone puis à l'éthanol puis séchage à l'azote pour éliminer les contaminations (morceaux de wafer, pollution organique).
- **Mise en place des échantillons** Les substrats sont placés au centre du plateau dans le sas de transfert. La pompe primaire reliée au sas permet d'atteindre un vide de 5×10^{-2} mbar. Le transfert se fait manuellement du sas vers la chambre de dépôt.

L'interface de contrôle permet de régler les paramètres de dépôt résumés dans le tableau suivant.

Puissance cible V (W)	300
Puissance cible Cr (W)	25
Débit d'argon (sccm)	99
Débit d'oxygène (sccm)	1
Pression de laminage (mbar)	2.5×10^{-2}
Vide résiduel (mbar)	$< 9 \times 10^{-7}$
Rotation porte-substrat (rpm)	5

La vitesse de dépôt paramétrée pour l'AC450 dans cette configuration est de l'ordre de 35nm/min. Ainsi, pour les épaisseurs envisagées, les temps de dépôt varient de 1'20" à 28'30". Le taux de chrome x attendu dans le composé $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pour ces conditions est $x = 5 - 6\%$.

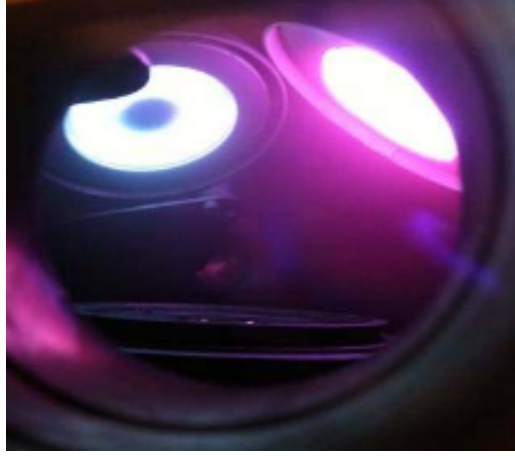


FIGURE 2.2 – Cliché de l'intérieur de la chambre en cours de dépôt : observation des deux plasmas générés au niveau des deux cibles et du porte-substrat en bas de l'image

2.1.2 Recuit des couches et cristallisation

Pour obtenir le bon rapport $\frac{V+Cr}{O}$ et la cristallisation souhaitée, il est nécessaire d'effectuer un recuit des échantillons. Pour cela, plusieurs méthodes ont été envisagées durant la thèse de M. Querré [19] comme le recuit sous flux d' Ar/H_2 ou bien sous tube scellé en présence d'un couple redox Fe/Fe_3O_4 . C'est cette dernière qui a été retenue.

Les oxydes de vanadium présentent de nombreux degrés d'oxydation : VO , V_2O_3 , V_2O_5 , V_3O_7 , etc qu'il est possible de représenter dans un diagramme de phase température-pression partielle de dioxygène. La mise en lien de ce diagramme avec la courbe de pression partielle de dioxygène du couple Fe/Fe_3O_4 en fonction de la température amène au constat (cf figure 2.3), basé sur des travaux de S.A. Shivashankar [?], qu'il est possible d'obtenir la bonne stoechiométrie par le contrôle précis de la pression partielle de dioxygène en température.

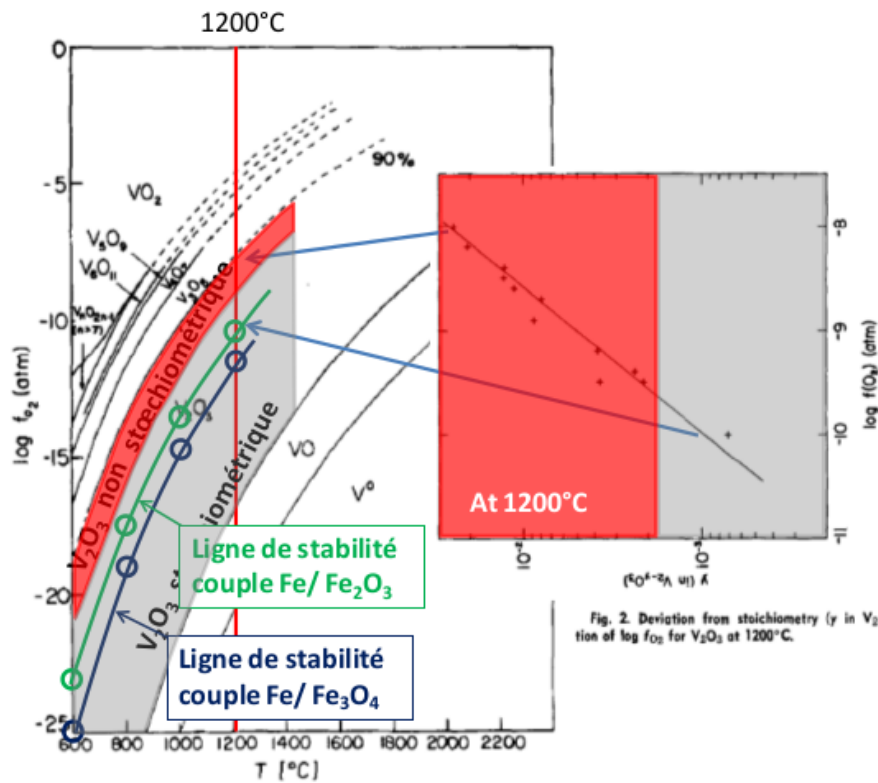


FIGURE 2.3 – Diagramme d'Ellingham des oxydes de vandium et des couples Fe/Fe_3O_4 et Fe/Fe_2O_3

En pratique, le contrôle de la pression partielle en dioxygène autour de l'échantillon est assurée par le positionnement des échantillons et des poudres de Fe et Fe_3O_4 de dans un tube de silice scellé sous vide.

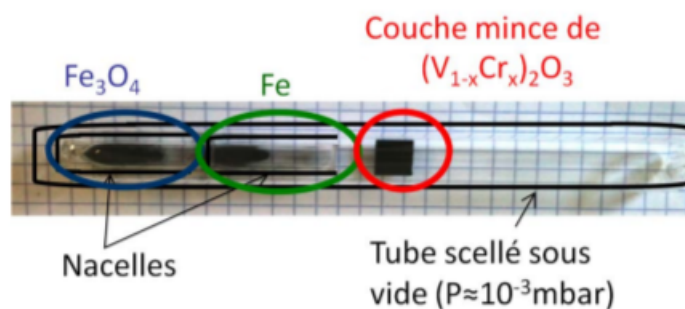
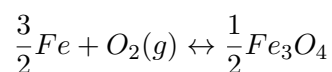


FIGURE 2.4 – Système utilisé pour le recuit

La réaction du couple redox Fe/Fe_3O_4 est la suivante :



L'enthalpie libre de la réaction est donnée par $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. L'affinité chimique A est donnée par le dioxygène : $A = -\Delta G + RT\ln(p(O_2))$ avec R la constante des gaz parfaits. A l'équilibre $A = 0$ et on obtient donc :

$$\ln(p(O_2)) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

Les valeurs de ΔH et ΔS peuvent être prises dans la littérature. En pratique, cela conduit à disposer dans les nacelles une masse de Fe de $0.0724g$ et une masse de Fe_3O_4 de $0.1000g$.

Le recuit est réalisé dans un four avec une rampe de montée en température de $100^\circ C/h$ jusqu'à $500^\circ C$, un plateau à $500^\circ C$ pendant 10h et une rampe de descente à température ambiante de $100^\circ C/h$.

2.1.3 Dépôt d'électrodes d'or

Des électrodes d'or ont été déposées sur deux échantillons de $V_2O_3 : Cr$ de $1\ \mu m$ et $300nm$ d'épaisseur par pulvérisation cathodique magnétron avec l'AC450 en utilisant un masque dur (cf figure 2.5).

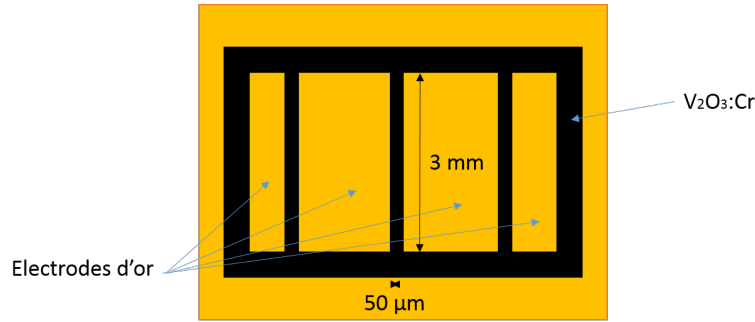


FIGURE 2.5 – Echantillon de $V_2O_3 : Cr$

La longueur inter électrode est de $50\mu m$. La largeur des échantillons est de $3mm$.

2.2 Méthodes de caractérisation des couches minces de $V_2O_3 : Cr$

La caractérisation de la composition et de la structure des couches minces permet de contrôler et de valider le procédé de réalisation des couches minces.

L'analyse des électrons secondaires par imagerie de microscopie électronique à balayage (MEB) permet de vérifier la morphologie, la cristallisation et l'épaisseur des couches. Le principe de cette technique est de récolter et traiter les électrons éjectés du matériau par le faisceau d'électrons incident. Ceux-ci ont une énergie comprise entre 5 et $50eV$. L'appareil utilisé est le JEOL JSM 7600F.

L'analyse dispersive en énergie de rayons X (EDX) est une technique spectroscopique permettant de mesurer la composition relative des éléments du matériau. Le faisceau électronique incident éjecte des électrons des niveaux de cœur des atomes. Le rayonnement X émis lors de la désexcitation des électrons des orbitales atomiques périphériques vers les niveaux de cœur permet de caractériser les

éléments chimiques du matériau. L'appareil utilisé est le JEOL JSM 5800LV.

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'évaluer la cristallinité et d'identifier la ou les phases cristallines du matériau. Elle s'appuie sur la loi de Bragg pour interpréter la manière dont les rayons incidents sur le matériau sont diffractés par celui-ci. L'appareil utilisé est le diffractomètre Bruker D8 avec passeur d'échantillons.

2.3 Mesures de transport en température

Les mesures de transport en température ont pour objectif de caractériser la transition résistive volatile induite par champ électrique et le modèle de Fröhlich sur les couches minces (cf section 1.3.2). Pour ce faire, on dispose d'un cryostat à flux dans lequel, on introduit une canne sur laquelle est connecté l'échantillon à analyser. La canne est reliée à une série d'appareils de mesure électrique montés sur un rack (cf figure 2.6). Un programme informatique utilisant LabView permet l'acquisition des données.

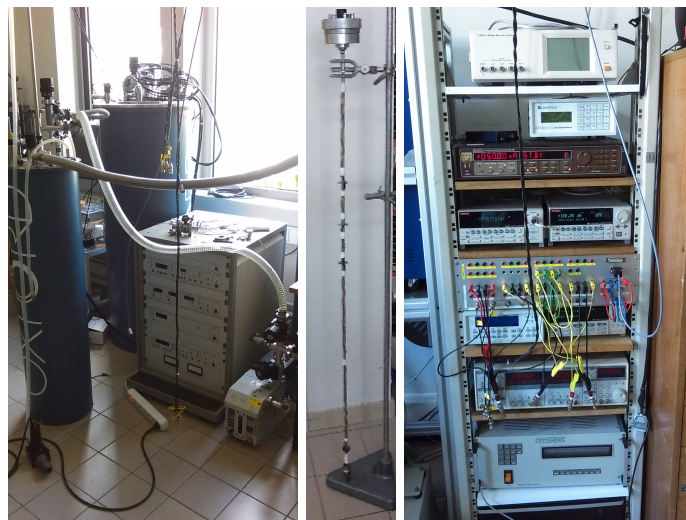


FIGURE 2.6 – Appareillage de mesures avec de gauche à droite : le cryostat et son système de contrôle, la canne sur laquelle est monté l'échantillon, le rack contenant les appareils de mesure électrique

2.3.1 Description de l'appareillage utilisé

Le schéma de principe du cryostat à flux est présenté sur la figure suivante 2.7.

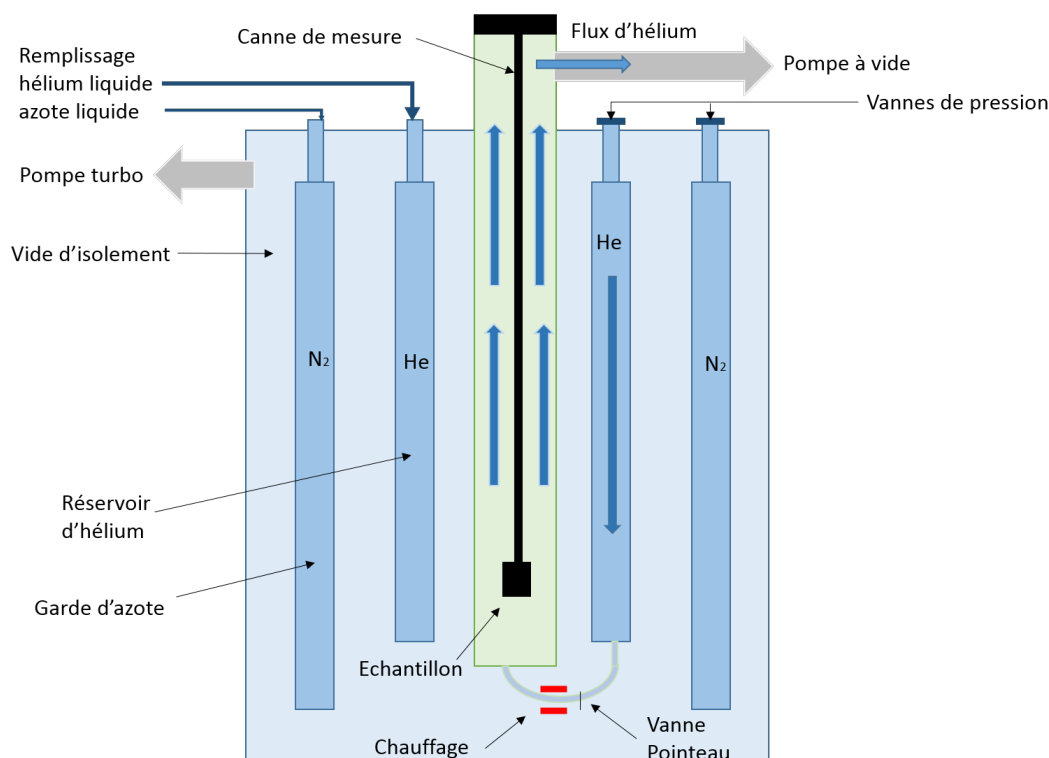


FIGURE 2.7 – Schéma en coupe du cryostat à flux (symétrie circulaire)

L'échantillon, monté sur la canne et protégé par un capuchon de cuivre, est disposé au cœur du cryostat. Le vide d'isolement et la garde externe d'azote permettent d'isoler thermiquement l'échantillon et contribuent à son maintien à basse température. Le réservoir d'hélium liquide, interne, alimente le flux d'hélium au niveau de l'échantillon. L'ouverture de la pointeau, la pompe à vide et le chauffage permettent de réguler la pression et la température du flux.

Remarque : dans le cadre des manipulations envisagées par la suite, les températures de travail étant supérieur à 100k, l'azote liquide a été préféré à l'hélium liquide (prix élevé, précautions d'utilisation).

Les valeurs de consignes et les mesures des conditions de température, de pression, de remplissage de la garde sont régulées et indiquées par le système de contrôle du cryostat (cf figure 2.6). L'optimisation de la descente ou de la montée et du maintien en température, effectuée durant le stage a conduit aux réglages présentés dans le tableau suivant.

Régulateur PID	$P = 20.00 ; I = 3.00 ; D = 1.00$
Ouverture pointeau	47.5 – 50%
Chauffage	automatique
Pression du flux	350 – 450 mbar

La canne de mesure sur laquelle est montée l'échantillon permet d'établir six contacts électriques sur l'échantillon. Une résistance vermoX est utilisée pour la mesure la température au niveau de l'échantillon.

Les deux appareils principalement utilisés pour les mesures de transport électrique sont les *Model 236 Source Measure Unit* et *Model 237 High Voltage Source Measure Unit* de la marque Keithley. Ils sont à la fois source de tension, source de courant, voltmètre et ampèremètre. Leurs différents modes de fonctionnement permettent d'envisager un large panel de mesures : deux et quatre contacts, tension pulsée ou continue, en manuel ou programmée.

Le modèle 236 permet d'injecter une tension jusqu'à 110V, le 237 jusqu'à 1100V. A noter qu'il n'est pas possible d'effectuer des mesures fiables en quatre contacts pour des tensions supérieures à 4V dûment aux spécifications des appareils.

Le système d'acquisition informatisée des données utilise des programmes développés par B. Corraze avec LabVIEW qui est un logiciel de programmation en environnement graphique. Les programmes implémentés permettent de mesurer la résistance en fonction de la température ainsi que la caractéristique courant-tension $I - V$ de l'échantillon ou bien encore d'acquérir, via un oscilloscope, des mesures de tension pendant l'application d'impulsions électriques.

2.3.2 Dispositifs utilisés pour les mesures

Pour la mise en évidence de la transition volatile, l'échantillon sur lequel les mesures ont été effectuées est celui présenté figure 2.5.

Dans le cas des mesures de la caractéristique $I - V$ des échantillons de GaV_4S_8 , deux types de design de puces ont été testés (cf figures 2.8 et 2.9). Les puces sont réalisées dans le cadre d'une collaboration entre l'IMN et NanoGUNE. Le dépôt du matériau est réalisé à l'IMN par méthode plasma. Les étapes de photolithographie, de gravure ionique (réactive et physique) et de dépôt de palladium pour les contacts ont été effectuées à NanoGUNE par C. Adda.

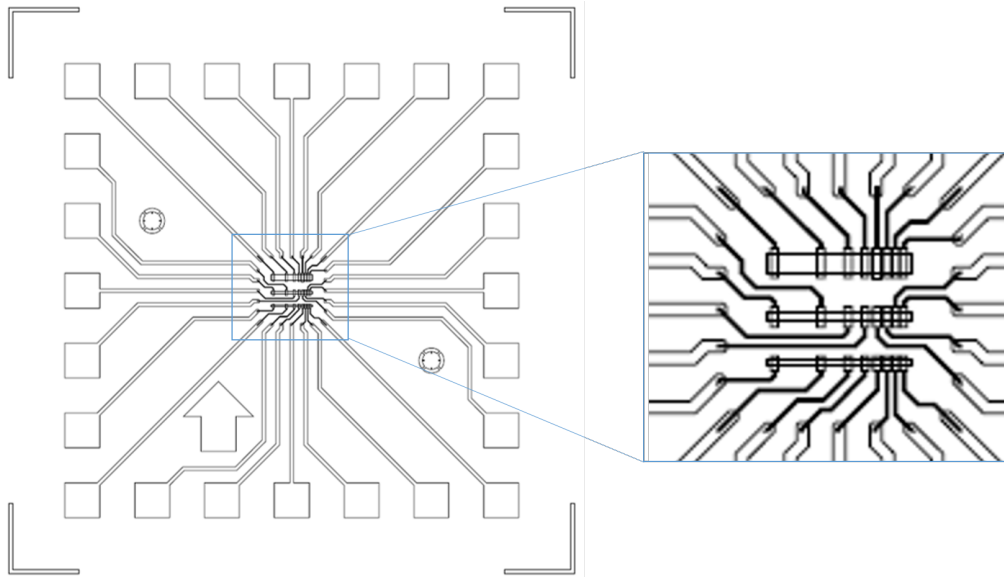


FIGURE 2.8 – Design numéro 1. Mesures I-V jusqu'à quatre échantillons en méthode deux contacts. Trois largeurs de barre : 80, 40 et $20\mu\text{m}$. Sept longueurs entre pattes de connexion : 160, 80, 40, 20, 5, 3, $1\mu\text{m}$. Une épaisseur par puce

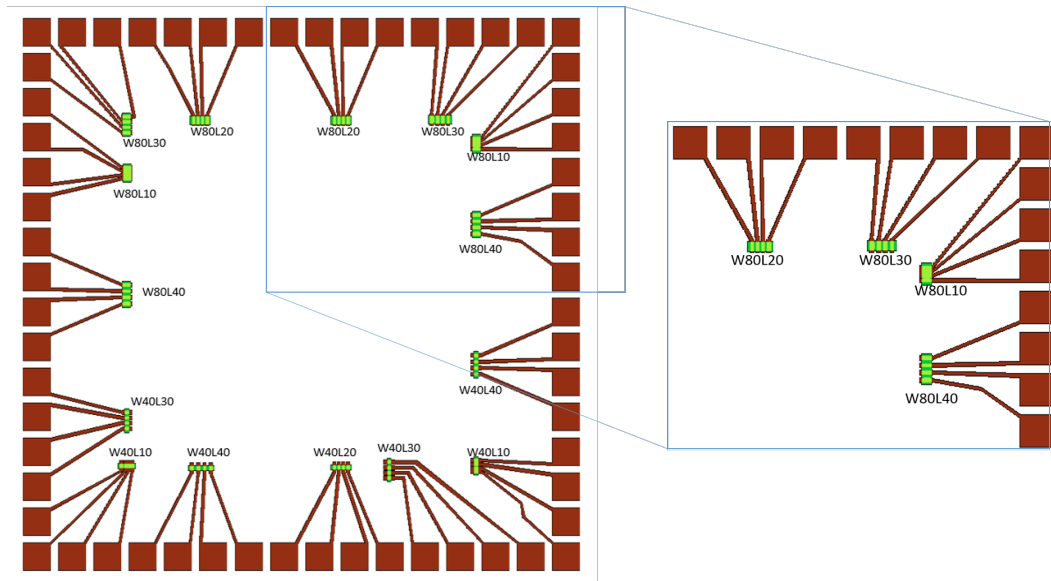


FIGURE 2.9 – Design numéro 2. Adapté pour les mesures quatre contacts. Un échantillon, une longueur (10, 20, 30 ou $40\mu\text{m}$), une largeur (40 ou $80\mu\text{m}$)

2.3.3 Méthode

Caractérisation de la transition volatile sur couche mince de $V_2O_3 : Cr$

La mise en évidence de la transition volatile à proprement parler nécessite le dépassement du champ seuil qui est seulement approché dans les mesures $I - V$. La chute de résistance qu'induit la transition volatile (cf section 1.3.1) nécessite de prendre des précautions expérimentales. En effet, cette chute, brusque, au bout d'un certain $t_{\text{délai}}$ a lieu pendant l'impulsion de tension et cause une forte augmentation de courant susceptible d'abîmer l'échantillon. Le dispositif utilisé pour effectuer

les mesures utilise une résistance de charge branchée en série avec l'échantillon (cf figure 2.5) afin de le protéger lors de la chute brutale de résistance (cf figure 2.10). Cette résistance R_{load} est du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon.

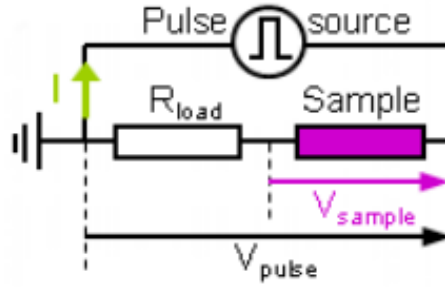


FIGURE 2.10 – Schéma du dispositif utilisé pour la mise en évidence de la transition volatile

Les impulsions sont envoyées grâce à l'Agilent 8114A et observées sur un oscilloscope. Un programme est utilisé pour paramétrer les impulsions : tension, durée de l'impulsion, durée entre deux impulsions, nombre d'impulsions. Un autre programme permet d'enregistrer les mesures de l'oscilloscope.

Caractérisation du modèle de Fröhlich sur couche mince de GaV_4S_8

Dans le but de retrouver le Master plot (cf section 1.3.2) sur couche mince, il est nécessaire d'effectuer des mesures $I-V$ pour différentes températures. Pour cela, dans un premier temps, les échantillons sont contactés sur la canne de mesure puis introduits dans le cryostat qui permet de stabiliser la température souhaitée (set) est entrée. Lors de la descente en température, la courbe $R-T$ est enregistrée. Celle-ci permet de vérifier que la variation de la résistance est bien celle attendue pour un isolant de Mott et de déterminer précisément la température et la valeur de résistance.

Plusieurs approches ont été envisagées pour les mesures de la caractéristique courant-tension de l'échantillon qui fournit les données nécessaires pour le Master plot. La figure 1.14(c) montre la divergence du courant à l'approche de la tension seuil. Il existe donc un risque important soit d'abîmer les échantillons, soit de faire une transition non-volatile si la tension appliquée est trop forte, notamment pour les plus petites longueurs d'échantillon. En effet sachant que les transitions volatiles sont observées pour des champs de quelques kV/cm , cela représente pour des distances inter-électrodes entre 1 et 80 μm , des tensions seuils comprises entre le volt et la centaine de volt. Les tensions seront appliquées de manière progressive en partant des tensions les plus basses (10^{-4} - 10^{-3} V). De plus, une intensité limite (compliance) est définie sur l'appareil Keithley et fixée à trois fois l'intensité qu'aurait le matériau s'il était ohmique. Cette compliance permet de limiter les risques d'abîmer l'échantillon ou de faire une transition non-volatile. Dans une première approche, l'acquisition de chaque point a été faite "manuellement" en entrant chaque valeur de tension directement sur l'appareil et en notant à la

volée les valeurs de courant indiquées par l'appareil.

Une fois l'acquisition manuelle bien maîtrisée, le programme *SWEEP* a été utilisé, permettant ainsi de balayer plus efficacement et plus rapidement la gamme de tension étudiée. Les mesures ont été faites progressivement, par pas logarithmique ou linéaire, des tensions les plus basses au plus élevées, par recoupement successifs des différentes gammes afin de vérifier l'application de la tension a pu dégrader de l'échantillon.

On remarquera également que cette méthode ne permet pas de s'affranchir facilement des résistances de contact. En effet, ici, c'est la tension qui est injectée aux bornes de l'échantillon et le courant qui est mesuré. Il s'agit donc d'une méthode de mesure de type deux contacts qui ne permet pas de s'affranchir des résistances de contact.

Ces difficultés expérimentales, discutées dans la partie suivante 3.3, ont conduit à envisager une autre méthode d'acquisition de la caractéristique $I - V$ des échantillons. Même s'il s'agit d'étudier la transition volatile induite par l'application d'un champ électrique et qu'il apparaît naturel d'effectuer des mesures de courant en fonction de la tension. Rien n'empêche a priori de retourner la problématique et de mesurer la tension en fonction du courant. Ainsi, cette nouvelle approche consiste à faire varier progressivement le courant des valeurs les plus basses vers les plus importantes et de mesurer les tensions associées. Elle permet donc d'utiliser la méthode quatre contacts et de s'affranchir des résistances de contact et diminue le risque de transition non-volatile du fait de la limitation de la tension à la divergence.

2.4 Modélisation avec COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics est un logiciel de modélisation numérique s'appuyant sur la méthode des éléments finis. Il permet à travers différents modules couplés de modéliser la géométrie et les propriétés d'un matériau à partir des équations de physique classique. La méthode des éléments finis se base sur la résolution approchée d'équations aux dérivées partielles par un algorithme. La modélisation par COMSOL se décompose en plusieurs étapes : la définition de la géométrie du matériau, des matériaux utilisés, de la physique à implémenter (thermique, électrique, mécanique...), des conditions aux limites et du maillage.

Dans notre cas, l'objectif est de caractériser le transport électrique et de chaleur lors de l'application d'un champ électrique sur les dispositifs en couche mince en configuration planaire utilisés expérimentalement. En effet, la répartition du courant dans l'échantillon, l'élévation de température du matériau et l'évacuation de la chaleur sont des éléments déterminants pour mieux comprendre le mécanisme de l'avalanche électronique selon le modèle de Fröhlich. Celles-ci ont un impact direct sur le couplage entre

les électrons localisés des niveaux de défauts et le réseau via lequel se fait l'évacuation de l'énergie des électrons de la bande de conduction.

Le modèle nécessite le module électrique AC/DC et le module transfert de chaleur. La structure considéré utilise la géométrie et les dimensions des échantillons testés expérimentalement sur un substrat de SiO_2 . A chaque élément de la structure est associé un matériau pour lequel doivent être définis la masse volumique, la chaleur spécifique à pression constante, la conductivité électrique, la conductivité thermique et la permittivité relative. La construction de la structure se fait par complexification progressive avec validation à chaque étape des propriétés électriques attendues . La définition du maillage est une chose complexe du fait des ordres de grandeur différents entre épaisseurs et surfaces des différents éléments et a un impact direct sur le temps de calcul (maillage plus fin = plus d'éléments à calculer). De même, la définition des conditions aux limites comme ici les bains thermiques et les endroits où la différence de potentiel est appliquée doivent être réalistes.

Géométrie, maillage et paramètres

Le modèle a été construit par complexification progressive de la structure (cf figure 2.11(a)) afin de vérifier à chaque étape les résultats obtenus. Ainsi la géométrie initiale est un simple parallélépipède rectangle aux dimensions typiques des échantillons étudiés (1)($40 \times 40 \times 0,3 \mu m^3$) auquel on associe les propriétés du $V_2O_3 : Cr$ utilisées dans une étude précédente de l'équipe. La différence de potentiel est appliquée sur les tranches entre deux extrémités. Dans les étapes suivantes sont ajoutés les électrodes (2),ici en or, le substrat de SiO_2 (3) et enfin le substrat de silicium (4). Un plan de coupe (b) est défini transversalement au dispositif permettant d'évaluer le courant entre les deux électrodes. Le maillage (c) utilisé est un compromis entre précision et temps de calcul. Du fait des ordres de grandeur différents entre l'épaisseur et les autres dimensions, un maillage personnalisé a été défini. On s'intéresse ici uniquement au courant électrique traversant le matériau.

Une différence de potentiel de 1V est appliquée entre les deux électrodes.

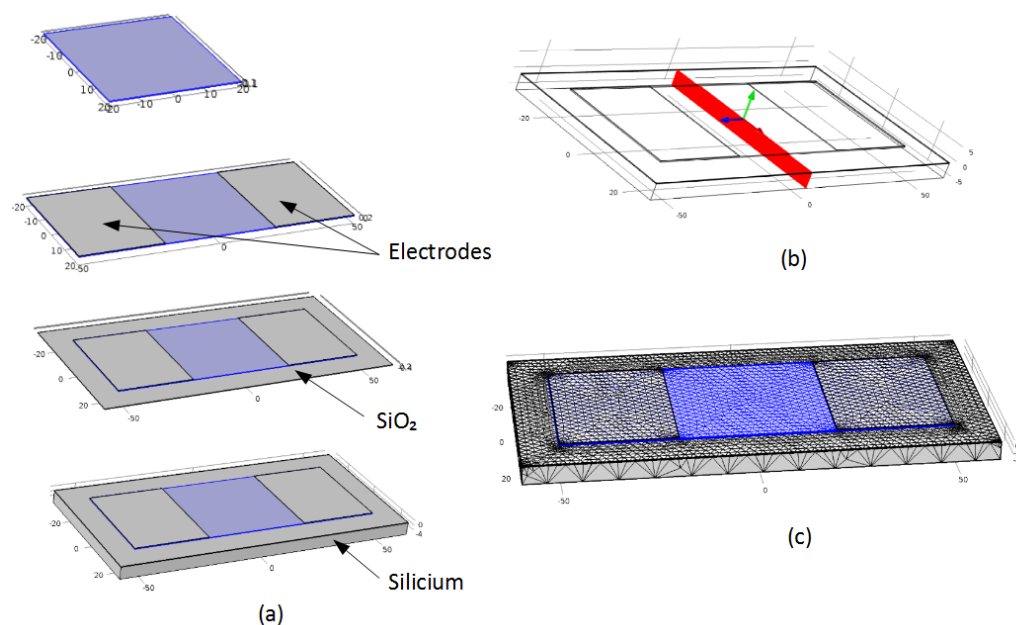


FIGURE 2.11 – Construction progressive de la géométrie

Courant calculé (A)	Résistance calculée ($k\Omega$)	Résistance théorique ($k\Omega$)
6.0×10^{-5}	$R = \frac{U}{I}$ 16,7	$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{eW}$ 16,7

Le courant et la résistance calculés à chaque étape montrent que le courant traverse uniquement le matériau et que le SiO_2 joue bien son rôle d'isolant. On constate une légère augmentation de la résistance entre la première étape et la deuxième du fait de l'allongement du matériau pour ajouter les électrodes. Cela traduit juste le fait que toutes les lignes de courant ne partent pas du bord de l'électrode mais depuis une certaine surface.

Cette étape de construction progressive de la structure a permis de vérifier que les propriétés électriques étaient bien celles attendues.

Elévation de la température selon la différence de potentiel appliquée

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de chauffage et d'évacuation de la chaleur dans les dispositifs testés, une modélisation des propriétés thermiques et électriques a été envisagée.

La géométrie modélisée correspond à une version simplifiée de la géométrie réelle mais qui tient compte de l'application de la différence de potentiel sur des pattes de connexions éloignées du matériau (cf figure 2.12)

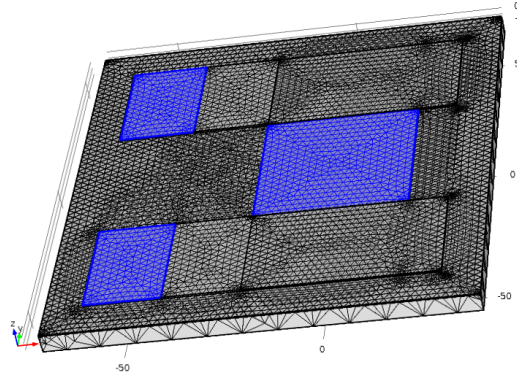


FIGURE 2.12 – Géométrie utilisée pour l'étude des propriétés thermiques du matériau

Le matériau associé aux électrodes est du palladium. Plusieurs différences de potentiel ont été appliquées. La figure 2.13 montre la répartition du potentiel (a) et de la température (b) dans la structure.

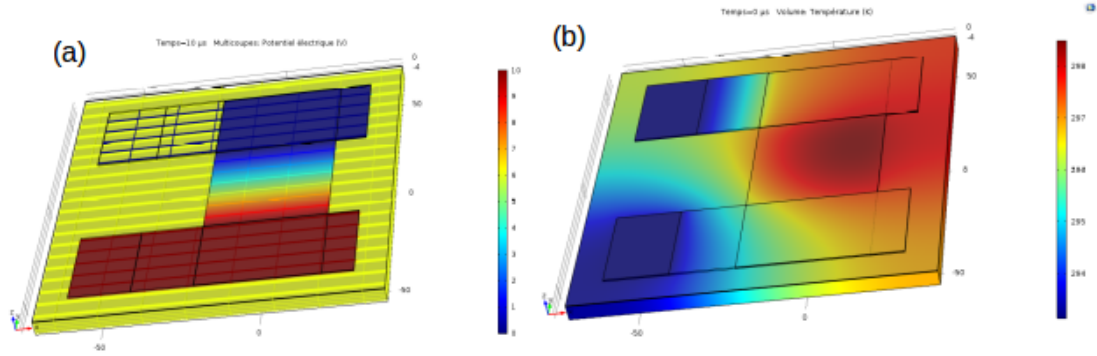


FIGURE 2.13 – Répartition du potentiel (a) et de la température (b) dans la structure

L'énergie est apportée au dispositif par l'application d'une différence de potentiel et peut être exprimée en terme de puissance. La résistance du $V_2O_3 : Cr$ étant grande devant celle des contacts en palladium, on peut écrire $P_{in} = \frac{V^2}{R_{V_2O_3:Cr}}$. En régime stationnaire, la puissance est évacuée sous forme de chaleur selon la formule $P_{out} = \kappa(T_f - T_0) = \kappa\Delta T$ avec κ la conductance thermique moyenne du canal d'évacuation de la chaleur. On a alors à l'équilibre $\frac{V^2}{R_{V_2O_3:Cr}} = \kappa\Delta T$. On constate que l'augmentation de température est proportionnelle au carré de la différence de potentiel.

Ce bilan d'énergie a été fait pour deux types de structures en considérant ou non le substrat de SiO_2 (cf figure 2.14).

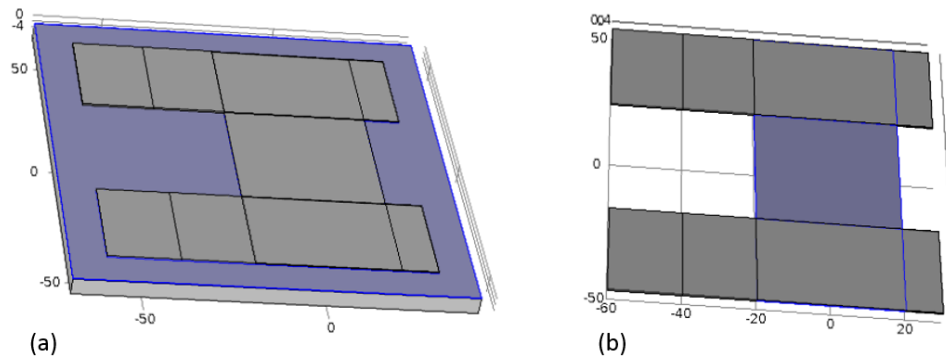


FIGURE 2.14 – Elévation de température dans le matériau avec substrat (a) et sans substrat (b)

Potentiel appliqué (V)	ΔT (K) avec substrat	ΔT (K) sans substrat
1	+0,06	+6,18
5	+1,54	+172,15
10	+6,84	+691,30

Ces calculs montrent que la chaleur est principalement évacuée par le substrat plutôt que par les contacts métalliques en palladium.

Remarque : Dans le modèle simple présenté juste avant, l'échauffement ΔT est proportionnel à V^2 . On devrait donc avoir $(\frac{\Delta T(V=5)}{\Delta T(V=1)})_{cal} = 25$ et $(\frac{\Delta T(V=10)}{\Delta T(V=5)})_{cal} = 4$. Les rapports calculés sont $(\frac{\Delta T(V=5)}{\Delta T(V=1)})_{cal} = 25,7$ et $(\frac{\Delta T(V=10)}{\Delta T(V=5)})_{cal} = 4,4$. Cela montre que ce modèle simple est relativement réaliste.

3 Résultats et discussion

3.1 Caractérisations des couches minces de $V_2O_3 : Cr$

Les caractérisations de la composition, de la cristallinité et de l'épaisseur des échantillons visent ici à vérifier que les couches minces de $V_2O_3 : Cr$ ont bien les propriétés structurales attendues.

3.1.1 Composition relative des échantillons en V et Cr

La composition relative des échantillons est déterminée par analyse dispersive en énergie des rayons-X (EDX) produits par l'interaction d'un faisceau d'électrons avec le matériau. L'appareil utilisé est le JEOL JSM 5800LV. Les paramètres du faisceau et les conditions d'analyse sont précisés dans le tableau suivant :

Tension d'accélération (kV)	10
Courant du faisceau (pA)	600
Nombre de canaux	2048
Energie (eV) par canal	5
Largeur (keV)	10

L'acquisition et le traitement des données sont faites avec le logiciel IDFix qui calcule la proportion des éléments à doser à partir de standards pré-définis qui tiennent compte des paramètres du faisceau et des spécificités de l'interaction du faisceau avec le matériau (section efficace, réabsorption du rayonnement émis). On dose ici le vanadium, le chrome et l'oxygène. On remarque que les énergies seuils des niveaux L du vanadium et du chrome (voisins dans le tableau périodique) et du niveau K de l'oxygène se situent toutes les trois autour de 0,55 keV. Il n'est donc pas possible de faire un dosage précis en utilisant ces raies [19]. Cela conduit à s'intéresser aux énergies des niveaux K du chrome et du vanadium. Le niveau $K\alpha$ du chrome (5.51keV) est superposé avec le niveau $K\beta$ du vanadium (5.43keV), mais le logiciel de mesure permet de dissocier les deux contributions en prenant en compte aussi la contribution de la $K\beta$ du chrome (5.95keV) et de la $K\alpha$ du V (4.95keV). On note que de cette manière, le taux d'oxygène ne sera pas quantifier avec précision. De plus, ces énergies comprises entre 5 et 6 keV conduisent à utiliser une tension de faisceau de 10 keV. Des calculs par méthode Monte

Carlo [19] montrent que, à cette énergie, la profondeur de la poire d'interaction est de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}$ pour un échantillon de $V_2O_3 : Cr$ de 90 nm d'épaisseur sur substrat de SiO_2 . Pour des épaisseurs au-delà de 500 nm , plus de 80% du signal provient de l'échantillon. Ainsi, on note la difficulté que représente le dosage des éléments et la détermination du taux de chrome pour de faibles épaisseurs.

Les mesures ont été réalisées sur quatre échantillons d'épaisseurs comprises entre 150 nm et $1\text{ }\mu\text{m}$. Pour chaque échantillon, cinq séries de mesures ont été réalisées. L'allure des spectres généraux obtenus et de la zone contenant les raies $K\alpha$ et $K\beta$ du vanadium et du chrome est présentée dans la figure suivante 3.1.

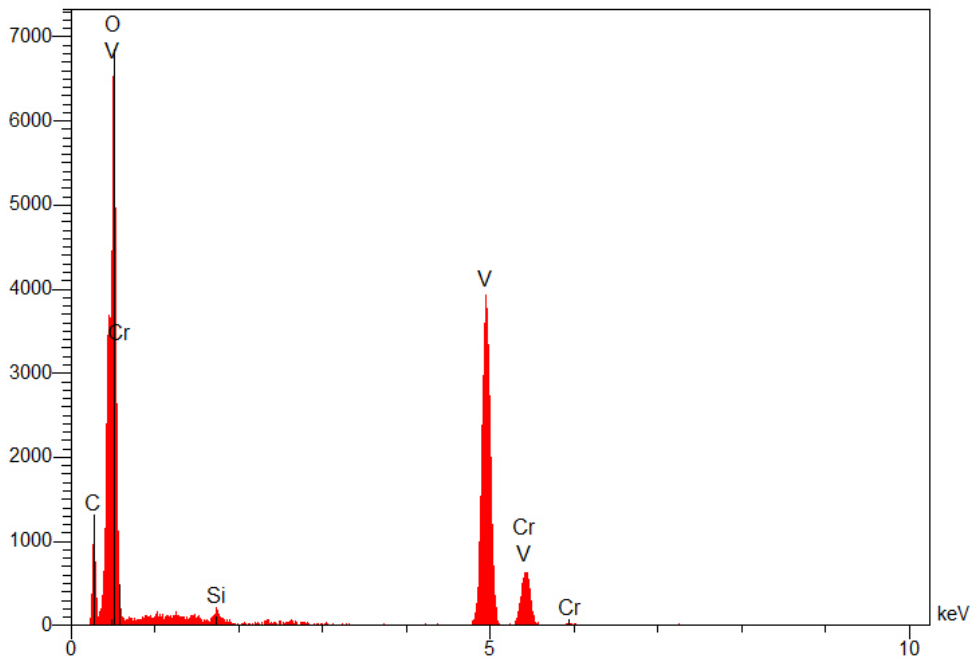


FIGURE 3.1 – Diagramme général et zone des raies $K\alpha$ et $K\beta$ du vanadium et du chrome pour la couche mince de $V_2O_3 : Cr$ de $1\text{ }\mu\text{m}$

Les taux de chomes calculés $\frac{Cr}{Cr+V}$ sont présentés dans le tableau suivant :

Epaisseur (nm)	Taux moyen (%)	Taux de bouclage (%)
1000	4,9	88,03
500	5,1	84.68
300	5,2	72.41
150	4,7	51.57

Le taux moyen de chrome pour chaque échantillon est autour de 5% comme attendu pour le procédé utilisé. On remarque que le pourcentage de la masse évaluée via le rayonnement reçu diminue avec l'épaisseur.

3.1.2 Epaisseur et morphologie de la couche de $V_2O_3 : Cr$ de $1\ \mu m$

On considère ici uniquement la couche de $V_2O_3 : Cr$ de $1\ \mu m$ qui est celle testée par la suite pour la mise en évidence de la transition volatile (cf section 3.2).

L'épaisseur et la morphologie de l'échantillon peuvent être contrôlées par une vue de la tranche en microscopie électronique à balayage (MEB) (cf figure 3.2). L'appareil utilisé est le JEOL JSM 7600F.

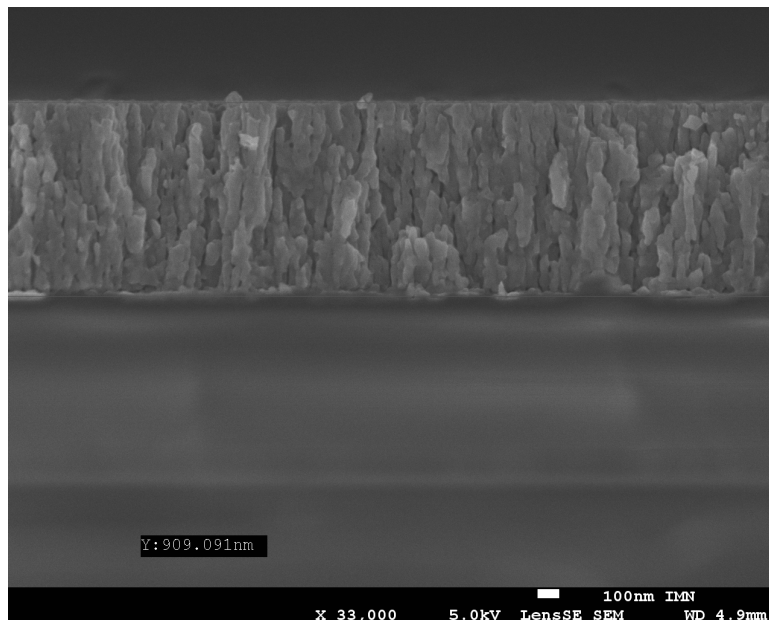


FIGURE 3.2 – Couche mince de $V_2O_3 : Cr$ de $1\ \mu m$ après recuit, vue de la tranche

On observe des grains ayant une structure colonnaire verticale relativement homogène et dense typique des dépôts magnétron. La largeur des colonnes varient de la cinquantaine à la centaine de nanomètres et leur longueur entre une et trois centaines de nanomètres.

L'épaisseur mesurée de la couche ici est d'environ 910nm soit un écart de 10 % avec à celle attendue.

Remarque : les observations faites pour les couches d'épaisseurs différentes après recuit montrent également une épaisseur inférieure de 10 % par rapport aux épaisseurs attendues.

Cette différence peut s'expliquer de différentes manières :

- les conditions de dépôt. En effet, celles-ci évoluent avec l'usure des cibles utilisées et peuvent donc avoir des conséquences sur le paramétrage initial.
- les conditions de recuit. Le recuit permet la cristallisation du matériau et tend donc à réduire l'épaisseur.

3.1.3 Phases cristallines du matériau

La caractérisation de la couche mince de $1\ \mu m$ par diffraction des rayons X a pour objectif de vérifier que le $V_2O_3:Cr$ présente bien la phase cristalline attendue. Les paramètres de maille affinés, $a=4,981\text{\AA}$

et $c=13,885\text{\AA}$, sont en bon accord avec les valeurs attendues pour un taux de substitution en chrome de 5%.

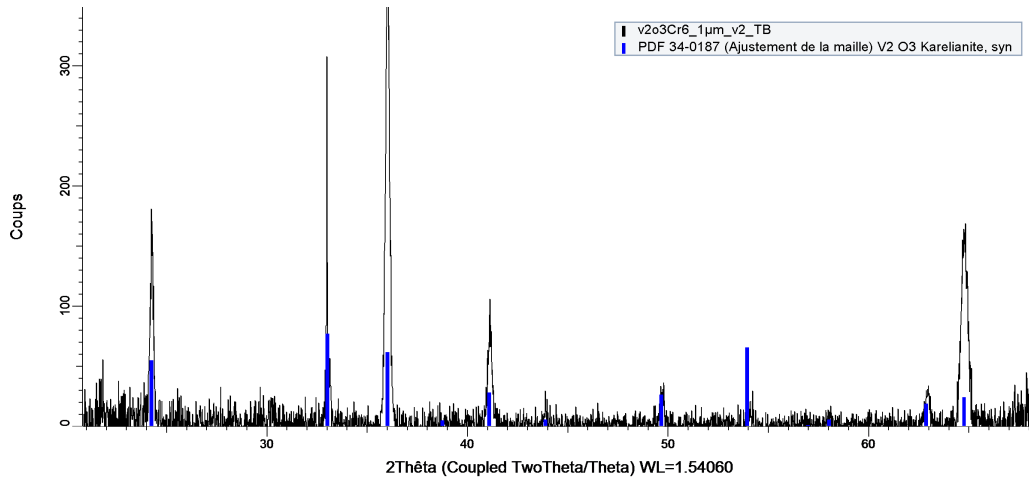


FIGURE 3.3 – Diagramme DRX de la couche mince de $V_2O_3:Cr$ de $1\mu m$

La recherche de matériau avec le logiciel EVA (pics JCDPS de référence, en bleu, permettent d'indexer tous les pics observés pour la couche analysée) et l'affinement qualitatif effectués montrent que le phase cristalline du matériau est bien celle attendue. Les paramètres de maille affinés, $a=4,91\text{\AA}$ et $c=13,885\text{\AA}$, sont en bon accord avec les valeurs attendues pour un taux de substitution en chrome de 5% [19]. Les intensités relatives des pics de la couche mince de $V_2O_3 : Cr$ ne correspondant pas à celles de la référence sur poudre, cela indique une texturation de la couche mince.

3.2 Transition volatile et $t_{délai}$ sur couche mince de $V_2O_3 : Cr$

La transition résistive volatile est maintenant bien connue sur cristaux [12]. Elle se caractérise par :

- un champ seuil que l'on peut relier à la largeur du gap de Mott-Hubbard du matériau,
- un temps $t_{délai}$ au bout duquel elle se déclenche et qui diminue avec le champ appliqué (au-delà du champ seuil),

Mais celle-ci n'a jamais été observée sur couche mince jusqu'à présent. Le but de cette manipulation est donc de chercher à la retrouver sur un échantillon de $V_2O_3 : Cr - 5\%$.

3.2.1 Vérification de l'état isolant de l'échantillon

Dans un premier temps, une mesure $R - T$ est faite en deux contacts et quatre contacts afin de vérifier l'état isolant de l'échantillon (cf figure 3.4).

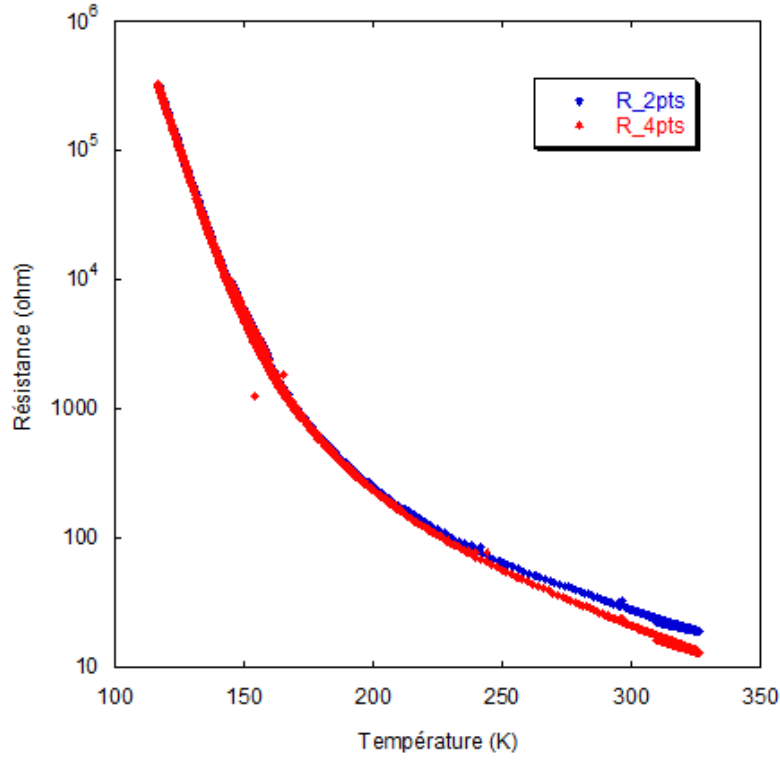


FIGURE 3.4 – Caractéristique résistance-température de l'échantillon $V_2O_3 : Cr_1\mu m_1$

La mesure confirme l'allure de la courbe $R - T$ pour un matériau isolant avec l'augmentation de la résistance quand la température décroît. On remarque qu'à basse température les résistances mesurées en deux contacts et quatre contacts convergent. Ceci prouve qu'à basse température les résistances de contact sont négligeables pour cet échantillon.

3.2.2 Mise en évidence de la transition volatile sur l'échantillon

Des séries d'impulsions ont été appliquées en augmentant graduellement la tension. La résistance est mesurée à faible courant avant et après chaque série d'impulsions afin de contrôler que le matériau ne se dégrade pas et qu'il ne subit pas de transition non volatile. La figure suivante 3.5 montre le premier résultat obtenu de mesure de résistance aux bornes de l'échantillon lors de l'application d'une impulsion électrique de $300\mu s$.

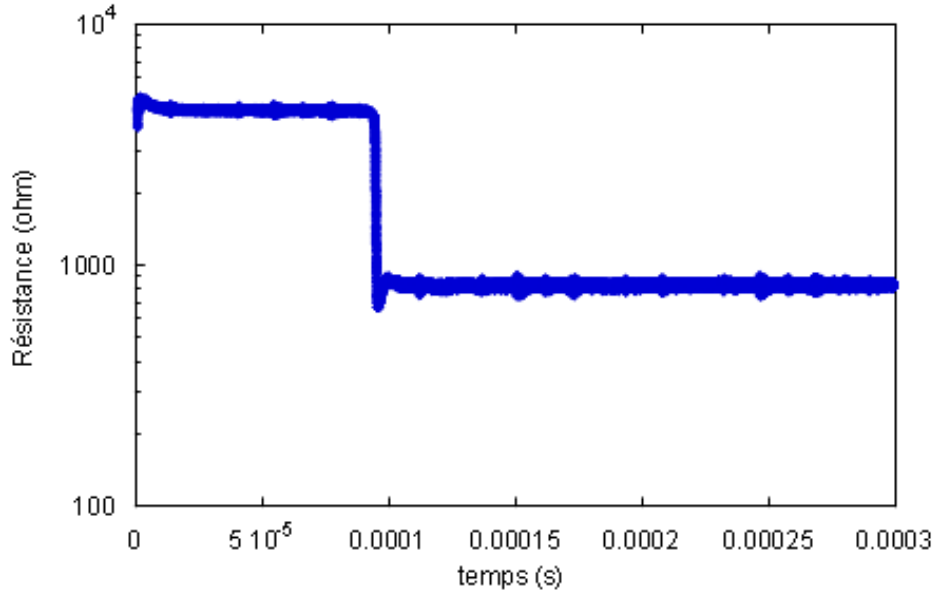


FIGURE 3.5 – Observation de la première transition volatile sur couche mince de $V_2O_3 : Cr$ à 143K

Cette figure montre sans équivoque la chute de résistance aux bornes de l'échantillon de $V_2O_3 : Cr$ au bout d'un certain temps t . La résistance chute de 4400Ω à 800Ω . Les mesures de résistance à faible courant avant et après l'impulsion sont les mêmes et indiquent que les propriétés électriques du matériau sont conservées. En terme de tension, la transition a eu lieu à une tension de 20V appliquée à l'échantillon soit un champ $E = 4kV/cm$.

Ainsi cette mesure valide le phénomène de transition résistive volatile sur couche mince qui n'avait jamais été observée jusque là. Le t_{delai} est également observé. Il s'agit d'un résultat d'importance et répond à l'un des objectifs du stage.

3.2.3 Caractérisation du phénomène

Suite à cette première observation de la transition volatile, deux séries de mesures ont été effectuées sur le même échantillon à 143K et 169K. figure 3.6).

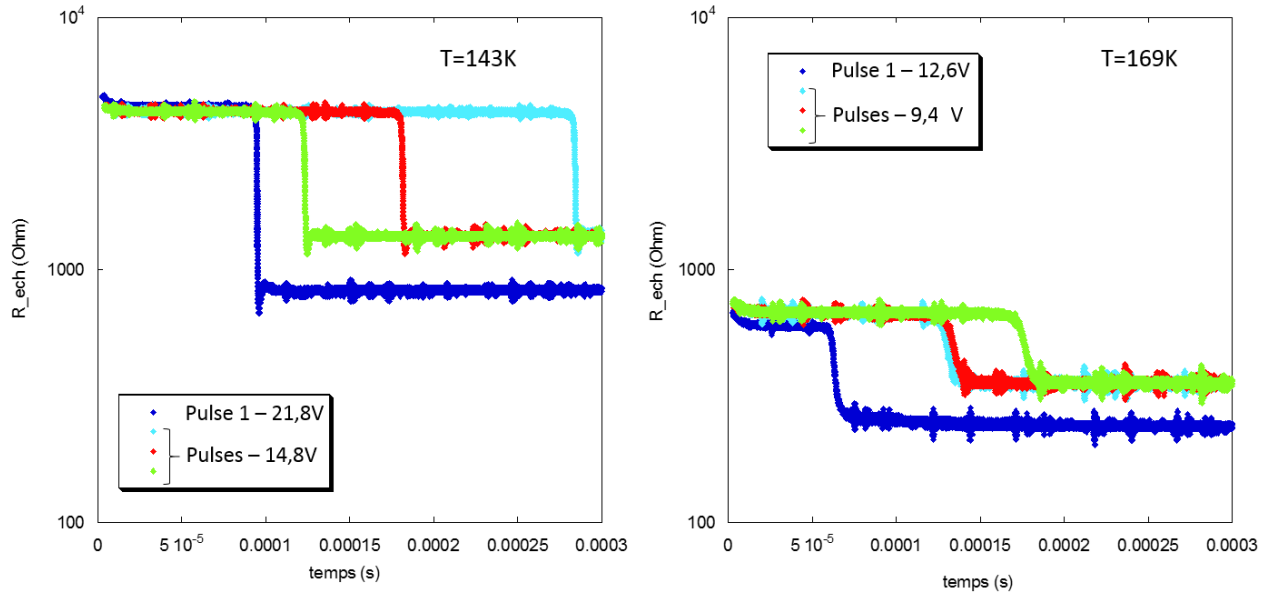


FIGURE 3.6 – Observations de la transition volatile caractérisée par la chute brutale de résistance. (a) $T=143\text{K}$, $t=300\mu\text{s}$. (b) $T=169\text{K}$, $t=300\mu\text{s}$

On constate dans un premier temps que le phénomène de transition volatile est répétable sur un même échantillon à deux températures différentes et pour des mesures successives. Cela permet de valider un peu plus le phénomène.

On remarque que pour les deux séries de mesures, la première impulsion à laquelle la première transition est observée l'est pour une tension appliquée aux bornes de l'échantillon supérieure, 21,8V à 143K et 23,6V à 169K, à celles des impulsions suivantes qui se trouvent dans une gamme restreinte de tension autour de 14,8V à 143K et 9,4V à 169K pour les transitions suivantes.

On observe également une dispersion du $t_{\text{délai}}$ d'une transition à l'autre. Contrairement au $t_{\text{délai}}$ sur cristaux [31], celui-ci n'apparaît pas reproductible d'une mesure à l'autre pour une même tension appliquée sur l'échantillon.

3.2.4 Discussion

L'observation d'une tension seuil initiale différente de celle des transitions suivantes est un événement inattendu mais qui pourrait s'expliquer par un phénomène d'habituation lié à la polycristallinité de la couche mince, absent des mono-cristaux.

La longueur inter-électrode étant de $50\mu\text{m}$, le champ seuil des transitions observées est donc de l'ordre de 3 kV/cm à 143K et de 2 kV/cm à 169K qui sont des valeurs cohérentes avec les valeurs attendues [27].

Les deux séries de mesures montrent une grande dispersion du $t_{\text{délai}}$ pour une même tension appliquée alors que celui-ci est très reproductible sur cristaux. Deux hypothèses pourraient être à l'origine

de cette observation :

- phénomène lié aux couches minces polycristallines. Les joints de grains et les cristallites auraient dans ce cas un rôle dans la formation du chemin percolant
- phénomène parasite lié au montage. En effet, on remarque que le signal présente un bruit important lié à des sauts de tension lors de l'application des impulsions. Ces sauts de tension fausseraient ainsi l'estimation de la tension seuil par l'incertitude qu'ils introduisent sur la gamme de tension. Ainsi la tension effectivement vue par l'échantillon est différente de la tension seuil d'où la variation du t_{delai} observé

3.2.5 Conclusions et perspectives

L'existence de la transition résistive volatile sur couche mince est validée par cette expérience. La tension seuil et la chute de résistance associée ont été observées à de multiples reprises et de manière répétable. Le t_{delai} est observé également mais présente une grande dispersion par rapport à celui des cristaux.

Cette première expérience représente un résultat important dans le cadre de l'étude menée dans ce stage car elle valide le phénomène de transition volatile et ses caractéristiques associées sur couche mince. Il est nécessaire maintenant de caractériser précisément et systématiquement le phénomène et d'identifier les points communs et différences par rapport aux cristaux. Notamment, les sauts de tensions observés du dispositif expérimental pourraient être à l'origine de la dispersion du t_{delai} . Cette hypothèse est actuellement testée à l'aide d'un dispositif permettant de les supprimer.

3.3 Mesures de transport sur dispositifs de GaV_4S_8

Les mesures de transport à travers les caractéristiques courant-tension permettent de tester le modèle de Fröhlich. Notamment, le master plot ($G/G_0 = f((V/V_{th})^2)$) des différentes mesures a une portée générale car il découle directement de l'expression théorique dérivée du modèle :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \exp\left(\frac{E^2}{E_{th}^2} \frac{\epsilon_G}{e\Delta\epsilon}\right)$$

Deux types de dispositifs ont été testés : l'un, avec échantillons d'épaisseur $50nm$, sur substrat de verre ($GVS_B_313_1$) ; l'autre, avec échantillons d'épaisseur $90nm$, sur substrat de SiO_2 ($GVS_B_320_1$). Dans la suite, le nom des échantillons est de la forme $GVS_B_°dispositif°_1_W°x°L°y°_°temperature°$ avec W la largeur et L la longueur de l'échantillon. L'acquisition de la résistance lors de la descente en température a permis de contrôler l'état isolant des échantillons.

3.3.1 Mise en évidence de la caractéristique ($G/G_0 = f((V/V_{th})^2)$)

Une première série de mesures a été effectuée sur les échantillons sur substrat de verre. Le tracé de la conductance en fonction de la tension (cf figure 3.7), obtenue par application d'une tension aux bornes de l'échantillon et mesurée en deux contacts, permet d'observer la divergence du courant et de la conductance et de déterminer la tension seuil.

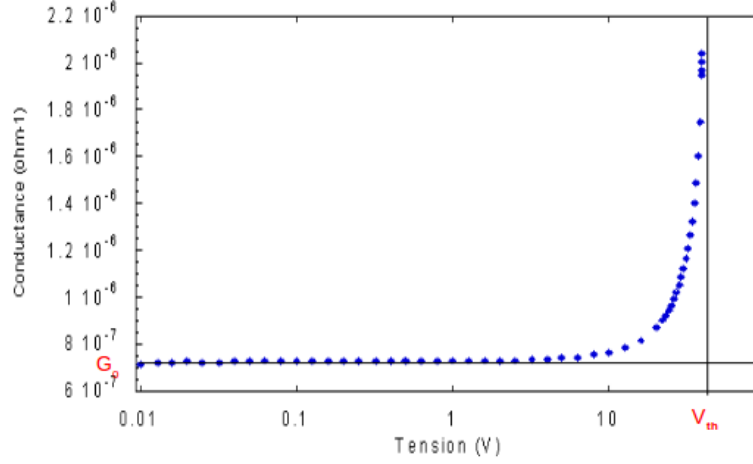


FIGURE 3.7 – Conductance en fonction de la tension appliquée de l'échantillon *GVS_B_313_1_W20L80* à 106K

La droite horizontale de conductance correspond à un régime de fonctionnement ohmique où le rapport $\frac{I}{U}$ est constant. L'ordonnée de la droite donne directement la conductance ohmique G_0 aux faibles tensions pour l'échantillon. La droite verticale, sans être une tangente, marque la limite à laquelle on peut considérer que le courant a divergé.

L'estimation de la conductance ohmique G_0 et de la tension seuil V_{th} par cette méthode permet le tracé des courbes ($G/G_0 = f((V/V_{th})^2)$) du master plot (cf figure 3.8(a)). Les champs seuils calculés ($E_{th} = V_{th}/L$ avec L la longueur de l'échantillon) à partir de la tension seuil sont reportés sur la figure (b).

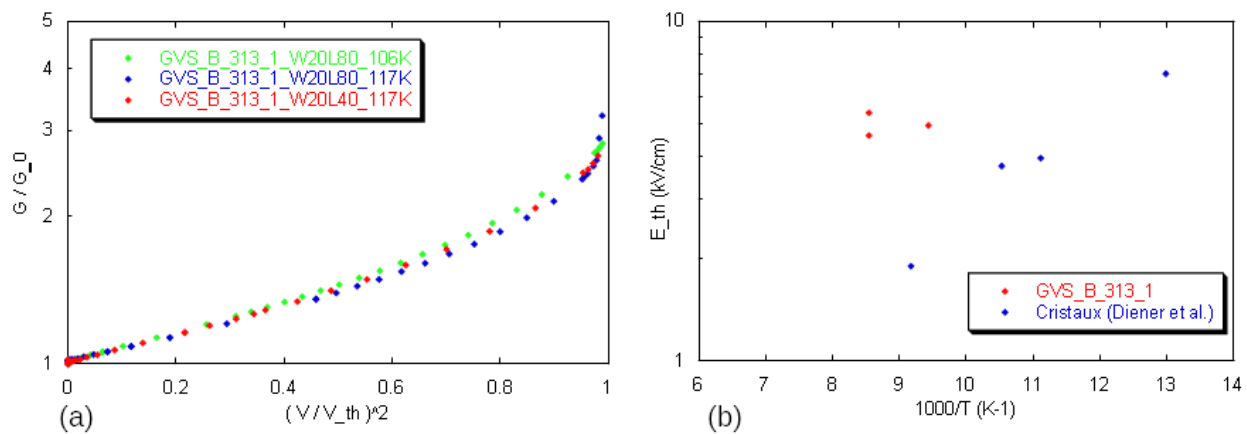


FIGURE 3.8 – (a) Conductance normalisée à la conductance ohmique en fonction de la tension normalisée par la tension seuil au carré ($G/G_0 = f((V/V_{th})^2)$). (b) Champ seuil E_{th} en fonction de $1000/T$

Les courbes obtenues sur la figure 3.8(a) présente la même allure que celle obtenue sur cristaux (cf figure 3.3) pour le régime sale du modèle de Fröhlich. La bonne adéquation de ces courbes semble indiquer que les mêmes mécanismes sont à l'œuvre sur couches minces et sur cristaux. Cependant, la figure 3.8(b) montre que les champs seuils calculés pour ces échantillons, de l'ordre de $5kV$, sont légèrement supérieurs à ceux évalués sur cristaux. Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence entre cristaux et couches minces :

- la présence de joints de grains dans les couches minces.
- la résistance des contacts électriques

3.3.2 Faisceaux d'indices en faveur du modèle de Fröhlich

Une deuxième série de mesures a été faite sur le dispositif $GVS_B_320_1$. L'évaluation de la tension seuil pour ces échantillons s'est révélée plus difficile que pour la première série de mesures : divergence moins marquée, dégradations des échantillons liées à la montée en tension. L'incertitude sur la valeur de la tension seuil est au maximum de 30%. Le choix d'une valeur de la tension seuil dans cette gamme d'incertitude de 30% conduit pour les mesures effectuées sur quatre échantillons sur substrat SiO_2 à quatre températures différentes aux résultats présentés sur la figure suivante 3.9.

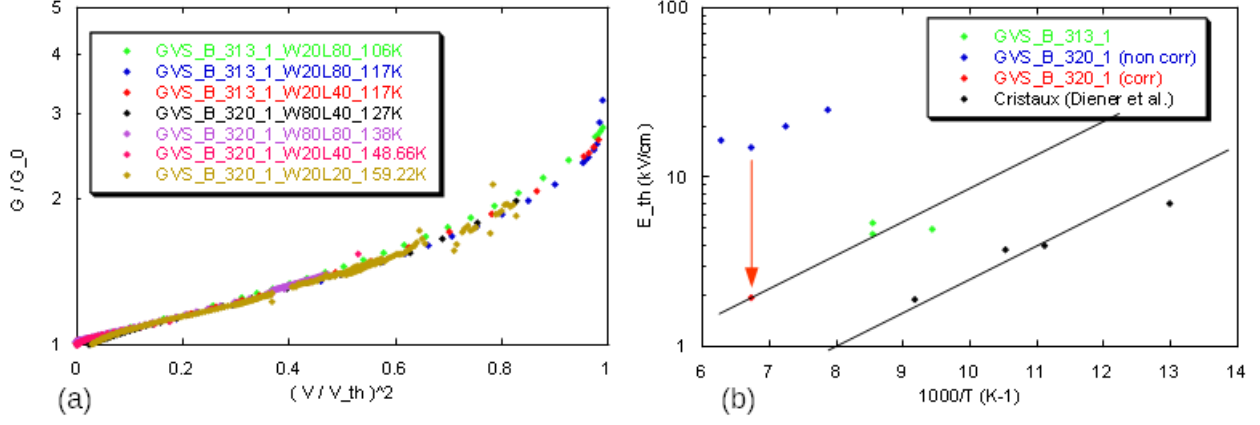


FIGURE 3.9 – (a) Conductance normalisée à la conductance ohmique en fonction de la tension normalisée par la tension seuil au carré ($G/G_0 = f((V/V_{th})^2)$) des dispositifs *GVS_B_313_1* et *GVS_B_320_1*. (b) Champ seuil E_{th} en fonction de $1000/T$

On constate une très bonne adéquation des sept courbes obtenues (3.9(a)) qui ne peut s'expliquer simplement par le hasard. Ceci tend à confirmer le mécanisme d'avalanche électronique du modèle de Fröhlich sur couche mince.

Les champs seuils calculés pour le dispositif *GVS_B_320_1* s'intègrent au graphique 3.9(b) à des valeurs bien supérieures à celles des cristaux et du dispositif *GVS_B_313_1*.

Pour l'échantillon à 148K, la résistance bas niveau a pu être mesurée par méthode deux contacts et quatre contacts. La correction apportée à la valeur du champ seuil en considérant que la résistance de contact R_c bas niveau reste proportionnel à celle de l'échantillon R_m à l'approche du champ seuil. Cette hypothèse, discutée juste après (cf section 3.3.3), permet ainsi de calculer le champ seuil corrigé $E_{th-corr}$ avec la formule :

$$E_{th-corr} = \frac{R_m}{R_m + R_c} E_{th-noncorr}$$

La théorie prévoit (cf section 1.3.2) que dans le modèle de Fröhlich en régime sale, les valeurs du champ seuil exprimées sur le graphe $\log(E_{th})$ en fonction de $1000/T$ doivent se placer sur une droite. On constate que la valeur calculée en tenant compte de la résistance de contact pour ce dernier échantillon, permet le tracé d'une droite sur la figure 3.9(b) la reliant aux valeurs des champs seuils pour le dispositif *GVS_B_313_1*. Cette droite parallèle à celle des cristaux semblent indiquer trois choses :

- l'importance des résistances de contacts dans l'évaluation du champ seuil qui conduisent à le sur-estimer
- la polycristallinité et les joints de grains dans les couches minces sont à l'origine de résistances internes qui augmentent la valeur du champ seuil

- que l'alignement des valeurs de champs seuils sur une des droites parallèles tend à valider le mécanisme de Fröhlich sur couche mince

3.3.3 Discussion

A propos des résistances de contact

La correction apportée à la valeur du champ seuil d'après les mesures de résistance en méthode deux contacts et quatre contacts se base sur l'hypothèse d'une résistance de contact R_c qui reste proportionnelle à la résistance de l'échantillon R_m à faible et fort courant. Cette hypothèse, $R_c = \alpha R_m$, n'est pas triviale mais correspond à une loi empirique plus ou moins admise par les expérimentateurs spécialistes des mesures de transport.

Un indice allant dans ce sens est d'ailleurs l'allure des courbes de la figure 3.9(a) dont l'acquisition a été faite par méthode deux contacts. En effet, cette allure caractéristique, s'expliquant dans le cadre du modèle de Fröhlich, est liée aux propriétés de l'échantillon. Si les résistances de contact étaient complètement indépendantes de la résistance de l'échantillon, il n'y aurait a priori aucune raison que les courbes obtenues présentent une si bonne adéquation.

Une simple modélisation permet d'étayer un peu plus ces propos sur les résistances de contact. On considère un matériau, isolant de Mott, dont la fonction courant est représentée par $I = \tan(\frac{\pi}{2}V)$, avec ici $R_m = 1$. La fonction est linéaire pour les petites valeurs de V et diverge quand $V \rightarrow 1$. Dans l'hypothèse de résistances de contact de type ohmique, on trace pour différentes valeurs du rapport R_c/R_m les courbes de conductances en fonction de la tension (cf figure 3.10).

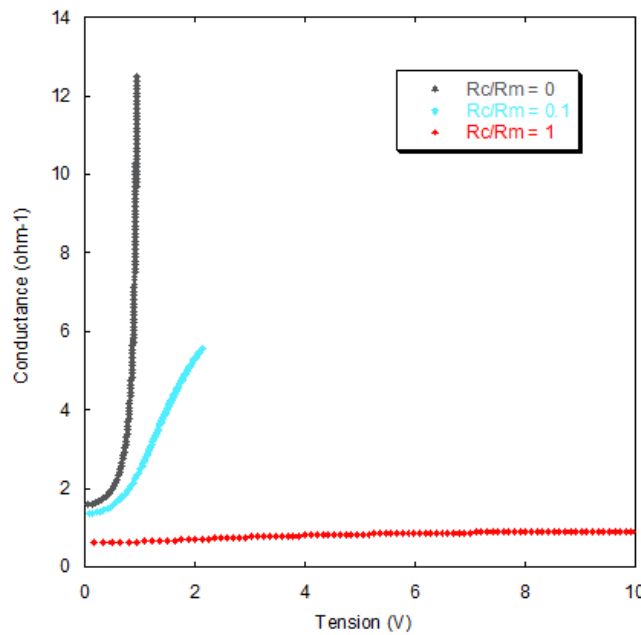


FIGURE 3.10 – Caractéristique G-V du modèle avec résistance de contact ohmique R_c . La fonction de tension de l'échantillon est modélisée par $\frac{2}{\pi} \arctan(I)$.

Ces courbes montrent qu'il y a bien divergence pour une résistance de contact nulle, mais que celle est moins marquée ($R_c/R_m = 0,1$) voire quasiment absente ($R_c/R_m = 1$) pour de petites valeurs de résistance de contact, usuellement observées. Or, dans le cas de nos mesures, on trouve des résistances de contact jusqu'à sept fois celle de l'échantillon.

Ce résultat montre en tout cas que l'hypothèse de résistance ohmique ne peut pas être bonne.

Modélisation des effets thermiques avec COMSOL

Les dimensions des échantillons, de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de nanomètres pour l'épaisseur et du micromètre pour la largeur et la longueur, et les champs électriques appliqués de quelques kV/cm, conduisent à s'intéresser aux effets thermiques dans les échantillons. En effet, les résistances importantes peuvent conduire à l'échauffement du matériau de manière importante et donc à la modification de ses propriétés électriques. Notamment, la divergence du courant pourrait s'expliquer par l'augmentation de la conductivité électrique du matériau avec la température.

Par exemple dans le cas des mesures effectuées sur un des échantillons à 106K, la courbe $G - V$ (cf figure 3.7) montre que sa résistance à bas niveau est de l'ordre de $1,4M\Omega$. L'échauffement par effet Joule peut donc être important. La modélisation des effets thermiques discutée dans la section 2.4 a montré que le substrat était crucial pour l'évacuation de la chaleur.

En se basant sur le cas de l'échantillon à 106K, on cherche à estimer l'élévation de la température de l'échantillon lors de l'application d'un champ électrique. Celui-ci présente une épaisseur de 50nm, une largeur de $20\mu m$ et une longueur de $80\mu m$. Des contraintes liées à COMSOL ont conduit à modéliser un dispositif aux caractéristiques un peu différentes. En effet, un problème d'échelle mal géré par COMSOL s'est posée pour la définition du maillage et les calculs effectués pour les dimensions de l'échantillon n'ont pas pu aboutir. Une parade a consisté à utiliser des dimensions d'échantillon présentant la même surface de contact ($40\mu m \times 40\mu m$), une épaisseur plus grande (300nm). Pour tenir compte de la résistance du matériau réelle, il a fallu modifier la conductivité électrique du matériau modélisé. Des calculs préliminaires ont permis de vérifier la cohérence des résultats obtenus. Ceux-ci montrent qu'à une température de 100K, l'augmentation de température de l'échantillon soumis à une tension de 30V, correspondant à la tensions seuil de l'échantillon réel, est de 0,46K.

Ainsi, cette modélisation montre que l'élévation limitée de température dans l'échantillon ne permet pas d'expliquer la divergence du courant observé. Cela tend donc à confirmer que c'est bien le mécanisme décrit par le modèle de Fröhlich qui est à l'origine de la divergence du courant.

De plus, ce résultat apporte un autre constat intéressant. Les calculs ont été effectués dans le vide et donc seule l'évacuation de la chaleur par conduction à travers le substrat est prise en compte. En

réalité, l'échantillon est plongé dans un flux d'azote où la chaleur est également évacuée par convection. La modélisation conduit donc à estimer une valeur limite de l'échauffement.

Dégradation des échantillons

Lors des mesures effectuées, une dégradation des échantillons a été observée, notamment sur substrat SiO_2 (cf figure 3.11).

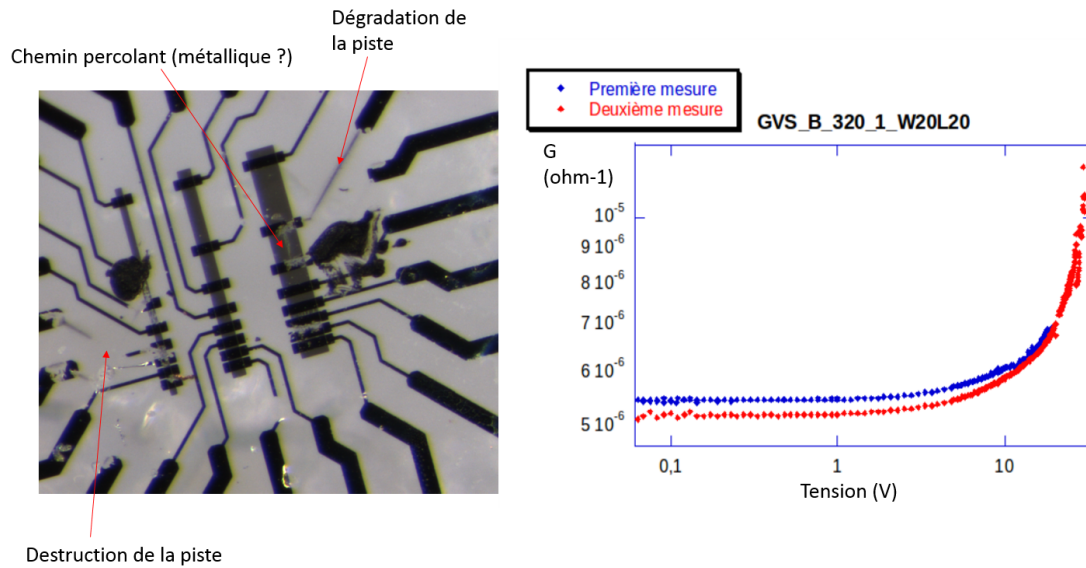


FIGURE 3.11 – Photographie d'un dispositif après mesures (gauche). Deux mesures effectuées sur un même échantillon G-V (droite)

Sur la figure de droite, les deux mesures successives effectuées sur le même échantillon montrent une baisse de la conductance et indique une dégradation des contacts ou du matériau.

La figure de gauche permet de se rendre compte du type de dégradations affectant le matériau : destruction des couches, migration entre les électrode.

Un autre mécanisme pourrait également intervenir. Il s'agit de la transition non volatile qui intervient normalement à des champs plus élevés que pour la transition volatile. Cependant, des champs plus élevés localement liés aux inhomogénéités et aux joints de grains pourraient conduire à ces transitions non volatiles. Celles-ci se caractérisent par une augmentation de la conductance mais n'ont pas été clairement mises en évidence lors de ces mesures.

3.3.4 Conclusions et perspectives

Les premières séries de mesures sur couches minces mettent en évidence un effet non linéaire avec la divergence du courant lors de la montée en tension. Le traitement des données acquises semblent indiquer que le mécanisme d'avalanche électronique décrit par le modèle de Fröhlich permet d'expliquer les observations sur couches minces comme sur cristaux. Néanmoins, les difficultés rencontrées pour

définir précisément la tension seuil, liées à la fois aux résistances de contact, à la polycristallinité des couches minces et à la dégradation des échantillons, nécessitent de confirmer ces premiers résultats. Une deuxième approche, présentée dans la section 2.3.3 a conduit à inverser la problématique en effectuant des mesures de tension en fonction du courant. Elle permet donc d'utiliser la méthode quatre contacts plus facilement et de s'affranchir des résistances de contact. Elle élimine le risque de transition non-volatile du fait de la limitation de la tension à la divergence. De plus, l'utilisation d'un nouveau design pour les dispositifs (cf figure 2.9) permet des mesures systématiques en quatre contacts avec des distances inter-électrodes homogènes. Les données sont en cours d'acquisition.

D'autre part, la modélisation envisagée avec COMSOL permet d'avoir une première idée de l'élévation de température du matériau lors de l'application d'un champ électrique. Celle-ci est proportionnelle à la tension au carré, $\Delta T \propto V^2$, dans la mesure où les variations des propriétés électriques et thermiques du matériau sont négligeables. Une autre indication apportée par le modèle est l'évacuation de la chaleur par le substrat plutôt que par les contacts métalliques. Ceci montre donc l'importance du substrat dans les phénomènes de chauffage.

Cette étude fournit une base pour mieux comprendre les mécanismes intervenant dans le matériau avant le champ seuil. Notamment, le contact entre le matériau et le substrat influence la façon dont la chaleur est évacuée et a donc un impact indirect sur le couplage entre le réseau et les électrons des niveaux discrets du gap de Mott-Hubbard dans le cadre du modèle de Fröhlich.

Une perspective envisagée mais qui reste encore à implémenter dans COMSOL serait d'utiliser un modèle faisant la distinction entre la bande de conduction, les niveaux discrets dans le gap de Hubbard-Mott et le réseau cristallin. Il faut dans ce cas, définir des propriétés ad hoc traduisant au mieux les propriétés de chacun de ces éléments (conductivités électrique et thermique, masse volumique, capacité thermique). Cette étude permettrait de modéliser directement les couplages entre électrons de la bande de conduction et localisés et entre ces derniers et le réseau cristallin.

Conclusion

Le travail réalisé durant ce stage de cinq mois dans le cadre du Master 2 C'Nano s'est révélé être une expérience de recherche à la fois stimulante, enrichissante et passionnante. L'étude menée s'inscrit dans un contexte dynamique pluri-disciplinaire qui m'a conduit à réaliser des couches minces par co-pulvérisation cathodique magnétron et à utiliser de multiples outils de caractérisation structurale (MEB, EDX, DRX ainsi que Raman et XPS). L'objectif majeur était de mettre en évidence la transition volatile sur couche mince qui n'avait jamais été observée jusque là. Cet objectif, vérifié avec succès, semble indiquer que le mécanisme d'avalanche électronique proposé dans le modèle de Fröhlich permet d'expliquer le phénomène. Les mesures à l'origine de ces résultats ont été possibles grâce aux "manips" de transport en température dont l'équipe est spécialiste. Le remplissage du cryostat à flux avec de l'azote liquide et les heures passées à traiter les courbes $I - V$, $G - V$ sont, j'en suis sûr, déjà des souvenirs qui me feront sourire dans quelques années.

Un autre aspect abordé durant le stage, en complément de l'approche expérimentale, a été de chercher à modéliser numériquement les propriétés électriques et thermiques des échantillons testés. Le résultat principal de cette modélisation a été de montrer que l'élévation de la température dans le matériau lors de l'application d'un champ électrique restait sans doute minime et que l'évacuation se faisait par le substrat. Cela permet de rendre compte de l'aspect limité de l'échauffement du réseau cristallin dans les mécanismes à l'œuvre lors de la divergence du courant.

Enfin, si ce stage a été une expérience de recherche scientifique très formatrice au travers des nombreux aspects abordés, il a également été une expérience humaine très riche. L'équipe, à la fois passionnée, exigeante et attentive à ses stagiaires et thésards, a su créer un environnement dans lequel il est très agréable de travailler. J'ai notamment eu le plaisir de l'accompagner au GDR MEETICC à Aussois et de découvrir la communauté française des matériaux corrélés.

Ainsi, les résultats obtenus et les personnes rencontrées durant ce stage sont une belle manière de conclure ces cinq années de formation à l'université et une bonne expérience pour aborder sereinement les futures recherches en thèse.

Bibliographie

- [1] J George Bednorz and K Alex Müller. Possible high t_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. In *Ten Years of Superconductivity : 1980–1990*, pages 267–271. Springer, 1986.
- [2] S Jin, Th H Tiefel, M McCormack, RA Fastnacht, R_ Ramesh, and LH Chen. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, 264(5157) :413–415, 1994.
- [3] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura. Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, 70(4) :1039, 1998.
- [4] C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, V. Dubost, T. Cren, D. Roditchev, D. Braithwaite, and O. Chauvet. Electric-pulse-driven electronic phase separation, insulator-metal transition, and possible superconductivity in a mott insulator. *Advanced Materials*, 20(14) :2760–2765, 2008.
- [5] L. Cario, C. Vaju, B. Corraze, V. Guiot, and E. Janod. Electric-field-induced resistive switching in a family of mott insulators : Towards a new class of rram memories. *Advanced Materials*, 22(45) :5193–5197, 2010.
- [6] J. Tranchant, E. Janod, B. Corraze, P. Stoliar, M. Rozenberg, MP. Besland, and L. Cario. Control of resistive switching in am4q8 narrow gap mott insulators : A first step towards neuromorphic applications. *physica status solidi (a)*, 212(2) :239–244, 2015.
- [7] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. ii.the degenerate band case. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 277(1369) :237–259, 1964.
- [8] N. F. Mott and R. Peierls. Discussion of the paper by de boer and verwey. *Proceedings of the Physical Society*, 49(4S) :72, 1937.
- [9] N. F. Mott. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(7) :416, 1949.
- [10] G. Kotliar and D. Vollhardt. Strongly correlated materials : Insights from dynamical mean-field theory. *Physics Today*, 57(3) :53–60, 2004.
- [11] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M.J. Rozenberg. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Reviews of Modern Physics*, 68(1) :13, 1996.
- [12] E. Janod, J. Tranchant, B. Corraze, M. Querré, P. Stoliar, M. Rozenberg, T. Cren, D. Roditchev, V.T. Phuoc, MP. Besland, and L. Cario. Resistive switching in mott insulators and correlated systems. *Advanced Functional Materials*, 25(40) :6287–6305, 2015.
- [13] JM Honig and J Spalek. Metal-insulator phase transitions and related critical phenomena in $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(4) :269–279, 2001.
- [14] P. Limelette, P. Wzietek, Serge Florens, A. Georges, T. A. Costi, C. Pasquier, D. Jérôme, C. Mézière, and P. Batail. Mott transition and transport crossovers in the organic compound $\kappa - (\text{bedt} - \text{ttf})_{2x}$. *Physical review letters*, 91(1) :016401, 2003.

- [15] W. R. Robinson. High-temperature crystal chemistry of v_2o_3 and 1% chromium-doped v_2o_3 . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(4) :1153–1160, 1975.
- [16] R. E. Word, S. A. Werner, W. B. Yelon, J. M. Honig, and S. Shivashankar. Spin waves in vanadium sesquioxide v_2o_3 . *Physical Review B*, 23(7) :3533–3540, 1981.
- [17] Electronic structure of paramagnetic v_2o_3 : Strongly correlated metallic and mott insulating phase. 70.
- [18] J.-H. Park, L. H. Tjeng, Arata Tanaka, J. W. Allen, C. T. Chen, P. Metcalf, J. M. Honig, F. M. F. de Groot, and G. A. Sawatzky. Spin and orbital occupation and phase transitions in v_2o_3 . *Physical Review B*, 61(17) :11506, 2000.
- [19] M. Querré. *Couches minces de V_2O_3 : Cr et réalisation de mémoires résistives de Mott*. PhD thesis.
- [20] H0 Müller, W. Kockelmann, and D. Johrendt. The magnetic structure and electronic ground states of mott insulators gev_4s_8 and gav_4s_8 . *Chemistry of Materials*, 18(8) :2174–2180, 2006.
- [21] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice. Meta-insulator transitions in pure and doped v_2o_3 . *Physical Review B*, 7(5) :1920–1931, March 1973.
- [22] F. A. Chudnovskii, A. L. Pergament, G. B. Stefanovich, P. A. Metcalf, and J. M. Honig. Switching phenomena in chromium-doped vanadium sesquioxide. *Journal of applied physics*, 84 :2643–2646, 1998.
- [23] J. Li, C. Aron, G. Kotliar, and Jong E. Han. Electric-field-driven resistive switching in the dissipative hubbard model. *Physical review letters*, 114(22) :226403, 2015.
- [24] Y. Taguchi, T. Matsumoto, and Y. Tokura. Dielectric breakdown of one-dimensional mott insulators sr_2cuo_3 and $srcuo_2$. *Physical Review B*, 62(11) :7015–7018, 2000.
- [25] T. Oka and H. Aoki. Ground-state decay rate for the zener breakdown in band and mott insulators. *Physical review letters*, 95(13) :137601, 2005.
- [26] V. Guiot, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, V.T Phuoc, M. Rozenberg, P. Stoliar, T. Cren, and D. Roditchev. Avalanche breakdown in $gata_4se_8$ narrow-gap mott insulators. *Nature communications*, 4 :1722, 2013.
- [27] P. Stoliar, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, C. Guillot-Deudon, S. Salmon-Bourmand, V. Guiot, J. Tranchant, and M. Rozenberg. Universal electric-field-driven resistive transition in narrow-gap mott insulator. *Advanced materials*, 25(23) :3222–3226, 2013.
- [28] H. Fröhlich. Theory of electrical breakdown in ionic crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 160(901) :230–241, 1937.
- [29] H. Frohlich. On the theory of dielectric breakdown in solids. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 188, pages 521–532. The Royal Society, 1947.
- [30] H Fröhlich and F Seitz. Notes on the theory of dielectric breakdown in ionic crystals. *Physical Review*, 79(3) :526, 1950.
- [31] B. Corraze M. Querré1 M. Guilloux-Viry S. Cordier M. Rozenberg M. Besland P. Diener, E. Janod and L. Cario. How dc-electric field drives mott insulators out of equilibrium. *A paraitre*, 2016.

Annexe

Modélisation du courant dans les dispositifs à quatre électrodes par COMSOL

Les modélisations envisagées avec COMSOL sur les propriétés de transport électrique et thermique de échantillons ont conduits à s'intéresser également à la façon dont les lignes de courant se répartissent dans l'échantillon.

Ici, la modélisation utilise la géométrie présentée dans la figure 2.9. Dans les deux cas envisagés (figure 3.12), à quatre électrodes (a) ou bien deux (b), le calcul des courants traversant la section transversale centrale (cf figure 2.11(b)) renseigne sur la nature des matériaux traversés. Dans le cas (a), on peut considérer que le dispositif est constitué de trois échantillons de $40\mu m$ de longueur. Dans le cas (b), il s'agit un seul échantillon de $180\mu m$. Une différence de potentiel de 1V est appliquée entre les électrodes I+ et I-.

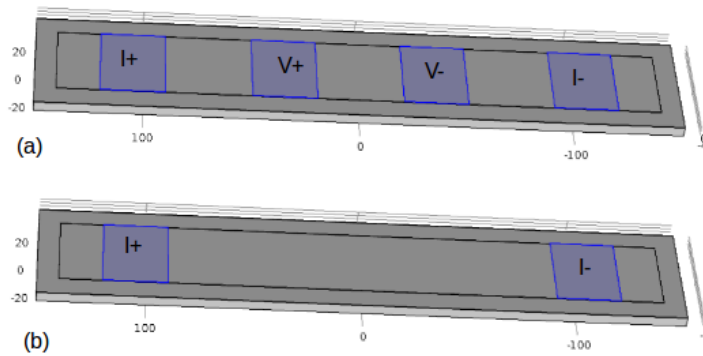


FIGURE 3.12 – Complexification progressive de la structure

Dans le cas (a), la résistance calculée est de $50k\Omega$ soit trois fois celle de l'échantillon calculée dans la section 2.4. Dans le cas (b), la résistance calculée est de $75k\Omega$ correspondant aux dimensions de l'échantillon traversé par le courant. Ainsi, cette modélisation montre que les lignes de courant remontent dans les électrodes V+ et V- plutôt que de continuer à circuler dans l'échantillon. Dans ce cas idéal, où les contacts entre les électrodes et le matériau sont parfaits, on peut considérer qu'une mesure par la méthode quatre contacts donnera effectivement la résistance aux bornes de l'échantillon.

Résumé

Le sujet traité dans ce rapport porte sur l'étude de la transition résistive volatile induite par champ électrique dans les isolants de Mott en couche mince. Celle-ci mise en évidence sur cristaux, n'avait jamais été observée jusque là.

La première partie présente les concepts fondamentaux permettant d'expliquer l'état isolant de Mott et le mécanisme des transitions volatiles dans le cadre du modèle d'avalanche électronique de Fröhlich. Elle fait l'état des lieux sur le sujet et montre, à travers les études menées sur cristaux, les caractéristiques à rechercher sur couche mince. Elle introduit également les deux matériaux étudiés durant ce stage, le $V_2O_3 : Cr$ et le GaV_4S_8 .

La deuxième partie présente les techniques employées pour réaliser les échantillons et les caractériser. Notamment, le dispositif utilisé pour les mesures de transport en température y est précisé. Elle détaille également la modélisation construite avec COMSOL et qui permet d'appuyer l'interprétation des résultats expérimentaux.

Enfin, une troisième partie présente et discute les résultats obtenus. Ceux-ci valident le phénomène de transition volatile sur couche mince et tendent à confirmer le modèle de Fröhlich.

Mots clés : Isolant de Mott, transition volatile, modèle de Fröhlich, $V_2O_3 : Cr$, GaV_4S_8 , couche mince.

Abstract

This report focuses on the study of the resistive volatile switching induced by electric field in Mott insulator thin films. This resistive transition has been highlighted for the first time on single crystals.

The first part presents the fundamental concepts behind the Mott insulating state and the mechanism involved in the volatile switching induced by an electronic breakdown, which is consistent with the Fröhlich model. The state-of-the-art is then given and we highlight, through measurements on crystals, which characteristics has to be retrieve in thin films. We finally introduce the two studied materials : $V_2O_3 : Cr$ and GaV_4S_8 .

The second part describes experimental techniques used to produce and characterize the samples. In particular, the device used for transport measurements versus temperature is described. In addition, a model has been built with COMSOL and allows a reliable interpretation of our experimental results.

Finally, the third part is dedicated to results and discussion. As a conclusion, the volatile transition phenomenon is evidenced on thin films and our results are in good agreement with the Fröhlich model.

Key words : Mott Insulator, volatile transition, Fröhlich model, $V_2O_3 : Cr$, GaV_4S_8 , thin film.