

Université du Québec
INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications

**Mesures en haute résolution
de (photo)conductivité sur des oxydes
aux propriétés hystérétiques**

Par

MATHIEU MORETTI-POISSON

Mémoire présentée pour l'obtention
du grade de maître è sciences (M.Sc.)
en Sciences de l'Énergie et des Matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury Et examinateur interne	Royston Paynter INRS-EMT
Examineur externe	Ali Belarouci Université de Sherbrooke
Directeur de recherche Et examinateur interne	Andreas Ruediger INRS-EMT
Codirecteur de recherche	Guy Ross INRS-EMT

Composition du jury

Le 5 septembre 2013, le jury a accepté le mémoire de M. Mathieu Moretti-Poisson dans sa version initiale.

Prof. Royston Paynter

INRS-EMT

Président de jury du mémoire

Prof. Ali Belarouci

Faculté de génie, Université de Sherbrooke

Examineur Externe

Prof. Andreas Ruediger

INRS-EMT

Directeur de recherche et examinateur interne

Prof. Guy Ross

INRS-EMT

Codirecteur de recherche

Sommaire

Les technologies de stockage utilisées actuellement dans l'industrie de la nanoélectronique à base de semiconducteurs se rapprochent de leurs limites de miniaturisation. Un changement de paradigme s'impose. Il s'avère nécessaire de passer des mémoires capacitives à des mémoires résistives non volatiles.

Plusieurs effets de commutation résistive utilisés à des fins de stockage ont été répertoriés dans la littérature. Toutefois, ce sont les effets de mémoire à changement de valence (VCM) et thermochimique (TCM) que l'on trouve dans les oxydes de métaux de transition qui s'avèrent les plus avantageux, car ils offrent un grand potentiel d'extensibilité lorsqu'ils sont intégrés dans une architecture de cellules mémoires à deux terminaux sous forme de grilles transversales passives.

Les effets de mémoire VCM et TCM mentionnés ci-dessus font l'objet de modèles de commutation résistive reposant sur la création de lacunes d'oxygène et sur le contrôle de leur distribution, en filament (VCM) ou à l'interface (TCM), à l'intérieur d'une matrice isolante. Pour créer ces lacunes d'oxygène, il est nécessaire de passer par une étape de préparation électrique nommée l'électroformage. Celui-ci permet de faire passer un matériau d'un état vierge isolant à des états commutatifs résistifs.

Parmi les oxydes de métaux de transition, le TiO_2 constitue un matériau prometteur puisqu'il a déjà été intégré à 50 nm. De plus, la relative simplicité de sa composition chimique en fait un matériau prototype idéal pour arriver à une meilleure compréhension des processus régissant les phénomènes de commutation en jeu. Une telle compréhension s'avère essentielle afin d'établir les limites d'extensibilité des modifications morphologiques induites par les réactions d'oxydoréduction à l'origine de la création de lacunes d'oxygène, et des mécanismes de conduction à l'échelle nanométrique.

Afin de procéder à la caractérisation du TiO_2 , la microscopie à force atomique en mode conduction (CAFM) utilisant une pointe d'une résolution latérale sous la dizaine de nano-

mètres s'avère un outil approprié. Dans cette étude, elle a été utilisée pour cartographier et corrélérer avec précision la topographie et le courant électrique à tous les niveaux de dégradation de la résistance du TiO_2 (état vierge, état électroformé, état de commutation résistive) sous l'influence de différents stimuli externes.

De plus, afin d'évaluer l'impact de l'électroformage sur les limites d'extensibilité, celui-ci a été déclenché en utilisant des sondes métalliques de tailles et de morphologies variées sur des échantillons de TiO_2 synthétisés par pulvérisation réactive et RF. Cette technique a permis de comprendre que la chaleur dégagée par effet Joule ainsi que l'oxygène gazeux relâché constituent les principales causes des modifications morphologiques du matériau et que leur contrôle précis s'avère essentiel afin de limiter la taille des régions actives de commutation générées par l'électroformage. Le rayon de région active minimum obtenu est de 4 nm. Par conséquent, on peut penser qu'il est possible dans un avenir rapproché de concevoir des architectures RRAM possédant une largeur de cellule minimum de cette taille. En outre, un effet de commutation non conventionnelle ne requérant pas d'électroformage a été investigué.

Bien que ne constituant pas le but premier de cette étude, la puissance de la CAFM a fait en sorte qu'elle a été utilisée pour l'étude de l'effet photovoltaïque de volume identifié dans un oxyde quaternaire multiferroïque, le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$. Cette étude permet d'établir la relation qui existe à l'échelle locale entre les domaines ferroélectriques et la polarité du courant de court-circuit. Un modèle est proposé pour expliquer la relation observée. De plus, une méthode a été développée pour cartographier les quantités photovoltaïques mesurées.

Remerciements

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide et les conseils prodigués par certaines personnes qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à un apport précieux à la préparation et à l'accomplissement de ce document.

Avant tout, j'aimerais remercier mon superviseur, M. Andreas Ruediger et mon co-superviseur, M. Guy Ross, pour l'opportunité qu'ils m'ont donnée d'effectuer des études de maîtrise sous leur égide. J'aimerais d'abord exprimer ma plus grande appréciation envers Andreas pour sa croyance aveugle envers moi ainsi que pour ses judicieux conseils, son *leadership*, sa nature amicale et ses encouragements sans relâche. Sa politique de la porte ouverte et son encouragement inconditionnel ont été des plus appréciés. Je profite de l'occasion pour lui offrir mes excuses pour toutes les offres de compléter un doctorat qu'il m'a faites et que j'ai refusées.

Christian Nauenheim est un conseiller hors pair et sans contredit, le meilleur mentor que quelqu'un puisse avoir. Il est extrêmement généreux de son temps et ses vastes connaissances constituent une mine d'or d'information. Je lui adresse de sincères remerciements pour son soutien et sa générosité à me faire bénéficier de ses connaissances.

L'attitude amicale de Riad Nechache et sa soif de résultat ont été une source d'inspiration. J'aimerais aussi lui témoigner ma reconnaissance pour ses précieux conseils.

Mischa Nicklaus, je te remercie d'avoir été mon partenaire d'entraînement scientifique. Sa rationalité est une bouffée d'air frais. Toutes les discussions auxquelles il a participé ont toujours été teintées de lucidité et de logique. Il a été d'une aide générale sans conteste dans mon environnement de travail.

Mon groupe de recherche, Ivan Velasco-Davalos, Nordine Diffalah, Chawki Awada, Zabdjade Said Bacar, Andreas Buescher, Julien Plathier ont aussi été des atouts précieux en ce qui concerne les connaissances qu'ils ont mises sur la table. Chacun d'eux a fait en sorte que tout le temps consacré au travail a été fructueux, agréable, dynamique et vivant

tant par les discussions animées et que par leur attitude amicale.

De plus, je suis très reconnaissant envers Catalin Harnagea, Christophe Chabanier, David Barba et Sandra Schicho pour le savoir qu'ils m'ont transmis et leur contribution ainsi qu'envers Badr Torriss, Shun Li, Nam Pham Thang, Belete Atomsa Gonfa et Daniel Obi pour leur soutien moral et les agréables discussions autour des repas sans oublier mes collègues de bureau Sébastien Dorval et Liliya Nikolova.

Des remerciements vont également au personnel de l'INRS, tant administratif que scientifique pour toute la collaboration apportée durant mon séjour et les conditions de travail privilégiées qui m'ont été offertes, au personnel d'AIST-NT pour leur soutien technique efficace. Je remercie Diane Théberge pour sa relecture enrichissante de mon document et du temps consacré pour se faire et ses propositions avisées pour des corrections.

Maintenant d'un côté plus personnel, il m'importe de conclure en soulignant la contribution et surtout l'incomparable appui de gens importants. D'abord ma copine Ashley Staton, dont l'amour, le dévouement, la compassion et l'aide générale font d'elle une des personnes les plus géniales que j'ai rencontrées, ensuite mes parents pour l'inqualifiable soutien dans toutes les sphères de ma vie et finalement mes amis proches, non seulement pour leur amitié indéfectible, mais aussi pour le divertissement qu'ils peuvent m'offrir.

Table des matières

Sommaire	iv
Remerciements	vi
Table des matières	viii
Liste des figures	xi
Introduction	1
1 Théorie	4
1.1 Mécanismes de conduction	4
1.2 Commutation d'état résistif	10
1.3 Matériaux ferroélectriques	22
1.4 Effet photovoltaïque	27
1.5 Matériaux utilisés	31
2 Méthode expérimentale	34
2.1 Préparation des échantillons	34
2.2 Méthodes analytiques	44

3 Étude de la conduction locale dans les couches minces de TiO_2	60
3.1 Caractéristiques initiales	61
3.2 Influence d'une brève tension appliquée sur l'état vierge	67
3.3 Electroformage	79
3.4 Commutation résistive	104
3.5 Influence d'une compression mécanique sur la commutation résistive engendrée par une brève tension	110
4 Effet photovoltaïque de volume dans le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$	113
4.1 Caractéristiques initiales	113
4.2 Propriétés photoinduites	119
4.3 Amélioration de la réponse photovoltaïque de volume	133
4.4 Cartographie de quantités photovoltaïques	137
5 Conclusions	143
5.1 Étude de la conduction locale dans les couches minces de TiO_2	143
5.2 Effet photovoltaïque de volume dans le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$	146
Perspectives	152
A Identification des échantillons	154
B Préparation et fabrication de substrat	155
B.1 Electrodes inférieures synthétisées par pulvérisation DC	155
B.2 Electrodes inférieures synthétisées par évaporation thermique	159
C Panneau principal du programme LabVIEW	161

<i>Table des matières</i>	x
D Script de l'estimation des largeurs de bandes interdites directe et indirecte locales	162
E Script de la cartographie des quantités photovoltaïques	164
Bibliographie	179

Liste des figures

1.1	(a) Schéma des contributions résistives présentes dans une structure MIM. (b) Diagramme de bandes d'une jonction métal-semiconducteur (type-n) ayant une concentration faible de dopants (en noir) et élevée (en rouge) à proximité de l'interface.	6
1.2	Courbes I-V prototypiques d'un comportement de commutation résistive hystérétique (a) unipolaire et (b) bipolaire. Reproduites avec la permission de [1].	13
1.3	Représentation schématique de la phénoménologie intervenant durant les opérations (a-c) d'initialisation (<i>SET</i>) et (b-d) de réinitialisation (<i>RESET</i>) respectivement dans les modèles du filament conducteur et de la modulation de la barrière de Schottky.	15
1.4	Représentation graphique de (b) l'étape d'électroformage requise pour passer de (a) l'état initial à (c) l'état commutatif. (d-f) Représentations schématiques de la phénoménologie intervenant durant les trois niveaux représentés sur la courbe V-I de l'électroformage en (b). Adaptation de figures prises dans [1].	17
1.5	Représentation schématique d'une structure perovskite déformée tétraagonalement présentant une polarisation ferroélectrique spontanée (b) vers le haut, (c) vers le bas et (d) d'une structure perovskite cubique paraélectrique. En (a) se trouve une légende indiquant les ions en présence et l'orientation des axes cristallins.	23
1.6	Diagramme représentant la classification des classes cristallines. Reproduit avec la permission de [2].	24

1.7	Représentation graphique d'un cycle d'hystérésis ferroélectrique P-E. . . .	26
1.8	Représentation graphique de la caractéristique sans et sous illumination d'une cellule solaire construite à partir d'une diode idéale. L'image en médaillon dans le coin supérieur droit correspond au circuit équivalent d'une photodiode idéale.	29
1.9	(a) Schéma comparant l'effet photovoltaïque conventionnel d'une jonction p-n avec le BPVE. (b) Caractéristiques J-V sous illumination d'une couche mince ferroélectrique de BiFeO ₃ après dépôt (carré) et polarisée tant négativement (cercle) que positivement (triangle). (a-b) sont reproduites à partir de la publication de Wei <i>et al.</i> [3]	30
2.1	(a) Une image MEB d'une vue oblique d'un échantillon clivé en phase finale de fabrication par pulvérisation réactive. L'image en médaillon en (a) est une image MEB de la surface dénudée de Pt avant le dépôt de TiO ₂ . (b) Une image comparable à celle présentée en (a) d'un échantillon de TiO ₂ synthétisé par pulvérisation RF. Les deux images ont été prises avec le même grossissement et présente une épaisseur comparable.	37
2.2	(a) Résultat de la mesure XRD pour une couche de 30 nm d'épaisseur de TiO ₂ synthétisée par pulvérisation réactive sur une électrode de Pt. (b) Diffractogramme de rayons X pour un échantillon ayant une disposition comparable au précédent où la couche a été, cette fois, synthétisée par pulvérisation RF. Le pic noté « ? » demeure non identifié puisqu'il n'a pu être associé à une structure cristalline connue de la littérature pouvant être présent dans le matériau.	40
2.3	Spectres XRD en mode $\Theta - 2\Theta$ d'une couche mince orientée dans la direction [100] (en rouge), des nanostructures modelées de Bi ₂ FeCrO ₆ (en bleu) accompagnées du spectre d'un substrat de SrTiO ₃ (en noir). Reproduite à partir de la Ref. [4].	43
2.4	Représentation graphique de la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon en fonction la distance pointe-échantillon. Adaptation d'une figure prise dans la référence [5].	46
2.5	Schéma du montage expérimental d'un AFM.	47

2.6	(a) Image de la topographie par AFM d'un réseau de calibration. L'image insérée en médaillon dans le coin supérieur gauche est celle d'une représentation tridimensionnelle d'une pointe déconvoluée. L'image insérée dans le coin inférieur gauche est celle d'une section transversale d'une tranchée d'une profondeur de 19 nm marquée par des doubles flèches blanches. (b) Caractéristique I-V-R de calibration réalisée par CAFM d'une couche mince de Pt placée en série avec une résistance protectrice de 10 M Ω	49
2.7	Schéma des circuits employés dans (a) la première et (b) la deuxième configuration.	51
2.8	(a) Cartographies du courant et (b) de l'intensité de la lumière rétrodiffusée en fonction de la position du point laser balayé latéralement par un dispositif de balayage optique. (c) Cartographies de la topographie et (d) du courant réalisées par (P)CAFM sous une tension de 2V et les conditions d'illumination du laser rouge lors d'une expérience sous illumination périodique sur l'échantillon C. Voir la section 4.2 pour des précisions sur les conditions d'illumination de chaque laser.	53
2.9	(a) Cartographies de la topographie par AFM et (b) de la différence de phase par PFM dans la direction hors plan de la couche mince de PbTiO ₃ servant d'échantillon de calibration après une opération de gravure d'un patron de phase. (c) Représentation graphique de la séquence temporelle de tension appliquée durant la mesure en (d) d'une courbe d'hystérèse (sur un domaine du PbTiO ₃).	55
3.1	(a) Cartographies de la topographie par AFM et (b) du courant par CAFM réalisées en appliquant une tension positive de 0,8 V sur une surface de 0,5x0,5 μm^2 de l'échantillon J30. (c) Cartographies de la topographie par AFM et (d) du courant par CAFM réalisées en appliquant une tension négative de -4V sur une différente surface de 0,5x0,5 μm^2 du même échantillon. Les doubles flèches dans les images (a-b) indiquent la position des sections transversales présentées sur la figure 3.3.	62
3.2	(a) Courbes J-V-R ponctuelles avec (gris,rose) et sans (noir,rouge) une résistance externe de 10M Ω sur le dessus d'un des grains présentés sur la figure 3.1. (b) Courbes J-V-R d'une jonction transversale MIM de 50x50 nm ² [6]. .	63

3.3	Modélisation gaussienne des sections transversales, identifiées par des flèches à double sens dans les figures 3.1 (a-b), de (a) la hauteur et (b) du courant à des fins de calculs de résolutions latérales et de comparaison. Les lignes pointillées rouges indiquent la magnitude des signaux à 10 et 90 %	64
3.4	Cartographies de (a) la topographie par AFM et (b) du courant par CAFM réalisées en appliquant une tension de 6V sur une surface de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon S30U.	64
3.5	(a) Courbes J-V-R ponctuelles sans la résistance externe de $10\text{M}\Omega$ sur le dessus d'un des grains présentés sur la figure 3.4. (b) Courbes J-V-R d'une jonction transversale MIM de $50 \times 50 \text{nm}^2$ [6].	65
3.6	Cartographies (a) de la topographie par AFM et (b) du courant par CAFM réalisées en appliquant une tension positive de 6V sur une surface de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon S30P.	66
3.7	Schémas expliquant l'augmentation de la rugosité RMS et l'amélioration de l'accès de la pointe aux joints de grains entre (a) l'échantillon pré poli, S30U, et (b) l'échantillon poli, S30P.	67
3.8	Cartographies rognées (a) de la topographie par AFM et (b-f) du courant par CAFM réalisées avec une tension de lecture/écriture de 7V sur une surface de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon S30P. Les cartographies du courant représentent le courant mesuré après avoir appliqué une tension sur un point de balayage durant (b) 24 ms, (c) 36 ms, (d) 48 ms, (e) 60 ms et (f) 84 ms. Les sections transversales en (a) et (b) indiquent la position de 3 grains et 2 joints de grains utilisés dans la figure 3.9.	68
3.9	Graphique du courant mesuré sur la section transversale identifiée dans la figure 3.8 (b) en fonction de la durée d'application de la tension d'écriture.	69
3.10	(a) Courbes sélectionnées dans une série de 100 courbes J-V consécutives réalisées sur le dessus d'un grain de l'échantillon S7 avec une pointe de CAFM. (b) Seize courbes J-V consécutives d'une jonction transversale MIM de $50 \times 50 \text{nm}^2$ [6]	70
3.11	(a) Cartographie du courant par CAFM et (b) sa transformation logarithmique (sans échelle de couleur) mesurée avec une tension de lecture de 1V. Le LRS a été écrit avec 7V et le HRS avec -7V.	71

<p>3.12 Cartographies du courant par CAFM mesuré avec une tension de lecture de 1V (a) 5 min et (b) 16 heures après la création des LRS et HRS. (c) Légende explicitant la position des états résistifs dont les ratios, vierge/(LRS ou HRS), sont comparés au moyen d'un histogramme semi logarithmique en (d)</p>	<p>74</p>
<p>3.13 Cartographies (a) de la topographie par AFM et (b) des forces de friction obtenues en même temps que le contenu de la figure 3.12 (a). Les gros éléments dans le coin supérieur gauche et le coin inférieur droit sont des particules de poussières. (c) Spectres Raman mesurés sur les LRS, HRS et l'état vierge.</p>	<p>75</p>
<p>3.14 Série de cartographies du courant mesuré avec une tension de lecture de 1V à plusieurs températures: (a) 293 K, (b) 328 K, (c) 358 K, (d) 383 K, (e) 343 K et (f) 313 K.</p>	<p>76</p>
<p>3.15 Graphique d'Arrhenius réalisé en moyennant le courant des différents états résistifs présentés sur les figures 3.14 (a-f).</p>	<p>77</p>
<p>3.16 (a) Cartographie du courant par CAFM du patron résistif (état vierge à l'extérieur des lignes pointillées blanches, LRS entre les lignes blanches et jaunes et HRS à l'intérieur des lignes jaunes) analysé sous illumination par laser ayant une longueur d'onde de 632 nm. (b) Cartographie du courant de court-circuit sur le patron résistif et (c) caractéristique J-V sous-illumination de l'état vierge réalisé sous les conditions d'illumination mentionnées précédemment.</p>	<p>80</p>
<p>3.17 Cartographies de (a) la topographie et du courant réalisées avec (b) 1V et (c) -1V après la procédure d'électroformage. Les flèches blanches indiquent l'endroit où la dégradation de la résistance a eu lieu. (f) Représentation graphique du courant en fonction du temps durant l'application d'une tension constante de 7V. Courbes I-V intermédiaires servant d'aperçu à (d) t=100s, (g) t=200s, (h) t=300s, (i) t=400s, (j) t=500s et (e) t=600s durant la procédure.</p>	<p>82</p>

3.18	Cartographies de (a) la topographie et du (b) courant réalisées avec une tension de 0,005V. Cartographies subséquentes de la topographie avec une tension de (c) 1V, (d) 2V, (e) 3V et (f) 3,5V. Les flèches brunes indiquent la séquence de balayage. Les positions f_{1-2} mettent l'emphase sur la présence de traits communs entre les balayages servant de points de repère et les positions p_{1-4} indiquent celles où les changements morphologiques ont lieu.	84
3.19	Balayages de la topographie (a) avant et (b) après la mise sous tension. Les flèches blanches indiquent la position des sections transversales montrées en (c).	86
3.20	Cartographies avant l'électroformage (a) de la topographie et (b) du courant réalisées avec une tension de 7V. Cartographies suite à l'électroformage (c) de la topographie et (d) du courant réalisées avec une tension de 10V et centrées autour de l'endroit le plus conducteur de la figure (b). L'image mise en médaillon en (c) correspond à la représentation tridimensionnelle de la même région. Courbes I-V intermédiaires monitorant l'état de la résistivité aux temps (e) $t=100s$, (f) $t=200s$, (g) $t=300s$ et (h) $t=400s$. (i) Représentation graphique du courant en fonction du temps durant toute la durée d'application de la tension de 10V.	88
3.21	((a-b) Images obtenues par SEM de pointes de CAFM endommagées. (c) Image obtenue par SEM et un gros plan de celle-ci (coin supérieur droit) d'une jonction transversale MIM de Pt/Ti/TiO ₂ /Pt dégradée [6].	89
3.22	Cartographies rognées (a) de la topographie et (b) du courant réalisées avec une pointe partiellement endommagée sur l'échantillon J30.	91
3.23	(a) Série de courbes I-V initiales allant de -0,5 à 0,5V réalisée avec un fil de Pt sur l'échantillon J30. La courbe de couleur magenta (bleue) est une modélisation selon une fonction « <i>Box Lucas</i> » de la courbe affichant la plus faible (grande) conductivité. Cette fonction est de la forme $I = a(1 - e^{bV}) \times 10^{-12}$ où a et b sont des paramètres. (b) Image SEM agrandie d'un fil de Pt monté sur un support à cantilever d'AFM (voir l'image en médaillon)[6].	92
3.24	Résultats classés selon (a) les brisures brusques et (b) les brisures douces d'une série d'électroformages par balayages de courant sous une polarité négative sur des régions aléatoires de l'échantillon J30. (c) Tension au moment de la brisure en fonction du courant lors de la brisure provenant de (a-b).	94

3.25 Représentations tridimensionnelles d'un fragment d'une cartographie de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ (a) de la topographie et (b) du courant réalisée avec une tension de 2V par CAFM.	96
3.26 (a) Cartographie de la topographie par AFM de la surface du fil de Pt sur une région de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. (b) Représentation schématique du calcul effectué pour obtenir la densité de monticules nanométriques dans le cas idéal d'un remplissage carré.	97
3.27 Cartographies (a-c-e) de la topographie et du courant réalisées par CAFM avec une résistance externe de $10\text{M}\Omega$, une tension de 2V et une échelle de courant de $10 \mu\text{A}$ en (b), une tension de 0,5V, une échelle de courant de 1 nA en (d) et une tension de 1V et une échelle de courant de 100 nA en (f). Les cartographies de courant ont été effectuées sur des régions des échantillons (b) S7E et (d-f) J30 ayant subi un électroformage abrupt. Une source d'instabilité a affecté la mesure en (b) et le revêtement métallique de Pt a laissé une empreinte sur la mesure en (f).	98
3.28 Cartographies (a) de la topographie et (b) du courant réalisées par CAFM sur la région électroformée montrée dans les figures 3.27 (a-b) suite au retrait du monticule nanométrique. Les conditions de cartographies du courant incluent l'utilisation d'une résistance externe de $10\text{M}\Omega$ comme limite de courant, d'une tension appliquée de 0,2V et d'une échelle de courant de 1 nA.	99
3.29 (a) Comparaison entre les spectres Raman réalisée sur la région électroformée (noir) et loin de celle-ci (rouge) avec le spectre Raman de l'anatase (bleu). La région électroformée est présentée dans les figures 3.27 (c-d). (b) Cartographie confocale Raman de 16×16 points ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de l'intensité de la raie spectrale à 118 cm^{-1} réalisée avec un temps d'intégration de 300 secondes et une illumination par laser vert centré autour de la structure montrée dans les figures 3.27 (c-d).	101
3.30 Spectres NEXAFS autour des fronts d'absorption (a) L du Ti et (b) K du O obtenus sur la région électroformée montrée dans les figures 3.27 (e-f). (c) Cartographie par X-PEEM de la raie spectrale à 459,2 eV réalisée avec un champ de vision de $5 \mu\text{m}$ de large affichant les régions utilisées pour effectuer l'intégration des spectres présentés en (a-b).	102

3.31	Succession de balayages de courant réalisés sous une polarité négative avec un fil de Pt sur l'échantillon J30. Le courant maximal a été incrémenté à chaque balayage à l'exception du neuvième.	103
3.32	(a) Courbe initiale sous la polarité positive. (b) Séquence de commutation réalisée avec une limite de courant de $100 \mu\text{A}$ et un fil de Pt comme électrode supérieure sur une région électroformée de type B de l'échantillon J30. Une deuxième étape d'électroformage (noir) a été effectuée avant d'entreprendre la mesure d'hystérèse (gris).	105
3.33	(a) Courbe initiale réalisée sous les deux polarités. (b) Procédure d'électroformage de type A effectuée par balayage de courant. (c) Séquence de commutation réalisée avec une limite de courant établie à 1 mA et un fil de Pt comme électrode supérieure sur l'échantillon S8E. Une première opération de réinitialisation (noir) a été effectuée avant la mesure du cycle d'hystérèse (gris).	106
3.34	Représentations tridimensionnelles de cartographies (a) de la topographie et (b) du courant réalisées par CAFM et mesurées avec l'échelle de 2 mA d'un picoampèremètre sans résistance externe sur une surface de l'échantillon S15E électroformée abruptement. (c-f) Cartographies du courant enregistrées avec une tension de lecture de 20mV sur la région identifiée par un carré jaune en (b) après des opérations d'écriture dont la tension et l'ordre dans lequel celles-ci ont été effectuées est indiquée par les flèches bleues. La flèche blanche à double sens est la position de la section transversale montrée dans la figure 3.35 (a).	108
3.35	(a) Section transversale du courant prise sur un filament conducteur mesuré dans la figure 3.34 (c). (b) Cycle d'hystérèse ponctuel enregistré sur un filament conducteur de la figure 3.34 (b).	109
3.36	Images réalisées par CAFM (a) de la topographie, (b) des forces de frictions et (c) du courant obtenu avec une tension de lecture de 1V sur une région comprimée. L'image en médaillon en (c) est le logarithme du courant. (d) Légende explicative détaillant l'ordre et la position où les étapes expérimentales ont été effectuées.	111
4.1	(a-b-c) Cartographies de la topographie des échantillons A, B et C réalisées par AFM sur une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$	114

4.2	Cartographies (a-b-c) de la topographie par AFM, (d-e-f) de la magnitude et (g-h-i) de la phase dans la direction normale au plan, (j-k-l) de la magnitude et (m-n-o) de la phase dans la direction parallèle au plan mesurées respectivement sur les échantillons A, B et C. Ces cartographies de la magnitude et de la phase ont été réalisées par PFM sous des conditions de résonance avec une tension d'excitation de 1V.	117
4.3	(a-b-c) Cycles d'hystérèse par PFM réalisés sous des conditions de résonance respectivement sur les échantillons A, B et C. Le cycle de l'échantillon C a été effectué sur un îlot triangulaire et initié sur un domaine polarisé vers le bas.	118
4.4	(a-b-c) Caractéristiques J-V sans (noir et bleu foncé) et sous illumination (gris et bleu pâle) réalisées sur les structures présentes respectivement dans les échantillons A, B et C avec les conditions d'illumination du laser rouge. Pour l'échantillon C, les courbes noires proviennent des îlots triangulaires et les courbes bleues, des régions agglomérées. Les courbes de puissance générée en mauve ou en rose sont représentées graphiquement afin d'identifier les V_m et les J_m	121
4.5	(a-b-c) Ensemble de cartographies par PCAFM réalisées avec une tension de 0, 1 et -1V sous les conditions d'illumination du laser rouge, respectivement sur les échantillons A, B et C. Les images en médaillon fournissent la topographie de chaque échantillon mesuré.	122
4.6	Cartographies (a) de la topographie par AFM et (b) de la phase dans la direction normale au plan par PFM à l'endroit où un patron de tension a été appliqué avec une tension de 7V, -7V et 7V en allant du carré supérieur gauche vers le carré inférieur droit. (c) Cartographie du courant de court-circuit par PCAFM réalisée sous les conditions d'illumination du laser rouge sur une région de l'échantillon A façonnée similairement comme dans la figure 4.6 (b). Légende explicative des courants de court-circuit moyens mesurés.	124
4.7	Cartographies (a) de la topographie par AFM et (b) du courant de court-circuit par PCAFM réalisées sous les conditions d'illumination du laser vert sur l'échantillon C. Cartographies par PFM, (c) de la magnitude et (d) de la phase dans la direction normale au plan, réalisées sous des conditions de résonance sur la même région mesurée par PCAFM.	126

4.8	Représentation graphique de la réponse photovoltaïque en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Reproduite à partir de la référence [7] (figure 3-60).	127
4.9	Cartographies (a) de la topographie par AFM et du courant de court-circuit par PCAFM réalisées sous des conditions d'illumination (c) par laser rouge et (d) par laser vert sur une région commune de l'échantillon C. (b) La différence de courant entre (c) et (d).	128
4.10	Estimations (a) de la hauteur de la barrière de Schottky et (b) de la largeur de bande interdite réalisées avec les valeurs présentées dans les figures 4.9 (c-d) et calculées avec Matlab (voir Annexe D).	129
4.11	(a) Mesures d'absorption en fonction de la longueur d'excitation réalisées sur les échantillons A, B et C (mauve, bleu, noir)[8]. (b) Estimations de la largeur de bande interdite[8].	131
4.12	Histogramme des phases dans la direction hors plan mesurées lors des expériences par PFM montrées dans les figures 4.6 (b), 4.7 (d) et 2.9 (b).	132
4.13	Cartographies (a) de la topographie par AFM et (b) de la magnitude dans la direction normale au plan par PFM réalisées sous des conditions de résonance sur une région de l'échantillon C. (c) Cartographie du courant de court-circuit par PCAFM sous les conditions d'illumination du laser vert sur la région présentée en (a). Cartographies (d) de la topographie par AFM, (e) de la phase dans la direction normale au plan par PFM et (f) du courant de court-circuit réalisées sous les conditions énoncées précédemment sur une région focalisée provenant de l'intérieur du polygone bleu. Les marqueurs jaunes sur les images en (e) et en (f) servent de guide visuel pour mettre en évidence la corrélation entre la phase et le courant.	134
4.14	Cartographies (a) de la topographie par AFM, (b) de la force normale appliquée et (c) du courant de court-circuit par PCAFM sous les conditions d'illumination du laser vert sur une région de l'échantillon C. (d) Histogrammes de la distribution des courants mesurés en (c) sur chaque zone individuelle.	136

4.15	Cartographies (a) de la topographie par AFM, (c) du courant de court-circuit, (d) de la tension à circuit ouvert, (e) du facteur de remplissage et (f) de l'efficacité réalisées sous les conditions d'illumination du laser vert sur une région de l'échantillon C. (b) Exemple de courbes I-V modélisées avec des fonctions exponentielles sur deux différentes régions exhibant des polarités de I_{sc} opposées.	138
4.16	(a) Cartographie du photocourant réalisée avec une tension de -1V sous les conditions d'illumination du laser UV sur une couche mince de $PbTiO_3$ où un patron de tension a été appliqué préalablement. (b) Courbes J-V sous illumination sur des régions polarisées négativement (vert) et positivement (rouge) ainsi que sur une région telle que déposée.	139
4.17	Cartographies (a) de la topographie par AFM, (e) du courant de court-circuit, (f) de la tension à circuit ouvert, (g) du facteur de remplissage et (h) de l'efficacité réalisées sous les conditions d'illumination du laser UV sur une région de la couche mince de $PbTiO_3$. Cartographies (c) de la magnitude et (d) de la phase dans la direction normale au plan réalisées par PFM sous des conditions de résonance. (b) Exemple d'une courbe I-V modélisée par des fonctions exponentielles. Les cercles pointillés des figures (c), (d) et (f) mettent l'emphase sur le patron rayé.	142
5.1	(a) Représentation schématique des mécanismes de séparation de charge présents dans une structure MIM. (b-f) Diagramme de bandes illustrant respectivement les cas 1 à 5 développés dans le cadre du modèle de BPVE proposé. Les cas sont décrits dans le texte.	149
B.1	(a) Cartographie de la topographie par AFM en mode non contact d'une couche de Pt de 100 nm d'épaisseur condensée par pulvérisation DC et une étape subséquente de recuit thermique. La mesure révèle une structure dense de gros grains ayant une forme irrégulière. Cela est aussi confirmé par l'image de phase en (b), qui ne doit pas être confondue avec la différence de phase mesurée en PFM entre la tension d'excitation AC et la déflexion du cantilever. C'est la différence de phase entre le signal induisant une oscillation du cantilever en mode non contact et sa véritable oscillation.	158

B.2 (a) Cartographie par AFM en mode non contact d'une couche de Pt de 50 nm d'épaisseur synthétisée par évaporation thermique. La mesure révèle une structure dense de grains circulaires, ce qui est aussi confirmé par l'image de la phase en (b).	160
C.1 Capture d'écran du panneau principal du programme LabVIEW développé pour contrôler un SMU (Keithley 2400).	161

Liste des abbréviations

BFCO	$\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$
BFO	BiFeO_3
BPVE	Effet photovoltaïque de volume (<i>Bulk Photovoltaic Effect</i>)
CAFM	Microscopie à force atomique en mode conduction (<i>Conductive Atomic Force Microscopy</i>)
CCD	Dispositif à transfert de charge (<i>Charge-Coupled Device</i>)
CF	Filament conducteur (<i>Conducting Filament</i>)
CMOS	Métal-Oxyde-Semiconducteur complémentaire (<i>Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor</i>)
CSD	Dépôt par solution chimique (<i>Chemical Solution Deposition</i>)
DRAM	Mémoires dynamiques à accès aléatoire (<i>Dynamic Random Access Memory</i>)
FRAM	Mémoires ferroélectriques à accès aléatoire (<i>Ferroelectric Random Access Memory</i>)
HRS	État de haute résistance (<i>High Resistance State</i>)
IR	Infrarouge (<i>Infrared</i>)
LJ	Lennard-Jones
LNO	LiNbO_3
LRS	État de basse résistance (<i>Low Resistance State</i>)
MIM	Métal-isolant-métal (<i>Metal-Insulator-Metal</i>)
MRAM	Mémoires magnétiques à accès aléatoire (<i>Magnetic Random Access Memory</i>)
N.A.	Ouverture numérique (<i>Numerical Aperture</i>)
PCAFM	Microscopie à force atomique en mode photoconduction (<i>Photoconductive Atomic Force Microscopy</i>)
PCMO	$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

PID	Proportionnel-intégrale-différentiel (<i>Proportional-Integral-Differential</i>)
PFM	Microscopie à force piézoélectrique (<i>Piezoresponse Force Microscopy</i>)
PLD	Dépôt par ablation laser pulsée (<i>Pulse Laser Deposition</i>)
PMT	Photomultiplicateur (<i>Photomultiplier Tube</i>)
PZT	Pb(Zr,Ti)O ₃
PRAM	Mémoires à changement de phase à accès aléatoire (<i>Resistive Random Access Memory</i>)
ReRAM	Mémoires basées sur la commutation d'état résistif (<i>Redox-based resistive switching RAM</i>)
RRAM	Mémoires résistive à accès aléatoire (<i>Resistive Random Access Memory</i>)
RF	Onde radio (<i>Radio Frequency</i>)
RS	Commutation résistive ou d'état résistif (<i>Resistive or Resistance Switching</i>)
SAM	Module d'accès aux signaux (<i>Signal Access Module</i>)
SEM	Microscope électronique à balayage (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
SMU	Appareil de mesure à source (<i>Source Measuring Unit</i>)
SPM	Microscopie en champ proche (<i>Scanning Probe Microscopy</i>)
STM	Microscopie à effet tunnel (<i>Scanning Tunnelling Microscopy</i>)
SQ	Schokley-Queisser
STO	SrTiO ₃
STO:Nb	Nb-doped SrTiO ₃
SZO:Cr	Cr-doped SrZrO ₃
TEM	Microscope électronique en transmission (<i>Transmission Electron Microscope</i>)
TCM	L'effet de mémoire thermochimique (<i>Thermochemical Memory</i>)
UV	Ultraviolet
VCM	L'effet de mémoire à changement de valence (<i>Valence-Change Memory</i>)
VDW	van der Waals
X-PEEM	Spectromicroscopie à rayons X de photo-électrons (<i>X-Ray Photoemission Electron Microscopy</i>)
XANES	Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>)
XAS	Spectrométrie d'absorption des rayons X (<i>X-Ray Absorption Spectra</i>)
XRD	Diffraction de rayons X (<i>X-Ray Diffraction</i>)

Introduction

De nos jours, il est quasiment impossible d'échapper à la technologie en constante évolution qui nous entoure. Celle-ci affecte pratiquement tous les aspects de la vie, allant des services de santé aux télécommunications en passant par le divertissement et plus encore. Au fur et à mesure de sa progression, il est manifeste qu'un accès accru à l'énergie et au stockage de l'information sera nécessaire dans un futur rapproché.

La demande pour de plus petits composants électroniques avec des fonctionnalités plus imposantes viendra dicter les caractéristiques des dispositifs (d'emmagasiner et stocker sont synonymes) et de stockage d'information de demain. Aussi, dans ce domaine, il apparaît que les mémoires dynamiques à accès aléatoire (DRAM) pour les applications de mémoires centrales ainsi que la technologie FLASH pour les applications de stockage à grand volume approchent rapidement de leurs limites de miniaturisation[9] et que le DRAM, somme toute très rapide, est volatile et très énergivore[9, 10]. Par ailleurs, les différentes problématiques liées à la technologie de stockage FLASH, dont sa lenteur, ses hautes tensions d'opération et son endurance limitée[9, 10], feront en sorte qu'elle ne répondra plus aux standards industriels de demain. Dans l'étude réalisée par Jeong *et al*, on a défini les propriétés essentielles des mémoires dites « émergentes » comme non volatiles, rapides, à haute densité, de consommation énergétique faible, avec un haut débit de transfert d'information et, de plus, comme étant peu coûteuses, miniatures, faibles et compatibles avec la technologie CMOS[11]. Plusieurs candidats ont le potentiel de répondre aux exigences recherchées pour les mémoires émergentes[12] dont, entre autres, les ferroélectriques (FRAM) [13], les résistives (RRAM) [14–18], les magnétiques (MRAM) [19] et à changement de phase (PRAM) [20, 21]. Avec un haut potentiel de densification l'architecture RRAM s'avère une option prometteuse. Toutefois, il est utile de souligner que les phénomènes derrière son architecture, (c'est-à-dire la mémoire basée sur la commutation d'état résistif (ReRAM)[15]), ne sont pas encore complètement compris (ou maîtrisés) et, que ses propriétés d'endurance et de vitesse d'opération pourraient être améliorées. Le ReRAM opère selon plusieurs principes invoquant des mécanismes de commutation d'état résistifs différents[15, 22]; leur

compréhension s'avère donc nécessaire afin d'en extraire son potentiel optimal. Aussi, par sa simplicité relative, le TiO_2 apparaît être un matériau idéal à analyser, et ce, afin d'améliorer nos connaissances en matière de ReRAM[23].

Concernant les besoins énergétiques, on estime qu'au cours des vingt prochaines années, la demande excédera la quantité d'énergie que les combustibles fossiles peuvent produire [24], d'où la nécessité de rechercher des sources alternatives et renouvelables. Les diodes à base de silicium monocristallin, formées de jonctions PN, sont présentement les composants photovoltaïques dominants. Toutefois, elles sont affectées par la limite de Schokley-Queisser (SQ)[25] et n'offrent qu'une efficacité de conversion de 28% [26]. Quant aux cellules solaires multijonctions ou munies d'un concentrateur, on note qu'elles peuvent atteindre un taux d'efficacité de 44%, mais sont toutefois très coûteuses[26, 27]. Les activités de recherches actuelles se concentrent sur l'optimisation de l'efficacité de conversion et le rapport coût-efficacité en explorant des matériaux et des mécanismes photovoltaïques nouveaux[27–29]. Ainsi, sont au nombre de technologies photovoltaïques émergentes, les cellules solaires à colorant[28] ainsi que les cellules organiques[30] et inorganiques[29]. Les oxydes inorganiques sont généralement économiques, largement disponibles, stables et souples puisque leur conductivité électrique et leur bande interdite peuvent être facilement adaptées en substituant certains composants chimiques[31]. Signalons que ceux ayant des propriétés ferroélectriques possèdent aussi un mécanisme inorthodoxe de séparation d'excitons mieux connu sous le nom d'effet photovoltaïque de volume (BPVE)[32], lequel dépend de la polarité ferroélectrique [33]. La phototension anormalement élevée (plus grande que la largeur de bande interdite) [34–36] du BPVE, son photocourant proportionnel à la magnitude de la polarisation [37] et la nature de son mécanisme séparation de charge pouvant se produire dans l'intégralité du médium utilisé [32] lui permettent de faire avancer la photovoltaïque. Alors que les mécanismes exacts derrière le BPVE ne sont pas entièrement compris, il est connu que les efficacités photovoltaïques sont limitées par de faibles densités de courant et de grandes largeurs de bandes interdites dans la plupart des oxydes. Il a été démontré que le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO) [38] a, à une échelle macroscopique, un effet photovoltaïque qui repose sur l'orientation de la polarisation ferroélectrique, et qu'il s'agit d'un matériau disposant d'une polarisation ferroélectrique très large et d'une petite bande interdite[39]. Conséquemment, ce matériau est donc un candidat intéressant pour étudier le BPVE à une échelle microscopique.

La présente étude utilisera la microscopie à force atomique en mode conduction (CAFM) pour investiguer comment les comportements hystérétiques du TiO_2 et du $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ affectent leurs propriétés de conduction et servira de démonstration de faisabilité pour l'analyse de telles propriétés. Concernant le TiO_2 , l'étude tentera de mieux faire comprendre

l'extensibilité des modifications structurelles et électriques rencontrées durant et après la commutation résistive alors que pour le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, elle visera à établir une relation entre les domaines ferroélectriques et le BPVE à l'échelle locale. Les effets faisant l'objet de cette étude ont été observés à une échelle macroscopique dans leur matériau respectif. La présente analyse viendra aussi étendre ces observations au niveau microscopique.

Chapitre 1

Théorie

Le présent chapitre brosse un tableau de l'ensemble des éléments théoriques retenus qui permettent de bien comprendre les résultats de l'étude en cours. C'est dans le contexte que le lecteur sera dirigé vers des sources d'information plus avancées sur les sujets qui y sont traités.

La première section (1.1) identifie les mécanismes de conduction à la source des résistances contenues dans les structures Métal-Isolant-Métal (MIM) et la section suivante (1.2) résume l'essentiel des connaissances sur la commutation d'état résistif (ou résistive) dans le TiO_2 . Les principes fondamentaux de la ferroélectricité sont fournis à la section 1.3 et la section 1.4 introduit l'effet photovoltaïque de volume et fait un rappel des quantités photovoltaïques importantes. Enfin, la dernière section (1.5) énumère certaines propriétés connues des matériaux sous étude dans ce document soit le TiO_2 , le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ et le PbTiO_3 .

1.1 Mécanismes de conduction

La conductivité (ou la résistivité) de nombreuses couches minces est investiguée tout au long de cette étude. Inévitablement, des contacts métalliques, requis pour l'application d'un potentiel et pour la collecte du courant, entoureront les films à étudier, formant ainsi, des structures MIM. Cette section présente donc les différentes résistances introduites par l'ajout d'un circuit de mesure externe et de contacts additionnels, mais nécessaires.

1.1.1 Structure Métal-Isolant-Métal

Une structure MIM est un dispositif à deux terminaux qui consiste en deux diodes Schottky inversement orientées mises bout-à-bout, où l'un des contact sera en polarisation inverse indépendamment de la tension appliquée. Les épaisseurs de couches minces utilisées sont trop fortes pour permettre un effet tunnel d'électrons d'une électrode à l'autre comme dans les diodes tunnels, mais elles ne sont pas assez épaisses pour écranter l'intérieur des conditions présentes aux interfaces. Une description tenant compte de régions d'accumulation de charges superposées s'avère complexe et peu intuitive. Ainsi, elle sera abandonnée au profit d'un modèle plus simple impliquant une succession de résistance en séries. Une description plus réaliste du comportement d'une structure MIM est présentée dans l'article de synthèse par J. G. Simmons [40] sur la conduction dans les couches minces diélectriques.

La figure 1.1 (a) illustre les six résistances prises en considération. La résistance totale est composée de la somme des résistances intrinsèques de la couche mince isolante, R_I , des électrode métalliques, R_{M1} (pointe) et R_{M2} , et du circuit métallique, R_{Circ} , en plus des résistances, R_{C1} et R_{C2} , dites de contact provenant des interfaces. La résistance statique, R , mesurée aux abords de la structure MIM à n'importe quelle tension, V , est donnée par l'équation 1.1 où V est la tension appliquée et, I , le courant conventionnel. L'origine et l'ordre de grandeur de ces résistances sont présentées dans les sous-sections qui suivent.

$$R = \frac{V}{I} = R_{Circ} + R_{M1} + R_{C1} + R_I + R_{C2} + R_{M2} \quad (1.1)$$

1.1.2 Conductivité

La densité de courant électronique de dérive, J , qui circule dans un matériau résultant de l'application d'un champ électrique, E , est exprimée dans l'équation 1.2

$$J = \frac{I}{A} = \sum_{i=0}^n -qv_i = -qnv_d = qn\mu_n E = \sigma E \quad (1.2)$$

où A est la surface transversale, q la charge électronique, v_i la vitesse d'un électron, n la densité de porteurs de charge, v_d la vitesse moyenne de dérive, μ_n la mobilité électronique et σ la conductivité.

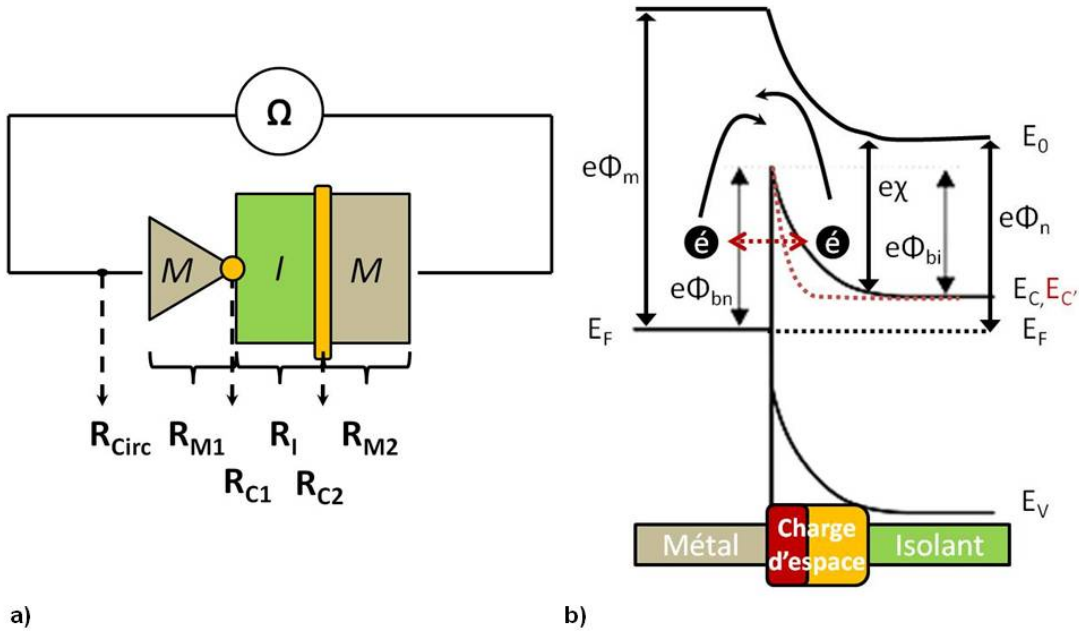


Fig. 1.1 – (a) Schéma des contributions résistives présentes dans une structure MIM. (b) Diagramme de bandes d’une jonction métal-semiconducteur (type-n) ayant une concentration faible de dopants (en noir) et élevée (en rouge) à proximité de l’interface.

Conductivité dans les métaux

Dans les métaux, puisqu’il n’y a qu’un type de porteur de charge, les électrons de conduction, et puisque la vitesse thermique, v_{th} et le libre parcours moyen, l , sont indépendants du champ électrique, la conductivité suit la loi d’Ohm déduite du modèle de Drude de conduction. La conductivité métallique est donnée par l’équation 1.3

$$J = \sigma E \quad \text{où} \quad \sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu = \frac{ne^2\tau_c}{m_e^*} = \frac{ne^2l}{m_e^*v_{th}} \quad (1.3)$$

où ρ est la résistivité, τ_c le temps de relaxation entre deux collisions et m_e^* la masse effective des électrons.

(Photo-)Conductivité dans les semiconducteurs

Dans les semiconducteurs intrinsèques, le courant de dérive est constitué de l’addition des contributions, J_p et J_n , provenant des deux types de porteurs de charges, les électrons et les trous. La conductivité sans illumination est fournie par l’équation 1.4

$$\boxed{J = J_n + J_p = (qn\mu_n + qp\mu_p)E = \sigma E} \quad (1.4)$$

où n et p sont les densités d'électrons et de trous et μ_n et μ_p sont leur mobilité respective. Dans les semiconducteurs de type-n (type-p), le premier (second) terme est dominant.

La conductivité dans les semiconducteurs peut être augmentée lorsque des porteurs de charge additionnels, Δn , sont générés par l'absorption de quanta d'énergie lumineuse, $h\nu \geq E_g$, ayant une énergie plus grande ou égale que la largeur de bande interdite. Dans un état stationnaire d'illumination, pour un échantillon d'une épaisseur, d , beaucoup plus grande que la longueur de pénétration, $1/\alpha$, où α est le coefficient d'absorption, le taux de génération par unité de volume est donné par $G_n = \frac{\Delta n}{\tau_n}$ où τ_n est la durée de vie d'un porteur de charge additionnel. Une représentation schématique de la génération d'un exciton dans un semiconducteur est illustrée par le procédé 2 de la figure 5.1 (a). La densité de courant totale sous illumination ($J = J_{dark} + J_{photo}$) est donnée par l'équation 1.5

$$\boxed{J = q(n_0\mu_n + p_0\mu_p)E + q(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p)E = (\sigma_{dark} + \sigma_{photo})E} \quad (1.5)$$

Résistance électrique

La résistance électrique, R , d'un matériau donné de surface transversale, A , et de largeur, w , est définie en fonction de la propriété intrinsèque des matériaux, la résistivité, ρ , comme démontré dans l'équation 1.6. Dans la structure MIM étudiée, les résistances R_{Circ} , R_{M1} , R_{M2} et R_I peuvent être obtenues avec l'équation précédente et la conductivité (résistivité) adéquate.

$$\boxed{R = \frac{\rho w}{A}} \quad (1.6)$$

1.1.3 Mécanismes limitant la conduction

Dans les structures MIM, il y a des mécanismes qui modifient ou limitent les conductivités précédemment décrites. Ces mécanismes peuvent être séparés en deux catégories: limitation par le volume et limitation par les électrodes. Les mécanismes de limitation par le volume, comme la conduction limitée par les charges d'espace, ont une importance plus significative dans les couches plus épaisses et nécessitent la présence de contacts ohmiques.

Par conséquent, ces mécanismes ne seront pas abordés dans ce document. Une fois de plus, pour plus d'informations à ce sujet, le lecteur peut consulter l'article de Simmons[40]. Les mécanismes de limitation par les électrodes impliquent pour la plupart des interfaces métal-isolant qui peuvent générer des contacts dit de Schottky. Ces types de contacts seront abordés dans les prochaines sous-sections.

Contact métal-isolant

La figure 1.1 (b) représente le diagramme de bandes d'un métal ayant une fonction de travail $\Phi_m > \Phi_n$ en contact avec un semiconducteur de type-n ayant une fonction de travail, Φ_n , en équilibre thermique. Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, une diffusion de porteur de charge d'un matériau à l'autre équilibre les niveaux de Fermi, formant ainsi, une région de charge d'espace d'une largeur, w , possédant un champ électrique interne et un potentiel intégré, Φ_{bi} . La mise en place d'un potentiel intégré combinée avec l'exigence d'un niveau du vide continu occasionne une courbure de bande qui érige une barrière que les électrons doivent surmonter. Cette barrière est connue sous le nom de barrière de Schottky dont la hauteur est donnée par $\Phi_{bn} = \Phi_m - \chi$ où χ est l'électronégativité du semiconducteur. Trois types de contacts peuvent survenir suite à la création d'une telle barrière: ohmique, limitant et neutre. Seuls les deux premiers seront traités. Un facteur de mérite a été établi, la résistance de contact, R_c , afin de déterminer le type de contact. Principalement, une faible R_c constitue un contact ohmique, autrement c'est un contact limitant.

Contact « limitant »

Lorsque le potentiel intégré est positif et que la largeur et la hauteur de la barrière de Schottky sont grandes, alors le contact est limitant. Le mécanisme de conduction dominant est alors l'émission thermionique des électrons au-dessus de la barrière. Ce phénomène est illustré par les flèches courbées noires dans la figure 1.1 (b). La densité de courant pour ce processus est donnée par l'équation 1.7

$$J = A^* T^2 \exp \left[\frac{-q\Phi_0}{kT} \right] \left(\exp \left[\frac{-qV_F}{kT} \right] - 1 \right) \quad (1.7)$$

où A^* est le coefficient de Richardson, Φ_0 la hauteur de la barrière de Schottky, T la température, k la constante de Boltzmann et V_F le potentiel dans le sens passant.

L'équation 1.8 fournit la résistance de contact pour ce processus.

$$R_c = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)^{-1} \Big|_{V=0} = \frac{k}{qA^*T} \exp \left[\frac{q\Phi_0}{kT} \right] \quad (1.8)$$

Contact ohmique

Il y a deux manières de former un contact ohmique lorsque l'on joint un métal et un semiconducteur. La première est donnée par l'équation 1.8 qui indique qu'une hauteur de barrière faible ou négative convertira un contact potentiellement limitant en contact ohmique. La deuxième réside dans le réglage de la probabilité d'effet tunnel par les électrons à travers la barrière. En fait, ce second mécanisme de conduction, soit la conduction par effet tunnel, indiqué par des flèches rouges dans la figure 1.1 (b), peut devenir dominant lorsque la largeur de la barrière est considérablement amincie par l'augmentation de la concentration de dopants à proximité de la jonction. Cela est décrit par l'équation 1.9

$$J \sim \exp \left[-2w\sqrt{m_\epsilon q(\Phi_{bi} - qV)/\hbar^2} \right] \quad (1.9)$$

où m_ϵ est la masse électronique et \hbar la constante de Planck. La résistance de contact correspondante est donnée par l'équation 1.10

$$R_c = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)^{-1} \Big|_{V=0} \sim \exp \left(\frac{4\Phi_{bi}}{\hbar} \sqrt{\frac{m_n \epsilon_s}{N_D}} \right) \quad (1.10)$$

où une concentration augmentée de donneurs d'électrons, N_D , réduit clairement la magnitude de R_C . Les paramètres m_n et ϵ_s sont respectivement la masse effective et la permittivité diélectrique du semiconducteur et \hbar la constante de Planck réduite.

Pour tout remettre en contexte, dans une situation où les contacts sont bloquants, R_{C1} et R_{C2} sont significativement plus importantes que les quatre autres. En sens direct, R_{C2} est plus grande que R_{C1} qui devient négligeable et vice-versa en sens inverse. Néanmoins, R_{C1} est toujours composée d'une résistance additionnelle, la résistance de diffusion (« spreading resistance »), $R_S = \rho/2\pi r_0$ où r_0 est le rayon de courbure de la pointe, puisque c'est un contact ponctuel. Des informations plus détaillées sur les jonctions de Schottky peuvent être trouvées dans des manuels sur les dispositifs à base de semiconducteurs comme celui

de Sze[41] ou des manuels traitant des phénomènes diélectriques dans les solides tels que celui de Kao[7].

1.2 Commutation d'état résistif

Cette section définit et décrit le phénomène de la commutation d'état résistif (ou résistive). Elle présente aussi l'image auquel on le destine, une classification des différents effets de commutation ainsi qu'un résumé des grandes réalisations du passé, jusqu'à l'état de l'art. Une description globale de la préparation électrique pré-commutative (*electroforming*) sera fournie et deux modèles seront présentés dans le but d'expliquer les phénomènes de commutation observés dans un matériau représentatif, le TiO_2 .

Certaines abréviations basées sur les termes anglais, par exemple, *Conductive Filaments* (CF) ou filaments conductifs, seront parfois utilisées afin d'améliorer la concision et d'éviter de lourdes répétitions.

1.2.1 Contexte historique

La première observation d'une courbe hystérétique I-V dans une structure MIM de composition $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ a été rapportée par Hickmott *et al.*[42] en 1962. Elle démontrait que la commutation résistive est le fruit d'une application d'un champ électrique. Depuis, la propriété de commutation résistive a été observée dans une variété d'oxydes de métaux de transition tels que $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (PCMO)[17], SrZrO_3 dopé au chrome (SZO:Cr)[16], SrTiO_3 [43], NiO [44, 45], TiO_2 [18, 46], Cu_2O [47], SiO_2 [48], Nb_2O_5 [49, 50] et plusieurs autres matériaux qui ne sont pas des oxydes comme des chalcogénures [51–54], des matériaux à base de carbone[55–58] et des matériaux organiques[59–62]. La recherche sur la commutation résistive a suscité peu d'intérêt pendant presque trois décennies, jusqu'au début des années 2000 où elle a pris son essor. En fait, ce sont les constatations d'un changement de résistance induit par un champ électrique dans le PCMO[17] et la démonstration d'une commutation de résistance dans le SZO:Cr[16] pouvant être exploitée à des fins de mémoires non-volatiles, qui ont provoqué une augmentation marquée de l'intérêt envers le domaine de la commutation d'état résistif dans les oxydes.

En outre, une attention considérable additionnelle fut portée à ce domaine lorsque, dans un premier temps, le groupe de Stanley Williams a proposé qu'un dispositif à deux terminaux produisant une réponse résistive hystérétique pourrait être le quatrième élément de circuit passif, le memristor (« *memory-resistor* ») alors manquant jusque là, et dans

un second temps, lorsqu'en 2008 Strukov *et al.* ont prétendu l'avoir découvert[63]. Antérieurement, en 1971, Chua avait déduit l'existence du memristor à partir d'arguments de symétrie[64]. De nos jours, les débats se poursuivent à l'intérieur de la communauté quant à savoir si les systèmes à commutation résistive sont de réels memristor[63, 65]. Toutefois, ce document ne traitera pas de cette question. Pour de plus amples informations à ce sujet, le lecteur pourra consulter les articles de Chua[64, 66].

1.2.2 Définitions

La commutation d'état résistif (RS) est un phénomène physique ou électrochimique au cours duquel la résistance électrique d'un matériau peut varier de plusieurs ordres de grandeur sous l'application d'une tension constante ou pulsée. Il est possible de régler la résistance à une valeur désirée en appliquant un potentiel électrique d'une durée précise. L'action de modifier ou de régler la résistance est définie comme étant la commutation et sa dépendance à la magnitude et à la durée de la tension appliquée est extrêmement non linéaire. Cette propriété fondamentale, d'une part, possède une gamme de temps et de tension où la résistance est réversiblement programmable, et d'autre part, une gamme, ΔV_{READ} , où l'état est préservé et peut être lu de manière non destructive. Par conséquent, ce type de système est considéré comme étant non volatil puisque ΔV_{READ} recouvre 0 V ce qui indique que le système ne requiert pas de source d'alimentation externe pour préserver son état. Un matériau disposant de la propriété de commutation peut posséder plusieurs états résistifs, mais pour faciliter la description seulement deux de ces états seront identifiés: l'état de basse résistance (LRS) ou l'état ouvert (*ON*) et l'état de haute résistance (HRS) ou l'état fermé (*OFF*). L'opération de commutation qui transforme HRS en LRS se définit comme une opération d'initialisation (*SET*) et l'opération inverse est définie comme une opération de réinitialisation (*RESET*).

Les matériaux possédant la propriété de commutation résistive présentent un comportement hystérétique dans leur caractéristique I-V. Dépendamment de ces courbes I-V, ces matériaux peuvent être divisés phénoménologiquement en deux classes: unipolaire (non polaire) et bipolaire. La présence de comportements de commutation unipolaire et bipolaire a été observée par la communauté scientifique dans une variété de matériaux incluant le TiO_2 [14]. En général, la matrice vierge d'un matériau isolant, comme le TiO_2 , ne présente aucun de ces comportements. Le déclenchement de la commutation résistive nécessite régulièrement un pré-traitement connu sous le nom d'électroformage (*electroforming*) ou préparation électrique. Le rôle de ce pré-traitement est de générer des régions actives localisées ayant une conductivité accrue s'étendant d'une électrode à l'autre à l'intérieur de la

matrice isolante. Ces régions actives, où la commutation aura ultimement lieu, sont mieux connues sous le nom de filaments conductifs (CF). En général, la préparation électrique est accompagnée d'une forte chute de la résistance. Cette procédure sera décrite davantage lors d'une sous-section subséquente (1.2.6).

Quatre états résistifs revêtant une importance particulière peuvent alors être identifiés en ordre décroissant de résistivité: l'état vierge ou immaculé (l'état de formation du matériau), l'état électroformé, HRS et LRS. En plus, il est impératif de savoir que lorsqu'un matériau a subi une préparation électrique, il ne peut retrouver la résistance qu'il avait à l'état vierge[67].

1.2.3 Comportement de commutation résistive: unipolaire ou bipolaire

Le comportement de commutation résistive unipolaire possède un unique degré de liberté, soit la magnitude de la tension ou du courant appliqué. Une courbe I-V d'un comportement unipolaire typique est représentée dans la figure 1.2 (a); elle démontre que les opérations d'initialisation et de réinitialisation peuvent être exécutées sous les deux polarités et ne diffèrent que par l'application d'une tension excédant différentes valeurs seuil, respectivement V_{SET} et V_{RESET} .

Le comportement de commutation résistive bipolaire possède deux degrés de liberté: la magnitude et la polarité de la tension ou du courant appliqué. Une courbe I-V d'un comportement bipolaire typique est représentée dans la figure 1.2 (b). À la différence du comportement unipolaire, on peut voir que des potentiels appliqués de polarités opposées excédant leur seuil respectif sont requis pour effectuer les opérations d'initialisation et de réinitialisation.

Afin d'identifier les types de comportements, des balayages de tension ou de courant doivent être effectués. Que ce soit pour des mesures quantitatives ou pour un usage normal, des signaux pulsés de tension ou de courant sont utilisés. Pour réussir à appliquer des mesures en tension, il est requis d'utiliser un limiteur de courant. Ce limiteur de courant protège le dispositif de commutation d'une rupture diélectrique puisque celui-ci est soumis à de fortes puissances dissipées durant les opérations d'initialisation comme on peut le voir dans les figures 1.2 (a-b). Pour des gammes de balayages de tension communes protégés par différentes valeurs de limites de courant, différents LRS peuvent être atteints sans modifier le HRS[68]. Cette dernière procédure est une des manières d'obtenir des états résistifs multiples.

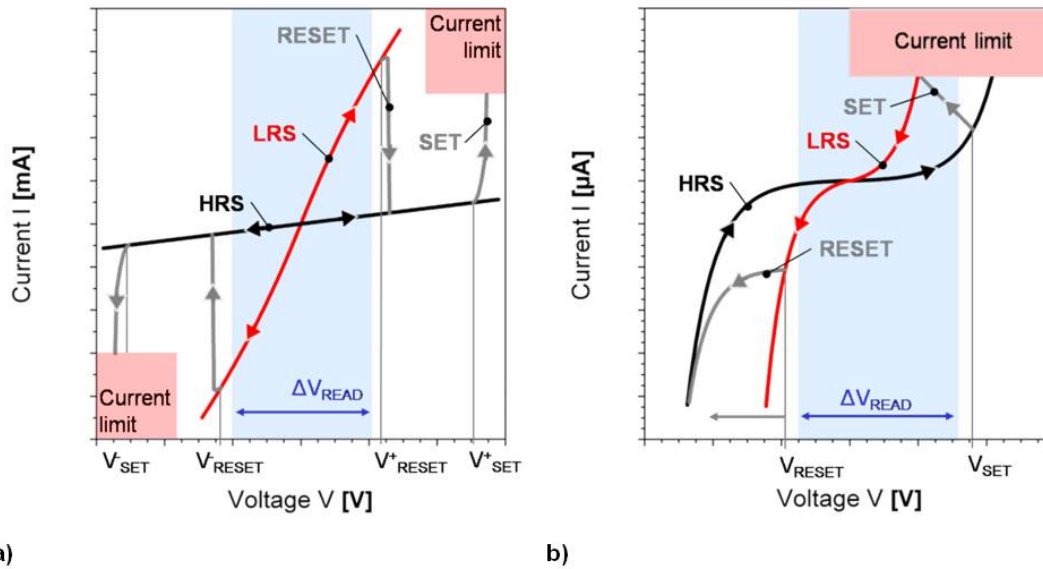


Fig. 1.2 – Courbes I-V prototypiques d'un comportement de commutation résistive hystérétique (a) unipolaire et (b) bipolaire. Reproduites avec la permission de [1].

1.2.4 Classification

Plus de 1000 publications ont été réalisées sur le sujet de la commutation résistive au cours des 10 dernières années selon le site de « Web of Science »[69]. Un grand nombre de publications s'avèrent très encourageantes pour la communauté, mais compliquera énormément l'atteinte d'une compréhension universelle du phénomène. D'un autre côté, cela suggère que les observations de commutation résistive dans diverses classes de matériaux peuvent être attribuées à différents mécanismes de commutation. Ces mécanismes sont tous induits électriquement, mais l'origine physique derrière ceux-ci diffère. Waser *et al.*[15] ont proposé une classification en neuf catégories reflétant les neuf mécanismes pouvant induire une commutation résistive. Dans ce document, seuls les effets chimiques liés aux réactions d'oxydo-réductions telles que l'effet de mémoire à changement de valence (VCM), l'effet de mémoire thermo-chimique (TCM) ainsi que les effets électrostatique/électronique seront pris en compte. De plus amples informations concernant les six autres catégories seront obtenues en consultant l'article de Waser sur le sujet[15].

L'effet VCM, déclenché par une migration d'anions, correspond à un changement de stoechiométrie par réactions d'oxydo-réduction dans des oxydes à base de métaux de transition spécifiques menant à une variation de la conductivité[70]. L'effet TCM consiste en une augmentation de la température par effet Joule qui modifie localement la stoechiométrie, et, par conséquent, la conductivité[71]. Les effets électroniques, comme le piégeage/dépiégeage de charges, peuvent induire une variation de la conductivité par l'intermédiaire de

mécanismes qui limitent la conduction à l'intérieur d'une charge d'espace[72].

1.2.5 Modèles pour la commutation résistive dans le TiO_2

Dans le cadre de ce travail, il a été choisi de comparer les résultats obtenus avec deux modèles de la commutation résistive basés sur les effets induits par des réactions d'oxydo-réduction. Ces modèles proviennent de la littérature et sont utilisés pour décrire les effets de commutation résistive dans les couches minces polycristallines de TiO_2 . Un modèle impliquant les mécanismes de conduction limitée à l'intérieur d'une charge d'espace fut considéré, mais fut jugé aussitôt non pertinent puisque les conditions nécessaires pour observer ce type de conduction n'ont jamais été rencontrées. Pour plus d'informations à propos de ce dernier modèle, consultez l'article de Kim *et al.*[72] à ce sujet.

Le premier modèle est celui du filament conducteur. Ce modèle a été développé afin d'expliquer l'effet TCM, aussi connu sous le nom de commutation fusible/anti-fusible. Ce comportement de commutation unipolaire est alimenté par le chauffage causé par l'effet Joule. Kwon *et al.* ont décrit ce modèle en termes de génération (initialisation ou *SET*) et annihilation (réinitialisation ou *RESET*) d'un filament conducteur à l'intérieur d'une matrice isolante[73].

Dans ce modèle, l'opération d'initialisation, schématiquement illustrée par la figure 1.3 (a), correspond à la régénération du filament conducteur à partir du HRS. Cette régénération s'explique par une réduction additionnelle s'apparentant à l'étape de la préparation électrique (voir sous-section 1.2.6). Le flux de courant génère un chauffage Joule qui aide à la migration des anions, ce qui induit la formation de plans de cisaillement et provoque une transformation de phase vers une phase de Magnéli stable. L'opération de réinitialisation, illustrée par la figure 1.3 (b), correspond à la dissolution du filament conducteur. Cette annihilation semble être un effet purement thermique. La rupture du filament survient à l'endroit où la génération de chaleur est la plus grande, ce qui est probablement reliée à la géométrie du filament conducteur[74]. D'une part, la haute conductivité du LRS s'explique par une conduction des électrons de type métallique à travers le filament conducteur en phase Magnéli. D'autre part, l'augmentation de la résistivité du HRS s'explique par le caractère plus isolant du matériau défectueux, au point de rupture, en comparaison avec le filament en phase Magnéli.

À ce point, on se doit de mentionner que le filament conducteur joue aussi un rôle décisif dans la commutation de type bipolaire[75]. On considère que la plupart des mécanismes de commutation repose sur la présence d'un filament conducteur, qui est typiquement formé

lors de l'étape de la préparation électrique décrite ci-dessous. Dans le cas où le filament ne s'étend pas d'une électrode à l'autre, il est au moins placé en série avec la région active de commutation et fournit un conducteur confiné à l'intérieur de la matrice isolante.

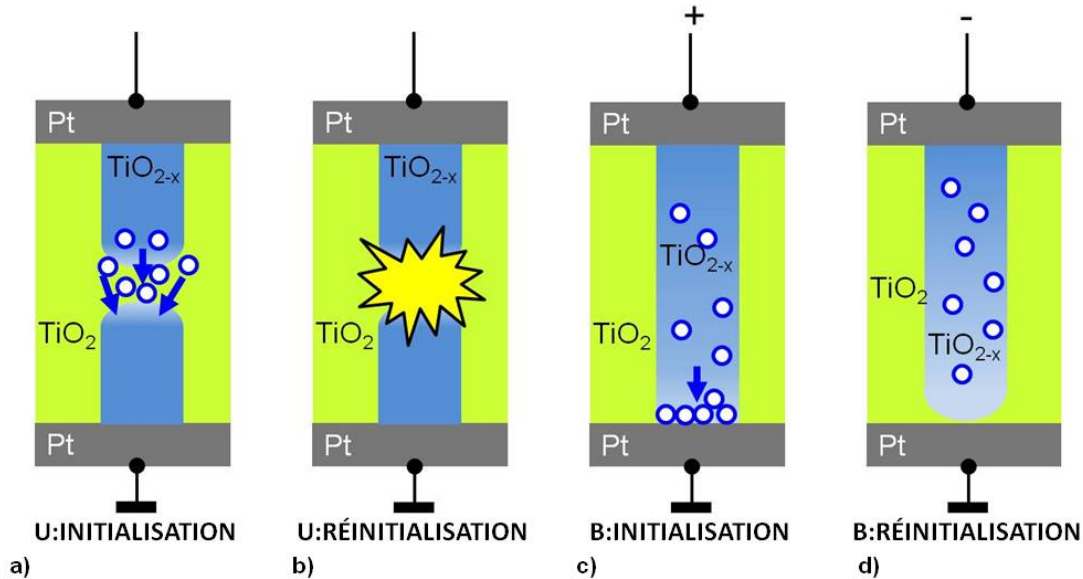


Fig. 1.3 – Représentation schématique de la phénoménologie intervenant durant les opérations (a-c) d'initialisation (*SET*) et (b-d) de réinitialisation (*RESET*) respectivement dans les modèles du filament conducteur et de la modulation de la barrière de Schottky.

Le deuxième modèle est celui de la modulation de la barrière de Schottky développé par le groupe de Rainer Waser. Ce modèle décrit la commutation de type bipolaire[76]. Une description comparable fut aussi présentée par le groupe de Stanley Williams[77]. Ce modèle est basé sur l'effet VCM où la migration de lacunes d'oxygène chargées sous un champ électrique appliqué modifie la concentration de lacunes à l'intérieur de la double couche électrique provoquant, ainsi, une variation de la barrière de Schottky à l'interface active. L'interface active est l'interface opposée de celle (interface passive) où la formation du filament réduit a été initiée[23, 76, 78].

Dans ce modèle, l'opération d'initialisation (*SET*), mise en images par la figure 1.3 (c), coïncide avec une dérive continue des lacunes d'oxygène positivement chargées au voisinage de l'électrode active sous l'application d'un potentiel électrique. Pendant que la concentration de lacunes au voisinage de l'électrode augmente, la largeur de la barrière de Schottky diminue ce qui augmente la probabilité d'un effet tunnel et provoque une augmentation marquée du courant qui circule. Une pratique similaire, où des interfaces métal-semiconducteur sont hautement dopées, est commune dans l'industrie des semiconducteurs pour éviter la présence de contacts hautement résistifs dans les dispositifs. Dans le cas présenté dans la figure 1.3 (c), l'interface active est l'électrode inférieure résultant

d'une préparation électrique réalisée avec une polarité négative. Comme représenté par la figure 1.3 (d), l'opération de réinitialisation (*RESET*) survient lorsque le potentiel positif appliqué sur l'interface active repousse les lacunes d'oxygène, recouvrant ainsi la barrière électronique initiale. Le LRS, dans ce modèle, provient de la contribution de deux courants: le courant provenant de l'effet tunnel et le courant par émission thermionique à l'interface Schottky. Dans le LRS, la barrière est amincie et le courant tunnel dominant assure une meilleure conductivité. Dans le HRS, la barrière retrouve son épaisseur initiale et le seul courant provient de l'émission thermionique. Le HRS présente un type de conduction limitée par l'interface. Ces processus ont été décrits à la section 1.1.3.

1.2.6 Préparation électrique ou électroformage dans le TiO_2

La présente sous-section présente une description précise de l'état de la compréhension actuelle des mécanismes impliqués lors de l'électroformage. Des généralités qualitatives concernant l'électroformage peuvent être déduites des résultats expérimentaux indépendamment d'une possible inexactitude provenant des modèles descriptifs. Ces généralités seront aussi illustrées dans cette sous-section.

Une couche mince de TiO_2 à l'état vierge comprise entre deux électrodes métalliques ne démontre pas d'entrée de jeu une capacité de commutation résistive comme le démontre la courbe initiale de la figure 1.4 (a). Par conséquent, cette couche a besoin d'une préparation électrique, l'électroformage. Cette étape d'électroformage consiste en l'imposition d'une forte contrainte électrique sur le matériau vierge afin de générer une région de commutation par l'intermédiaire d'une brisure douce ou brusque (« *soft break* » ou « *hard break* » en anglais). Une brisure brusque correspond à la perte de la propriété d'isolation électrique, tel un court-circuit, lorsque la résistance du matériau passe dans un état irréversible quasi métallique. Une brisure douce est une réduction plus ou moins contrôlée de la résistance causant une dégradation du matériau diélectrique. Cette dernière brisure forme généralement des états résistifs fonctionnels. La terminologie des brisures est plutôt reliée à la phénoménologie qu'à la physique.

Cette préparation électrique est réalisée par l'application d'une tension constante ou d'un balayage de courant ou en potentiel. Les méthodes comportant des potentiels induisent une forte contrainte électrique provoquant une rupture diélectrique, ce qui la plupart du temps rend les cellules de commutation inutilisables[79]. Un limiteur de courant est alors nécessaire pour contrôler le flux maximal de courant circulant à l'intérieur du matériau isolant. Néanmoins, les limiteurs de courant n'ont pas toujours des vitesses de réaction adéquates pour contenir les sursauts de courant pouvant faciliter la rupture diélectrique.

Pour cette même raison, les procédés impliquant des sources de courants ont été jugés plus fiables par Nauenheim *et al.*[80]. Les procédés nécessitant une source de courant correspondent à un balayage du courant à un taux constant jusqu'à ce que le voltage chute irréversiblement. Un exemple d'électroformage approprié, où la cathode est située à l'interface supérieure, est présenté sur la courbe V-I de la figure 1.4 (b) accompagné d'une représentation schématique de la transformation chimique survenant à l'intérieur (figures 1.4 (d-f)).

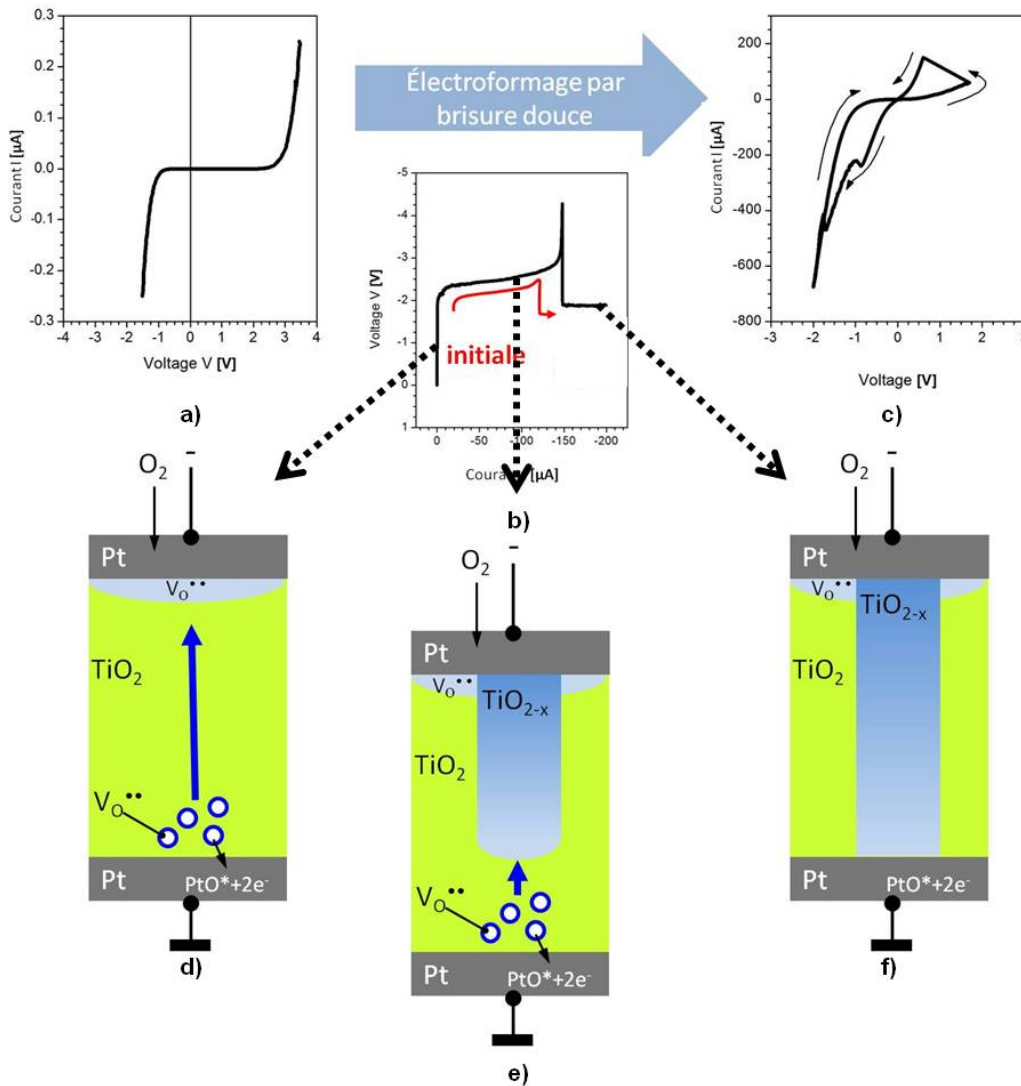


Fig. 1.4 – Représentation graphique de (b) l'étape d'électroformage requise pour passer de (a) l'état initial à (c) l'état commutatif. (d-f) Représentations schématiques de la phénoménologie intervenant durant les trois niveaux représentés sur la courbe V-I de l'électroformage en (b). Adaptation de figures prises dans [1].

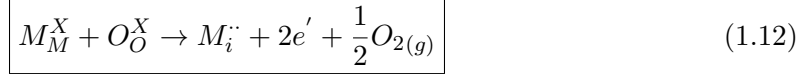
Le choix judicieux des paramètres d'électroformage joue un rôle crucial dans le futur comportement de commutation. Par exemple, dans les systèmes Pt/TiO₂/Pt, les deux

types de comportements de commutation peuvent coexister. Jeong *et al.* ont observé que l'étape d'électroformage constitue le facteur discriminant. En effet, ils ont rapporté qu'une faible limite de courant (< 0.1 mA) favorise l'activation d'un comportement bipolaire tandis qu'une limite de courant élevée (> 1 mA) est plus susceptible d'engendrer un comportement de commutation unipolaire[81]. De plus, Nauenheim *et al.* ont démontré qu'un matériau peut être électroformé en un LRS ou un HRS selon la polarité choisie pour pratiquer l'électroformage[80].

Plusieurs observations expérimentales de la préparation électrique dans les oxydes des métaux de transition ont mené à l'identification de trois phénomènes récurrents: (1) des réactions anodiques combinées à une migration des anions, (2) un changement de résistance tel qu'illustré dans la figure 1.4 (b), et finalement, (3) des transitions de phase assistées par un chauffage Joule.

L'observation de déformations structurelles des couches minces ainsi que de la formation d'oxygène gazeux a servi de preuve suffisante pour conclure que les réactions d'électrolyse jouent un rôle majeur durant l'électroformage[67, 82, 83]. En effet, le potentiel appliqué initie des processus impliquant un transfert d'électrons tels que des réactions d'oxydo-réduction. Suivant l'étape d'électroformage dans une cellule de commutation composée d'une structure Pt/TiO₂/Pt, une formation d'oxygène gazeux à l'anode a été identifiée en étudiant la dépendance des déformations structurelles en fonction de la polarité du potentiel appliqué. On a trouvé que la création d'oxygène gazeux pouvait soit causer une éruption à travers la cellule ou former une pochette de gaz sous l'électrode supérieure lorsqu'elle était utilisée comme anode. Dans le cas inverse, lorsque l'électrode inférieure était utilisée comme anode, une formation de bulles a été identifiée par la présence d'une cavité sous la couche mince fonctionnelle[67]. Conséquemment, le départ de l'oxygène de l'oxyde provoque la décroissance du nombre d'anions dans le matériau fonctionnel. En d'autres mots, l'étape d'électroformage transforme l'état vierge en un oxyde de métaux de transition hypostoéchiométrique. Les états hypostoéchiométriques du dioxyde de titane sont représentés de la manière suivante: TiO_{2-x} où x représente la quantité d'oxygène anionique manquante. Dans le TiO₂, les réactions anodiques introduisent des défauts ponctuels sous forme de lacunes d'oxygène ou de titane interstitiel. Marucco *et al.* ont démontré que les lacunes d'oxygène sont les défauts dominants à haute température[84]. Il est donc plus approprié de décrire le processus d'électroformage avec la perspective d'atomes manquants. Pour ce faire, les réactions d'électroformage (équations 1.11 et 1.12) décrivant la génération des deux types de défauts sont écrites avec la notation Kröger-Vink[85] où M est un métal (Ti) et O de l'oxygène. Dans cette notation, les espèces sont identifiées sous la forme A_P^C où A est la nature chimique de l'espèce, P la position qu'elle occupe dans le cristal et C

sa charge relative.



Le processus de réduction, décrit par l'équation 1.12, se produit à la cathode. Plus particulièrement, l'électron gagné remplit la bande 3d du titane et réduit l'état d'oxydation. Par contre, la lacune générée n'est pas remplie par un autre atome, ce qui a pour conséquence que la cathode accumule les défauts. Le processus d'électroformage peut être décrit en terme de source de défauts et de puits d'oxygène séparés par un médium faisant obstacle à la migration anionique. Durant l'électroformage, la source de défauts introduit des lacunes d'oxygène positivement chargées comme le démontre la figure 1.4 (d). Les défauts positivement chargés dérivent sous l'application d'un potentiel à travers le médium vers la cathode qui ne pourra agir comme puits de défauts puisqu'elle sera éventuellement privée d'ions d'oxygène pouvant annihiler les lacunes d'oxygène entrantes. La nucléation d'une phase privée d'oxygène s'ensuit puisque les lacunes commencent à s'accumuler et s'empiler. Cette phase est représentée par l'expression, TiO_{2-x} , comme le montre la figure 1.4 (e). Généralement, la région hypostoéchiométrique produit un chemin conducteur commençant à la cathode. Du coup, la région qui croît peut être vue comme une extension de la cathode, appelée cathode virtuelle[15]. L'étape d'électroformage se termine généralement lorsque la cathode virtuelle rejoint l'anode, provoquant ainsi, un court-circuit nanométrique comme on peut le voir à la figure 1.4 (f).

L'électroformage est toujours accompagné d'une chute de résistance permanente. Les équations d'oxydo-réduction 1.11 et 1.12 indiquent que la génération de lacunes d'oxygène coïncide avec l'introduction de deux électrons libres. Ce processus d'auto-dopage (de type n) accroît la population d'électrons libres utilisables pour la conduction. Ceux-ci sont fortement présents à l'intérieur de la région ayant crue à partir de la cathode. Ce dopage intense à l'intérieur de la cathode virtuelle explique donc du même coup son comportement non bloquant envers les électrons.

Les ions des métaux de transition ont la grande capacité de pouvoir varier leur niveau d'oxydation sous l'introduction de défauts ponctuels. Toutefois, il a été prédit par des calculs d'énergie libre que la stabilité des phases non-stoéchiométriques est limitée et que des transitions vers des phases plus stables peuvent se produire[71]. Dans les matériaux de

TiO₂ ayant des lacunes en oxygène, ces transformations de phase sont réalisées par l'introduction de plans de cisaillement. Ces nouveaux états se nomment phase de Magnéli[86]. L'apparition de ces états issus des prédictions théoriques est attendue lors des opérations de commutation et d'électroformage. Des observations par TEM réalisées par Kwon *et al.* ont démontré la présence de Ti₄O₇[73]. Kim *et al.* pour leur part ont identifié une région active composée de Ti₅O₉[87] ayant des géométries coniques et en forme de sablier. Durant l'électroformage, l'énergie thermique peut générer un chauffage Joule. L'injection de cette énergie thermique peut aussi faciliter les transformations de phase. D'un autre côté, le point négatif de ce chauffage est qu'il peut occasionner de violentes modifications morphologiques aux échantillons, soit leurs fontes, lorsque contrôlé inadéquatement.

Le processus d'électroformage est de nature stochastique. Le résultat étant que pour des conditions d'électroformage identiques, appliquées sur différentes cellules, occasionneront une variété d'états de résistance distincts. De plus, l'état vierge est rarement le même, spécialement celui des films de TiO₂, puisque la technologie de croissance des couches minces n'a pas la capacité de produire des films identiques. Sur cette base, il est compréhensible que les données rapportées dans plusieurs publications concernant la commutation résistive ne soient pas entièrement cohérentes. Cette incohérence est donc la source pour l'élaboration des modèles décrits précédemment dans le but d'expliquer les différents mécanismes répertoriés pour un matériau commutant donné.

1.2.7 Applications: RRAM

Pour des conditions données de balayage de tension, une caractéristique hystérétique I-V reproductible traversant l'origine à contre-courant avec une forme de « 8 » donne lieu à deux états de résistance différents. Un système ayant des états binaires (état « 0 » et état « 1 ») peut être utilisé à des fins de stockage d'information. En effet, la possibilité de commuter entre deux états permanents ou plus à une vitesse fulgurante confère au phénomène de la commutation résistive un rôle de premier plan pour le futur des applications de stockage non volatil. Le fait que les dispositifs puissent être opérés par l'intermédiaire de deux terminaux rend son empreinte irréductible et supporte l'argumentaire précédent. La mémoire à accès aléatoire résistive (RRAM) représente l'application principale du futur pour cette propriété des matériaux[14–17]. Qui plus est, des applications additionnelles ont été proposées, comme des modules informatisés composés de circuits logiques à base de diodes résistives, des routeurs et des multiplexeurs[88–91]. Toutefois, le présent article porte essentiellement sur les applications de stockage.

Actuellement, toutes les mémoires émergentes présentées en introduction, sauf le RRAM,

ont une cellule de mémoire de dimension considérablement supérieure à celles présentes sur le marché. Il est généralement accepté que l'utilisation d'une valeur de résistance contrôlée par un courant ou une tension a un plus grand potentiel d'extensibilité[92, 93]. Jusqu'à présent, la plus grande densité potentielle de stockage pour la technologie RRAM a été réalisée avec l'intégration de cellules mémoires à deux terminaux sous forme de grilles transversales passives[94]. Ces cellules mémoires sont composées d'une cellule capacitive insérée entre une électrode inférieure et une supérieure. Plus précisément, les cellules de commutation sont des structures MIM où les lignes de métallisation servant de pistes conductrices servent aussi d'électrodes de contact et l'isolant sert de médium de commutation. La surface de cellule minimum pour cette configuration est de $4F^2$, où F est l'élément de dimension minimale.

L'immense potentiel d'extensibilité a été une source d'inspiration pour des applications futuristes incluant l'implémentation d'intelligence artificielle basée sur un réseau de neurones artificielles autodidactes[95–97]. Cette application ne pourra se concrétiser que lorsque la densité de mémoire pourra atteindre l'ordre de grandeur retrouvé dans le cortex humain et lorsque l'on aura une meilleure compréhension sur la façon de reproduire la plasticité synaptique avec des composants électroniques.

Des stratégies, soit l'empilement tridimensionnel[98, 99] et les cellules multi-niveaux[100], ont déjà été élaborées afin d'atteindre de plus grandes densité de stockage dès que le plus petit composant de l'architecture RRAM aura atteint sa taille minimale. Toutefois, la première stratégie n'en est qu'à ses débuts technologiques, alors que la seconde a déjà été démontrée. L'application de tensions pulsées de différentes durées permet l'atteinte d'états résistifs distincts et reproductibles alors que celle de tensions pulsées de différentes amplitudes, mais de durées constantes, fournit un résultat équivalent. Des pulses plus longs ou de plus fortes amplitudes provoquent un plus grand changement de résistance. Des pulses à bas voltage génèrent une dégradation pratiquement imperceptible permettant ainsi des opérations de lecture non destructrices.

Les cellules multi-niveaux ont été réalisées avec des pulses de dizaines de nanosecondes ou des pulses d'amplitude de 5V définissant ainsi les limites supérieures de la vitesse de commutation et des opérations de lecture pour ces voltages d'opération. Des vitesses de commutation dans la gamme des nanosecondes ont aussi été rapportées[101]. À l'opposé, un temps de relaxation d'un état résistif à un autre, sans potentiel externe, a été estimé à quelques années[102, 103]. Ainsi, les états résistifs peuvent être considérés comme permanents. Des états permanents et de faibles tensions d'opération se traduisent par des coûts d'opération plus écoénergétiques. En comparaison, les mémoires FLASH possèdent des vitesses d'opération beaucoup plus lentes, dans la gamme des millisecondes, et nécessitent

des pulses de 5V[9].

L'endurance constitue le point faible à surmonter pour les matériaux prometteurs pour la technologie RRAM, puisqu'elle limite le nombre de cycles d'initialisation/réinitialisation actuellement à quelques milliers[104]. Cela est comparable aux mémoires FLASH[9]. Ces limites surviennent lorsque le matériau se fatigue après l'introduction irréversible d'un trop grand nombre de défauts.

1.3 Matériaux ferroélectriques

La présente section détaille les propriétés des matériaux ferroélectriques, décrit leur comportement hystérétique et établira une corrélation entre les classes de cristaux et les propriétés des matériaux diélectriques. L'essentiel de la théorie provient de la référence [92]. Une consultation des manuels tels que [105–107] permettra d'avoir une couverture plus détaillée des phénomènes ferroélectriques.

1.3.1 Principes fondamentaux

Définition

Les matériaux ferroélectriques¹ sont des matériaux cristallins diélectriques qui présentent une polarisation électrique spontanée, P_S , pouvant être réorientée sous l'application d'un champ électrique externe, E .

Origine crystallographique

L'orientation de la polarisation est directement reliée aux états crystallographiques. En fait, la capacité d'afficher une polarisation spontanée est reliée à des arguments de symétrie retrouvés dans les possibles groupes de points crystallographiques. Les ferroélectriques peuvent être classés dans le groupe des oxydes polaires, incluant entre autres, les diélectriques, les piézoélectriques et les pyroélectriques comme il est indiqué plus loin dans la sous-section 1.3.1.

Afin de visualiser ces états bien définis, une structure pérovskite cristalline est utilisée puisque c'est la structure des cristaux ferroélectriques prototypiques, tels que le PbTiO_3 , le

¹Ceux-ci seront appelés par abus de langage, ferroélectriques

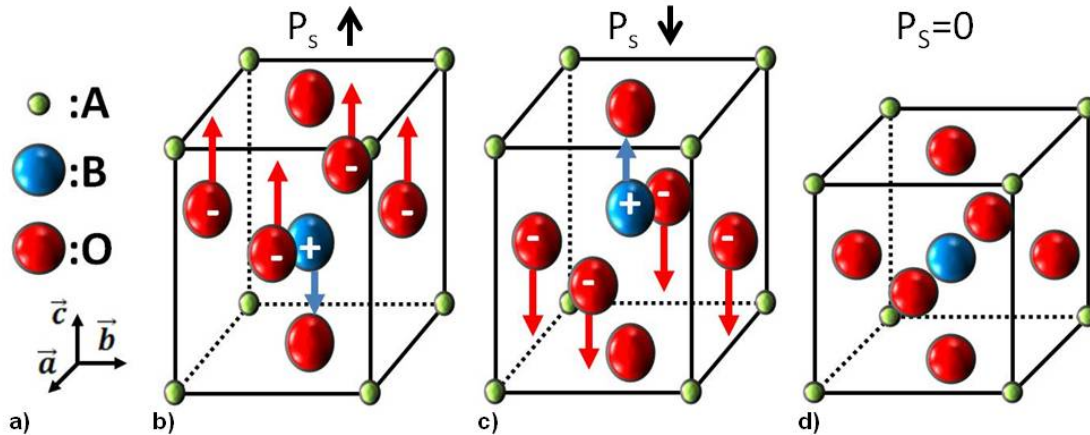


Fig. 1.5 – Représentation schématique d’une structure perovskite déformée tétraгонаlement présentant une polarisation ferroélectrique spontanée (b) vers le haut, (c) vers le bas et (d) d’une structure perovskite cubique paraélectrique. En (a) se trouve une légende indiquant les ions en présence et l’orientation des axes cristallins.

BaTiO₃ et le BiFeO₃. La structure pérovskite de formule chimique ABO₃, schématisée dans sa phase non polaire représentée à la figure 1.5 (d), correspond à une phase cubique idéale où de larges cations métalliques, A, occupent les coins du cube et où un plus petit cation métallique, B, est situé au milieu du cube à l’intérieur d’un octaèdre composé d’atomes d’oxygène. Au-dessus d’une certaine température, la température de Curie, T_c , les cristaux ferroélectriques deviennent paraélectriques. Cela est généralement associé à une transition d’une phase vers une autre ayant une structure contenant un centre d’inversion comme il est illustré dans la figure 1.5 (d). En dessous de T_c , comme dans les cas représentés dans les figures 1.5 (b-c), la structure perd son centre d’inversion et devient étirée tétraгонаlement le long de l’axe c . Pour des raisons énergétiques, le cation du milieu, B, est légèrement décalé au-dessus (ou en dessous) du milieu du cube alors que le plan médian d’atomes d’oxygène est décalé dans la direction opposée. Ce déplacement engendre un moment dipolaire, générant ainsi une polarisation macroscopique. Le cation B du milieu possède deux positions stables (figures 1.5 (b-c)) entre lesquelles il peut être relocalisé sous l’influence d’un champ externe, renversant ainsi l’orientation de la polarisation spontanée.

Classification des classes cristallines

Les classes cristallines peuvent être regroupées en fonction des propriétés des matériaux diélectriques. La figure 1.6 présente cette classification.

Il existe 32 classes cristallines provenant de la théorie des groupes ponctuels de symétrie incluant les métaux, les semiconducteurs et les isolants. Cette classification focalisera sur

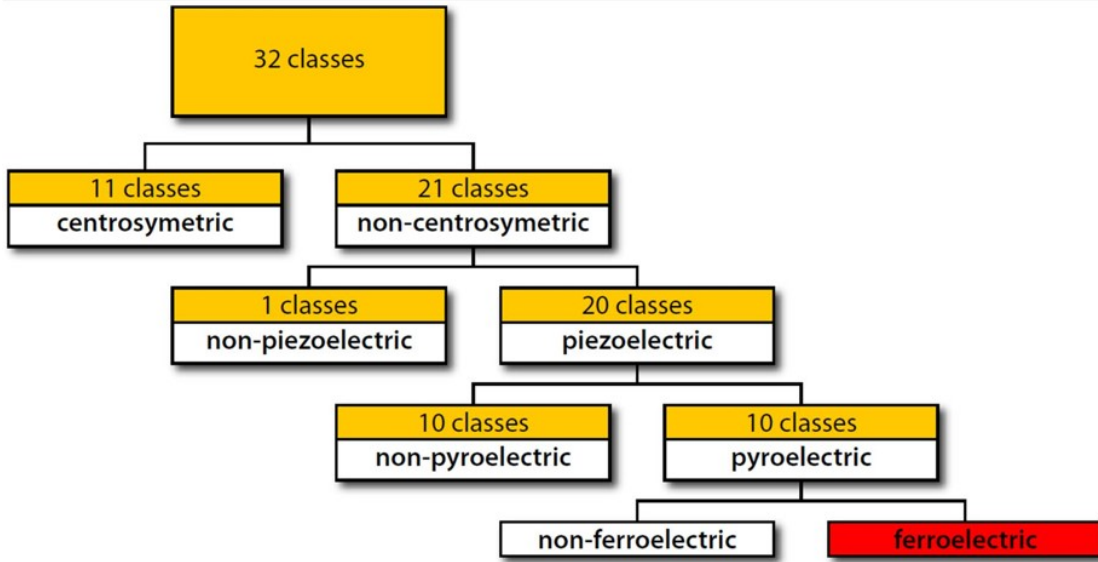


Fig. 1.6 – Diagramme représentant la classification des classes cristallines. Reproduit avec la permission de [2].

ces derniers où des comportements diélectriques sont plus susceptibles d'exister. Les diélectriques sont des matériaux pouvant être polarisés sous l'influence d'un champ électrique externe; ils ne conduisent pas de courant leur densité de porteurs étant trop faible. Au lieu de cela, leurs charges sont dites liées et lorsqu'un champ électrique externe est appliqué, il provoque un déplacement de celles-ci autour de leur position d'équilibre engendrant leur propre polarisation, soit une polarisation diélectrique, P_i . L'induction électrique dans la direction i , D_i , en fonction de la polarisation diélectrique et du champ électrique externe dans la direction j , E_j est donnée par l'équation 1.13 en utilisant la convention de sommation d'Einstein où ε_0 est la permittivité du vide, ε_{ij} le tenseur diélectrique linéaire, χ_{ij} le tenseur de la susceptibilité et $P_{autres,i}$ représente les autres contributions à la polarisation interne décrites ci-bas et dans l'équation 1.14.

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i = \varepsilon_0 E_i + \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j + P_{autres,i} = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + P_{autres,i} \quad (1.13)$$

De ces 32 classes cristallines, 11 sont centrosymétriques, empêchant ainsi toutes propriétés polaires. Les 21 autres ne possèdent pas de centre d'inversion et chacune, sauf le groupe ponctuel 432, peut révéler la propriété de piézoélectricité. Cette dernière est une propriété de matériau où un champ électrique interne est généré sous l'application d'une contrainte mécanique. L'effet piézoélectrique inverse existe aussi; il consiste en l'application d'un champ électrique générant une contrainte mécanique, $\Delta l/l$. Des 20 classes restantes provenant du groupe des piézoélectriques, 10 classes possèdent un axe polaire permettant

un effet pyroélectrique. La pyroélectricité est la génération d'une polarisation spontanée obtenue par l'intermédiaire d'une variation de température, ΔT . Cette polarisation spontanée contribue de plus à l'induction électrique. Parmi le groupe des pyroélectriques, certains cristaux possèdent un axe de polarisation contenant deux états stables de commutation, soit les cristaux ferroélectriques. Ces trois types de polarisation s'ajoutent à l'induction électrique comme il est souligné dans l'équation 1.14, où d_{ik} ² est le tenseur piézoélectrique de rang trois, T_k la contrainte mécanique et γ_s le coefficient pyroélectrique. Dans les ferroélectriques, la contribution dominante de l'induction électrique provient de la polarisation spontanée. Celle-ci induit des charges surfaciques. En utilisant les équations de Maxwell, la polarisation ferroélectrique et la densité surfacique de charges, σ , peuvent être reliées telles que $P_S = \sigma$. En général, les ferroélectriques sont utilisés entre des électrodes conductrices qui compensent les charges surfaciques avec leurs propres charges libres. Cependant, ces électrodes, dans un cas non idéal, n'arrivent pas à compenser entièrement, induisant ainsi un champ de dépolarisation, P_D , ayant une orientation opposée à la polarisation ferroélectrique[108].

$$D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \underbrace{d_{ik} T_k}_{\text{piezoélectricité}} + \underbrace{\gamma_s \Delta T}_{\text{pyroélectricité}} \pm \underbrace{P_S}_{\text{ferroélectricité}} \quad (1.14)$$

1.3.2 Comportement hystérétique

Généralement, les ferroélectriques sont caractérisés par un cycle d'hystérésis lorsqu'on analyse le comportement de la polarisation spontanée, P , en fonction d'un champ électrique externe, E . Ces cycles sont composés par la superposition de deux contributions: une contribution non-ferroélectrique ionique diélectrique et la contribution issue de la polarisation électronique. Un exemple d'un tel cycle est illustré à la figure 1.7.

Trois paramètres importants peuvent être trouvés en analysant un cycle d'hystérésis: la polarisation à saturation, P_S , la polarisation rémanente, P_R , et le champ coercitif, E_C . La polarisation à saturation correspond à l'extrapolation de la fraction de la courbe saturée vers l'axe où $E = 0$. La polarisation rémanente est la mesure de la polarisation à $E = 0$ après avoir atteint une première fois la saturation dans une polarité ou une autre. Le champ coercitif coïncide avec l'amplitude du champ électrique appliqué dans la direction opposée nécessaire pour annuler la polarisation totale. L'application d'un champ inverse au-dessus du champ coercitif renverse la polarité du champ interne spontané. Ces quantités doivent

²Ce terme est écrit selon la notation compacte de Voigt, qui met à profit la symétrie du tenseur piézoélectrique.

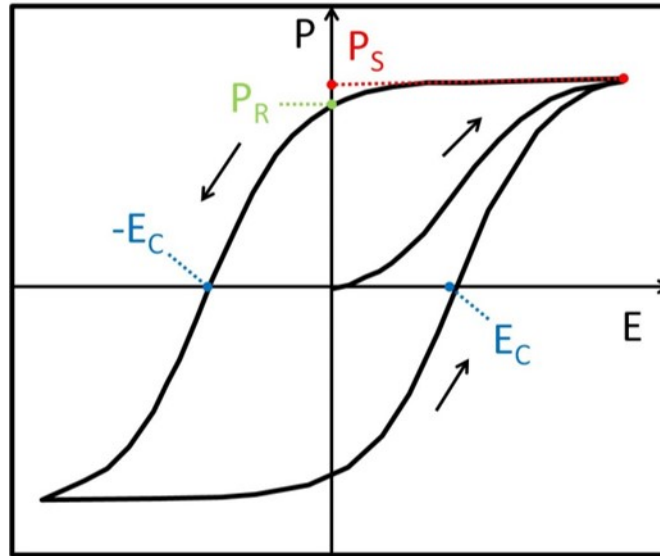


Fig. 1.7 – Représentation graphique d'un cycle d'hystérésis ferroélectrique P-E.

être mesurées sous les deux polarités puisque des effets d'épinglement peuvent survenir, brisant ainsi la symétrie du cycle. L'étroitesse de la transition d'une polarité à une autre dépend de la distribution statistique des domaines. L'origine des domaines ferroélectriques est expliquée à la sous-section suivante.

Dans la présente étude, les cycles d'hystérésis $P - E$ seront remplacés par des cycles $\phi - V$ où seuls des voltages coercitifs, V_C , peuvent être extraits. Ces cycles sont obtenus par microscopie à force piézoélectrique (PFM). Cette méthode est résumée à la section 2.2.5.

1.3.3 Domaines ferroélectriques

Dans le but de minimiser leur énergie totale, W_{tot} , les cristaux ferroélectriques tendent à se réorganiser selon une structure munie de domaines. La condition d'optimisation est présentée dans l'équation 1.15

$$\boxed{W_{tot} = W_M + W_E + W_{DW} + W_S = \min} \quad (1.15)$$

où W_M , W_E , W_{DW} et W_S représentent respectivement l'énergie élastique, électrique, des frontières de domaines et de surface. Un domaine est une région où la polarisation spontanée est orientée de manière uniforme. Ces régions sont séparées par des frontières de domaines de quelques cellules unitaires n'affichant aucune polarisation ou une polarisation réduite. Ces frontières de domaines servent de démarcations entre les domaines qui pointent

dans des directions opposées ou en configuration tête-bêche. La contrainte mécanique d'une frontière a un certain coût énergétique, mais contribue à réduire l'énergie électrique. La subdivision des domaines représente la solution de ce compromis. Dans les couches minces, la contrainte provenant du substrat ainsi que la taille des grains affectent la disposition des domaines. La configuration des domaines peut être étudiée ou influencée avec la PFM comme démontré dans la section 2.2.5.

1.4 Effet photovoltaïque

Cette section décrit les aspects fondamentaux de l'effet photovoltaïque, définit certaines quantités importantes liées à ce domaine, et introduit de plus, un effet photovoltaïque non-conventionnel: l'effet photovoltaïque de volume. Le manuel *The Physics of Solar Cells*[109] écrit par Jenny Nelson est la principale source des éléments théoriques présentés dans les deux premières sous-sections.

1.4.1 Définitions

L'effet photovoltaïque décrit la création de paires d'électron-trou dans un matériau par l'absorption de photons ayant une énergie plus élevée que celle de la largeur de la bande interdite du matériau en question. La cellule solaire est un exemple de dispositif utilisant cet effet. Sans illumination, un tel dispositif agit comme une diode, mais, lorsqu'illuminé avec des photons d'énergie suffisante, il produit un photovoltage pouvant faire circuler un photocourant.

Une fois la lumière absorbée, la conversion d'énergie électromagnétique en énergie électrique repose sur trois principes: (1) la génération de charges, (2) la séparation des charges et (3) le transport de ces charges. Les concepts de génération et de transport de charges ont été abordés dans la section 1.1.2. La séparation de charge nécessite une force motrice incorporée au dispositif photovoltaïque. Cette force motrice correspond à un gradient dans les quasi potentiels de Fermi d'un seul type de porteurs ou des deux types de porteurs de charges après la génération de ceux-ci par la lumière. Quant au mécanisme de séparation de charge, il doit fournir un chemin ayant une résistance préférentielle inversement orienté pour chacun des types de porteurs de charges. De tels mécanismes nécessitent un dispositif possédant un champ séparateur incorporé, ce qui peut être réalisé de multiples façons. Un champ électrique est le moyen le plus efficace pour cette tâche puisqu'il conduit toujours les électrons et les trous dans des directions opposées. Les champs électriques incorporés

viennent des régions de charges d'espace qui accompagnent les jonctions p-n ou de Schottky. Une représentation de ces deux effets peut être visualisée respectivement dans la figure 1.9 (a) (au bas) et la figure 5.1 (a) (processus 1 et 2). Toutefois, une force motrice incorporée alternative sera étudiée dans le présent document. Pour plus d'informations à propos de l'effet photovoltaïque survenant dans ces jonctions, les manuels sur le photovoltaïque tel que celui de Nelson[109] peuvent être consultés.

1.4.2 Paramètres décrivant une cellule solaire

Les paramètres permettant de comparer les performances des cellules solaires sont: la tension à circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), le point d'opération optimal (V_m, J_m), le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité de conversion (η). Ces quantités peuvent toutes être déduites d'une courbe J-V réalisée sous illumination. La caractéristique $J - V$ de la densité de courant, J , d'une cellule solaire conçue à partir d'une diode idéale est présentée dans l'équation 1.16 sous l'approximation de superposition. La densité de courant J_0 est celle de saturation d'une diode. Son circuit équivalent mis en série avec une résistance de charge, R_L , est présenté sur l'image en médaillon de la figure 1.8. Ces deux derniers outils sont utiles à des fins descriptives. Un exemple de la densité de photocourant, J , est tracé sur la figure 1.8 et comparé à la densité de courant sans illumination, J_{dark} .

$$J = J_{sc} - J_{dark} = J_{sc} - J_0 \left(\exp \left[\frac{qV}{kT} \right] - 1 \right) \quad (1.16)$$

Sans illumination, la cellule solaire est en équilibre thermodynamique. Sous illumination, la cellule se met en marche et crée une différence de potentiel aux abords de la résistance de charge. La tension générée lorsque la résistance de charge est infinie, ou lorsque le circuit est ouvert, s'appelle la tension à circuit ouvert. En physique, le V_{oc} correspond à la différence temporaire des quasi potentiels de Fermi créés par les porteurs de charges photo-induits à l'intérieur de la cellule solaire. Graphiquement, c'est la tension mesurée lorsque la caractéristique de photocourant croise l'axe des x. La densité de courant de court-circuit est la densité de courant sous illumination pour une résistance de charge approchant zéro, donc, en condition de court-circuit, puisque celle-ci ne dépend que de l'illumination. De manière graphique, elle est mesurée à $V = 0$.

Le régime d'opération d'un dispositif photovoltaïque s'opère lorsque la tension est comprise entre 0 et V_{oc} , soit lorsqu'il génère de la puissance. Le point optimal d'opération

est le point de densité de puissance maximale fournie, $P_m = V_m J_m$. L'équation du haut dans le deuxième quadrant de la figure 1.8 fournit la définition mathématique du facteur de remplissage et celle du bas; l'efficacité. Le FF est le ratio qui décrit la perpendicularité de la caractéristique J-V. Finalement, le η d'un dispositif photovoltaïque est défini comme étant le ratio de densité de puissance générée sur la densité de puissance de la lumière incidente, P_s .

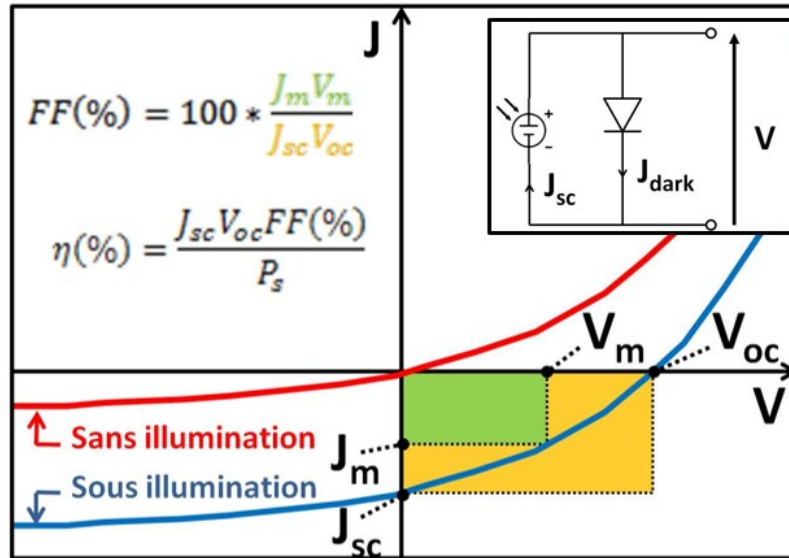


Fig. 1.8 – Représentation graphique de la caractéristique sans et sous illumination d'une cellule solaire construite à partir d'une diode idéale. L'image en médaillon dans le coin supérieur droit correspond au circuit équivalent d'une photodiode idéale.

1.4.3 Effet photovoltaïque de volume (BPVE)

Dans la 2^{ième} moitié des années 1950, une nouvelle méthode pour réaliser l'effet photovoltaïque a été découverte, qui ne faisait appel ni au concept d'inhomogénéité d'un cristal (jonction p-n) ni à celui de l'illumination non uniforme (effet Dember)[110]. Elle fut nommée l'effet photovoltaïque de volume (BPVE). Lequel a été observé en illuminant des cristaux n'ayant pas de centre de symétrie. En fait, cet effet est intrinsèque aux cristaux pyroélectriques et ferroélectriques. La nature microscopique de cet effet n'est toujours pas claire, mais l'on croit qu'elle provient d'une violation du bilan détaillé des porteurs de charges photo-induits dans les cristaux noncentrosymétriques[32]. Cette violation produit une distribution asymétrique de l'impulsion donnant lieu à un courant photovoltaïque. Par exemple, dans les cristaux ferroélectriques, l'asymétrie doit provenir de la polarisation ferroélectrique pouvant séparer les paires d'électron-trou. Depuis, le BPVE a été associé à des oxydes ferroélectriques tels que le LiNbO_3 (LNO)[34], le BiFeO_3 (BFO) [3, 31], le

$\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO) [38] et le $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)[111].

Caractéristiques connues

Comme mentionné dans l'introduction, le BPVE possède des caractéristiques uniques telles que des phototensions anormalement larges (plus larges que la bande interdite)[34–36], un photocourant proportionnel à la magnitude de la polarisation interne[37] et une séparation de charge qui peut survenir en tout point d'un médium homogène[32]. Cette dernière caractéristique est comparée schématiquement dans la figure 1.9 (a) au mécanisme retrouvé dans les jonctions p-n. Les deux premières caractéristiques ainsi que la réversibilité du photocourant appariée à celle de la polarisation ferroélectrique sont illustrées dans la figure 1.9 (b). Cette figure est une caractéristique J-V sous illumination d'une couche mince de BiFeO_3 prise dans la publication de Ji *et al.* [3].

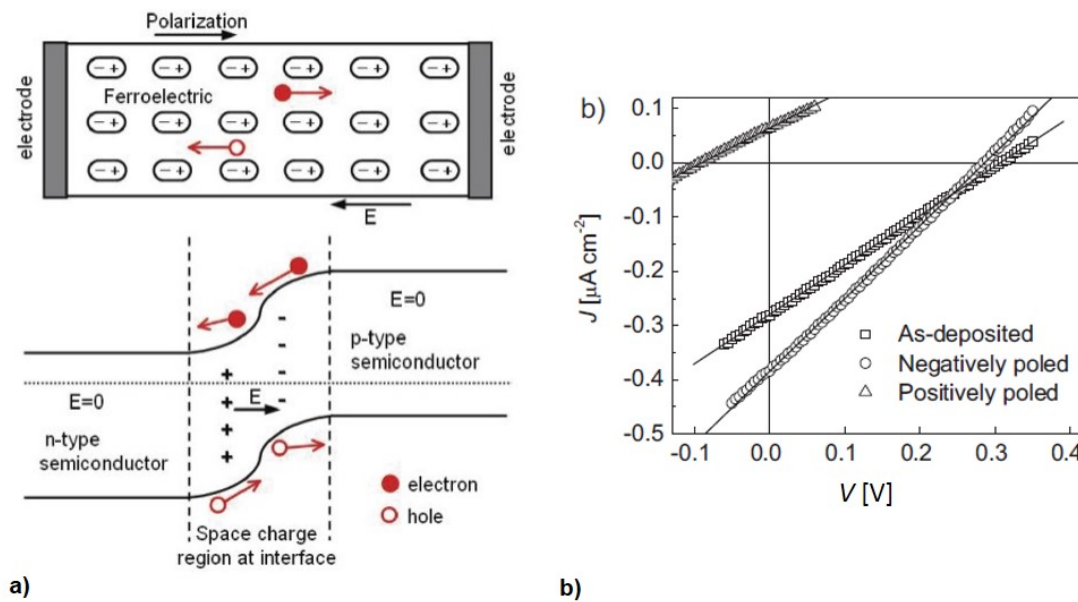


Fig. 1.9 – (a) Schéma comparant l'effet photovoltaïque conventionnel d'une jonction p-n avec le BPVE. (b) Caractéristiques J-V sous illumination d'une couche mince ferroélectrique de BiFeO_3 après dépôt (carré) et polarisée tant négativement (cercle) que positivement (triangle). (a-b) sont reproduites à partir de la publication de Wei *et al.*[3]

Modèle proposé

Les résultats contenus dans ce document sont comparés de manière plus qualitative que quantitative avec le modèle proposé par Zheng *et al.* pour expliquer les effets des barrières de Schottky et de la polarisation sur le photocourant contenu dans les couches de PZT[111].

Des descriptions tant quantitatives que qualitatives sont néanmoins présentées ci-après.

Pour mieux comprendre ce modèle, il est important de se rappeler que le champ interne provenant d'un champ électrique incorporé survenant lorsque l'on met en contact un métal et un isolant (diode Schottky) et que le champ de dépolarisation provenant de l'alignement ferroélectrique à l'intérieur d'une couche constituent les explications généralement acceptées pour la séparation de charges dans les couches ferroélectriques[36, 37]. La première explication n'est pas dépendante de la polarisation tandis que la seconde l'est. Leur modèle considère que le volume du matériau ferroélectrique est mis en contact avec deux diodes Schottky placées en série. Zheng *et al.* définissent deux contributions au photocourant, I_{Ebi} et I_{PD} , soit le photocourant associé au champ électrique incorporé induit par le contact Schottky, $E_{bi} = E_{bi,bottom} - E_{bi,top}$ où $E_{bi,top}$ et $E_{bi,bottom}$ (les champs incorporés à chacune des interfaces), et celui associé au champ de dépolarisation, P_D .

Afin de séparer les deux contributions, Zheng *et al.* définissent $I_{up} = I_{Ebi} + I_{PD}$ et $I_{down} = I_{Ebi} - I_{PD}$ qui sont les courants enregistrés lorsque la couche est polarisée respectivement vers le haut et vers le bas. Par exemple, les contributions séparées, $I_{Ebi} = (I_{up} + I_{down})/2$ et $I_{PD} = (I_{up} - I_{down})/2$ peuvent être déduites en prenant les valeurs qui coupent l'axe des y dans la figure 1.9 (b).

1.5 Matériaux utilisés

Cette section vise à fournir des connaissances fondamentales à propos de propriétés déjà largement étudiées que l'on retrouve dans les matériaux investigués dans ce document.

1.5.1 Dioxyde de titane: TiO_2

Le dioxyde de titane est un oxyde, hautement isolant, du métal de transition Ti. Cet oxyde binaire est normalement présent sous trois formes de minéraux: rutile, anatase et brookite. Les énergies de bandes interdites pour les phases de rutile et d'anatase sont respectivement aux alentours de 3.2 et 3.0 eV[112]. Le TiO_2 peut aussi être synthétisé sous forme de couches minces polycristallines ou amorphes. S'il est fabriqué sous une atmosphère réductrice, le TiO_2 peut facilement être réduit vers une de ses phases non stoechiométriques, TiO_{2-x} , où x représente la non-stoechiométrie de l'oxygène. Une variété de défauts peuvent composer la structure interne d'un cristal de TiO_2 réduit. Toutefois, les principaux types sont les lacunes d'oxygène doublement chargées et les atomes de Ti^{3+} et Ti^{4+} interstitiels. Ces défauts intrinsèques induisent un dopage de type n où la conducti-

tivité améliorée est proportionnelle au nombre de défauts[113]. Cependant, lorsque la valeur critique de non-stoechiométrie atteint ($x \geq 0.001$), des déformations structurelles permanentes surviennent[23]. Parmi ces transformations, l'on retrouve les transformations par plans de cisaillement qui mènent aux phases stables métalliques de Magnéli exprimées de la manière suivante, Ti_nO_{2n-1} [114], où $n \in \mathbb{N}$ et $4 \leq n \leq 10$.

1.5.2 Oxyde de bismuth, fer et chrome : Bi_2FeCrO_6

L'oxyde de bismuth, fer et chrome, est un oxyde multiferroïque quaternaire conçu et prédit, théoriquement par Baettig *et al.*, dans le but de trouver une classe de matériaux multiferroïques magnéto-électriques robustement isolants[115]. Cette classe de matériaux a été synthétisée avec succès pour la première fois par R. Nechache à l'INRS-EMT sous forme de couche mince dans le cadre de son projet de doctorat[116].

Ces propriétés annoncées sont de multiples fois plus grandes que celles de tous les multiferroélectriques connus à température ambiante. Les calculs réalisés par Baettig *et al.*[115, 117] ont prédit une structure de type NaCl, aussi connue sous le nom de double pérovskite, possédant une alternance d'octaèdre de Fe et de Cr le long de la direction [111]. Les propriétés calculées atteignent $79.6 \mu C/cm^2$ le long de la direction [111] pour la polarisation ferroélectrique et $283 \mu C/cm^2$ pour son coefficient piézoélectrique le long du même axe. L'arrangement magnétique le plus favorable a été obtenu avec un arrangement antiferromagnétique des plans ferromagnétiques de Fe et de Cr aboutissant à un ordre magnétique brut de $2 \mu B$ par paire de Fe-Cr, ce qui représente la différence de leur moment magnétique individuel. Les monophases de Bi_2FeCrO_6 , sous forme de couches minces, sont caractérisées par leur degré d'ordre cationique le long de la direction [111]. Cet ordre cationique joue un rôle important pour plusieurs propriétés de cette classe de matériau, en influençant des propriétés telles que la magnétisation, l'énergie de la bande interdite et la dépendance de l'absorption envers la longueur d'onde[4]. Le mécanisme derrière cette modulation est l'interaction de superéchange entre les cations de Fe et le Cr par l'intermédiaire de l'anion d'oxygène.

1.5.3 Titanate de plomb: $PbTiO_3$

Le titanate de plomb est un oxyde ferroélectrique de structure pérovskite pouvant être synthétisé tant comme céramiques ou comme couches minces. À température ambiante, il possède une structure cristalline tétragonale, mais peut se métamorphoser en système cubique au-dessus de 450 degrés Celsius, sa température de Curie[118]. Son énergie de

bande interdite a été rapportée aux alentours de 3.0 eV, mais peut varier selon sa méthode de synthèse[119]. Les valeurs pour les coefficients piézoélectriques $d_{33}=11.7$ pm/V, $d_{31}=-2.5$ pm/V et $d_{15}=6.5$ pm/V ont été obtenus pour des monocristaux[118].

Chapitre 2

Méthode expérimentale

La première partie de ce chapitre est consacrée à une brève description de la configuration des échantillons utilisés (TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ et PbTiO_3) et de leurs procédés de fabrication même si la préparation et la synthèse de ces échantillons n'ont pas été des tâches importantes de ce projet de recherche. De plus, ce chapitre introduit certains aspects fondamentaux sur la synthèse d'échantillon et devrait pouvoir servir de point de départ pour des lectures plus approfondies. Le livre *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* publié en 1994, et écrit par R.F. Bunshah fournit un excellent survol de ces aspects fondamentaux. La deuxième partie de ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées durant cette étude.

Les procédés de fabrication des principaux échantillons étudiés sont détaillés au point 2.1 lesquels démontrent que les échantillons ont été synthétisés dans les phases désirées. La section suivante (2.2) fournit une description proportionnelle au degré d'utilisation des équipements expérimentaux utilisés.

2.1 Préparation des échantillons

Les activités décrites dans ce traité mettent l'accent sur l'examen microscopique de couches minces électriquement fonctionnelles. La liste complète des échantillons étudiés est fournie dans les tableaux A.1 et A.2 de l'annexe A en compagnie des noms de codes et des propriétés permettant leur identification à l'exception de l'échantillon de PbTiO_3 que l'on ne peut confondre.

En général, les couches minces sont fragiles d'un point de vue mécanique et requièrent

la présence d'un substrat solide pour une manipulation plus sécuritaire. De plus, le substrat répond à des demandes physiques puisqu'il peut servir de point de départ pour la croissance épitaxiale de couches fonctionnelles, ou encore à des demandes électriques, puisqu'il peut servir d'électrode conductrice inférieure. Dans le cas présent, l'électrode supérieure se présente sous la forme d'un dispositif de sondage contrôlé par un microscope. Comme la plupart de ces sondes, en particulier, les pointes d'AFM fournissent une mesure d'une haute résolution dimensionnelle de différentes propriétés physiques; il est donc nécessaire de ne pas modifier la surface à étudier en ajoutant une électrode supérieure macroscopique ou une couche intermédiaire (système multi-couche) pouvant nuire à l'obtention de la résolution recherchée. Une description complémentaire des substrats de Pt utilisés pour les échantillons de TiO_2 se trouve en annexe B.

Les prochaines sous-sections sont orientées vers les méthodes de synthèse pouvant produire des couches minces, soit les techniques de dépôt en phase vapeur (PVD) et les analyses correspondantes aux couches préparées.

2.1.1 Dépôt de couches minces de TiO_2

L'étude microscopique de la commutation résistive dans les couches minces se résume à celle effectuée dans les couches de TiO_2 , un matériau prototype bien connu dans le domaine de la commutation résistive. Les deux méthodes, décrites ci-après, permettant le dépôt du TiO_2 sont la pulvérisation réactive d'une cible de Ti dans une atmosphère oxygénée et la pulvérisation RF d'une cible de TiO_2 .

Pulvérisation réactive

Un outil de pulvérisation DC a été utilisé pour la fabrication de quelques couches minces de Pt et de TiO_2 . Une description précise et élaborée de la pulvérisation DC se retrouve à l'annexe B.1.

La pulvérisation réactive appartient au groupe de procédés PVD, puisqu'elle exige un outillage correspondant à des installations communes à la pulvérisation DC. La vapeur de Ti est pulvérisée à partir d'une cible pure de Ti par une décharge lumineuse d'ions d' Ar^+ sous un champ électrique DC. Par conséquent, une couche mince de Ti devrait croître par condensation sur la surface d'un substrat si l'on omet la présence de réactions additionnelles d'oxydation.

La formation du TiO_2 a lieu sous forme de réaction d'oxydo-réduction par l'intermé-

diaire d'un gaz d'O₂. D'une part, ce gaz est ionisé à l'intérieur de la chambre, tout comme le gaz principal d'opération d'Ar, et contribue au procédé de pulvérisation. D'autre part, l'oxygène oxyde tant la couche de Ti déjà déposée sur le substrat que les atomes individuels ou agglomérés de Ti en phase vapeur, que la surface de la cible. Un contenu suffisamment élevé en oxygène donne lieu à la formation d'un TiO₂ pur, le composé préférentiel d'un point de vue thermodynamique. L'excès d'oxygène mélangé à l'Ar est évacué hors de la chambre. Le TiO₂ qui en résulte peut prendre la forme de différentes phases minérales selon la température et la vitesse de dépôt. Sous certaines circonstances, il est aussi possible que des amas de Ti pur puissent s'être incorporés à l'intérieur de la couche mince. Toutefois, avec une quantité raisonnable d'oxygène à l'intérieur de la chambre, ces circonstances sont très improbables puisque l'oxygène est très mobile dans les couches supérieures du dépôt. Par contre, des défauts ou des dislocations causés par des atomes d'oxygène ou de titane manquants sont courants dans n'importe quelle couche mince.

Les échantillons fabriqués par pulvérisation réactive ont été déposés sur des substrats conçus par pulvérisation DC, et leurs procédés de fabrication sont décrits à l'annexe B. Pour des raisons de recuits, ce ne sont pas toutes les couches qui ont été déposées in situ et différentes installations ont dû être utilisées. En conclusion, le TiO₂ a été déposé à température ambiante avec une pression de 22×10^{-3} mbar ce qui est élevée pour une pulvérisation au magnétron. Cela a été fait dans le but d'obtenir un large débit où le taux de déposition était de plus de 1,75 nm / min. En réglant le débit d'écoulement, le ratio du volume des gaz entre l'Ar et l'O₂ était de 77/23 et l'étude des couches de TiO₂ fabriquées a révélé une stoechiométrie de 1:2 pour le Ti et le O. Comme l'oxydation du Ti est un processus exothermique et puisque le taux de pulvérisation était très élevé, la source de plasma a réchauffé l'intérieur de la chambre et un refroidissement a dû être assuré par de l'eau.

La figure 2.1 (a) présente une vue oblique sur les abords d'un échantillon clivé dévoilant l'empilement de matériaux le composant. L'épaisseur de la couche mince est de 30 nm et la couche fonctionnelle de TiO₂ démontre une croissance en colonnes avec des frontières de grains accentuées et des sommets de grains arrondis. De par leur faible diamètre et leur apparence bien distincte, les grains peuvent être classés comme étant fibreux. Cela cadrerait bien dans la zone 1 du diagramme de Thornton en raison de la vitesse de dépôt élevée à une basse température comparable[120].

Des images AFM et des caractéristiques électriques de ces couches et échantillons sont présentées au chapitre 3.

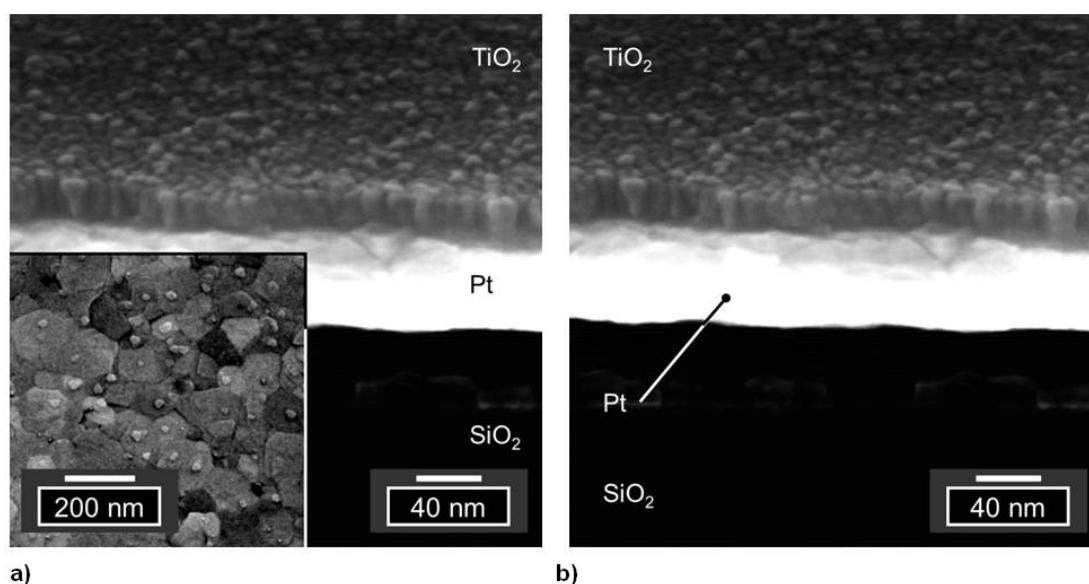


Fig. 2.1 – (a) Une image MEB d’une vue oblique d’un échantillon clivé en phase finale de fabrication par pulvérisation réactive. L’image en médaillon en (a) est une image MEB de la surface dénudée de Pt avant le dépôt de TiO_2 . (b) Une image comparable à celle présentée en (a) d’un échantillon de TiO_2 synthétisé par pulvérisation RF. Les deux images ont été prises avec le même grossissement et présente une épaisseur comparable.

Pulvérisation RF

Une cible de TiO_2 est utilisée pour cette méthode de pulvérisation. Puisque cette cible est isolante, un champ DC résulterait en une accumulation de charges sur sa surface. Après un certain temps, ces charges finiraient par faire écran au champ électrique DC. Pour remédier à cet effet d’écrantage indésirable, la pulvérisation par radio-fréquence (RF) est utilisée avec une fréquence technique typique de 13,56 MHz. Les dépendances de la pulvérisation aux matériaux utilisés, soit à la pression d’opération, à la température et à la distance cible-échantillon pour ne nommer que celles-là, sont essentiellement moindres que lors de l’évaporation thermique. De plus, suite à un procédé initial de pulvérisation, la stoechiométrie de la cible de composition désirée s’ajuste de manière à ce que le taux de pulvérisation de tous ses composants soit équilibré afin d’obtenir le transfert stoechiométrique voulu. Par conséquent, cette méthode est particulièrement adaptée pour effectuer des dépôts directs de TiO_2 puisque la composition de la couche fabriquée est plus souvent qu’autrement la même que celle de la cible.

Le signal électrique est appliqué entre le support de la cible et le porte-échantillon où la distance entre ces deux électrodes est de 160 mm. Cette configuration correspond à une diode planaire contrairement à celle du magnétron mentionnée ci-dessus et décrit à l’annexe B.1. Les électrons libres et les ions se mélangent à l’intérieur du plasma. Les

électrons ayant une masse inertielle significativement inférieure à celle des ions, ils peuvent se déplacer plus rapidement à l'intérieur d'un champ électrique oscillant et se rendre aux électrodes en plus grande densité. En d'autres termes, le flux de courant circulant à travers une électrode polarisée positivement (anode), dû aux électrons, est largement supérieur à celui circulant au travers de l'électrode polarisée négativement (cathode) à cause des ions lourds. Cet effet mène donc à la génération d'une différence de potentiel négative auto induite moyenne entre les électrodes et le plasma. Le potentiel du plasma est considéré comme flottant, donc, nul par définition.

Tous les effets impliquant des potentiels auto induits sont contrôlés par un couplage capacitif entre les électrodes et le générateur de signal. Les condensateurs suppriment les flux de courants continus et accumulent les électrons en excès à leur anode respective. Ceux-ci génèrent un potentiel négatif, qui se superpose aux potentiels positif et négatif oscillant en provenance du générateur de signaux, réduisent le flux d'électrons et équilibrent le courant d'électron-ion.

Le plasma à l'intérieur de la chambre consiste en un nuage d'électrons, qui fait écran aux ions. En raison des potentiels auto induits aux électrodes, les électrons s'accumulent en moyenne au centre et laissent deux espaces sombres près des électrodes. Ce nuage électronique suit le signal d'opération et effectue pratiquement un mouvement de va-et-vient entre les deux électrodes. Lorsque le nuage est en contact avec l'anode, les ions, près de la cathode, ne sont plus masqués et ressentent presque l'intégralité de la tension provenant du générateur. Cela accélère donc les ions vers la cathode, donnant ainsi l'effet de pulvérisation. Dans un système symétrique, la pulvérisation aurait lieu aux deux électrodes. Afin de protéger les substrats et les murs de la chambre d'une repulvérisation et d'une contamination du plasma par les impuretés, ces derniers sont mis à la terre. Par rapport au plasma, ceux-ci se maintiennent au niveau du potentiel négatif auto induit qui est comparablement bas. Il ne faut pas oublier que le potentiel du plasma est nul par définition. Étant donné que le générateur détermine l'amplitude d'opération et que celui-ci est relié à l'électrode de la cible, la tension d'opération est modulée par un potentiel négatif par rapport à celui du plasma. En résumé, le signal RF évite un chargement de la cible. De plus, un couplage capacitif de l'électrode de l'échantillon avec la masse électrique et un couplage de l'électrode de la cible avec le générateur modifient le potentiel du plasma d'une valeur négative de manière à ce que l'espace sombre soit maintenant près de la cible.

La cible utilisée pour fabriquer les échantillons de cette étude était faite de TiO_2 ayant une pureté de 99,95 %. En raison d'une relativement faible pression d'opération d'Ar gazeux pur de $3,33 \times 10^{-3}$ mbar et de 15sccm de flux ainsi que d'une faible puissance de 50 W, le taux de croissance n'était que de 0,423 nm / min. Avec ces paramètres, les temps de

pulvérisation furent de 1 heure et 11 minutes. La figure 2.1 (b) montre une vue oblique de l'image d'un côté d'un échantillon clivé. Le TiO_2 est très compact, ce qui a pu être occasionné par la diffusion de surfaces des atomes suite au faible taux de déposition. Néanmoins, l'échantillon a été préparé à la température ambiante. Des motifs dans l'image présentant certains contrastes suggèrent que les côtés des grains sont bien découpés à l'intérieur du film. Ces grains sont aussi clairement visibles dans les scans SPM présentés dans la section des résultats (chapitre 3). Toutefois, une identification claire du mode de croissance n'est pas possible, même avec la présence certaine de grains compacts.

Examen de la structure cristalline par XRD

Afin d'obtenir une meilleure connaissance de la structure des couches minces déposées de TiO_2 , des mesures par XRD ont été effectuées sur les deux types d'échantillons. En raison de la faible épaisseur des couches combinée avec un signal élevé attendu en provenance des électrodes de Pt, les deux mesures furent effectuées par diffraction à incidence rasante. L'échantillon est irradié par des rayons X avec un angle d'incidence constant comme il est décrit dans la section 2.2.6. Étant donné que les échantillons ont été fabriqués dans différents laboratoires, l'analyse de la structure cristalline diffère légèrement, mais permet néanmoins une comparaison globale de ces échantillons. Dans les deux cas, l'angle d'incidence fut gardé petit pour obtenir, d'une part, une grande longueur de pénétration à l'intérieur de la fine couche de TiO_2 , et d'autre part, pour minimiser la contribution provenant du substrat. Par conséquent, la sensibilité envers le signal provenant du TiO_2 a été augmentée.

L'angle d'incidence pour la mesure de l'échantillon TiO_2 produit par pulvérisation réactive était de $\omega=0.5^\circ$. La position du détecteur a été variée selon l'orientation 2θ entre une gamme d'angles allant de 10° à 63° et le temps d'intégration a été de 200 s pour un pas de 0.05° . La figure 2.2 (a) montre le patron XRD de l'échantillon produit par pulvérisation réactive composé d'une fine couche de TiO_2 de 30 nm. Le pic d'anatase (101) situé à 25.36° est de faible intensité, mais sa forme est clairement visible. De plus, la diffraction par des plans (110) de la phase type rutile est observable ce qui est inhabituel pour du TiO_2 déposé à température ambiante.

Le deuxième échantillon, soit la couche synthétisée par pulvérisation RF, a été aussi examinée par la méthode à angle d'incidence rasante avec un angle de 1° . La mesure a été réalisée sur une plage d'angle allant de 20° à 60° et le temps d'intégration a été de 60 s par pas de 0.05° . Outre les pics de Pt à 40.05° et 46.51° ainsi que les pics du substrat de Si, aucun autre pic n'a été clairement observé. Seule une petite élévation à 36.225° pourrait être interprétée comme étant un pic provenant d'un plan (101) de la phase de type rutile.

Même si le temps d'intégration était essentiellement plus faible que pour la mesure sur le TiO_2 synthétisé par pulvérisation réactive, des pics rudimentaires auraient dû être observés pour une structure cristalline donnée.

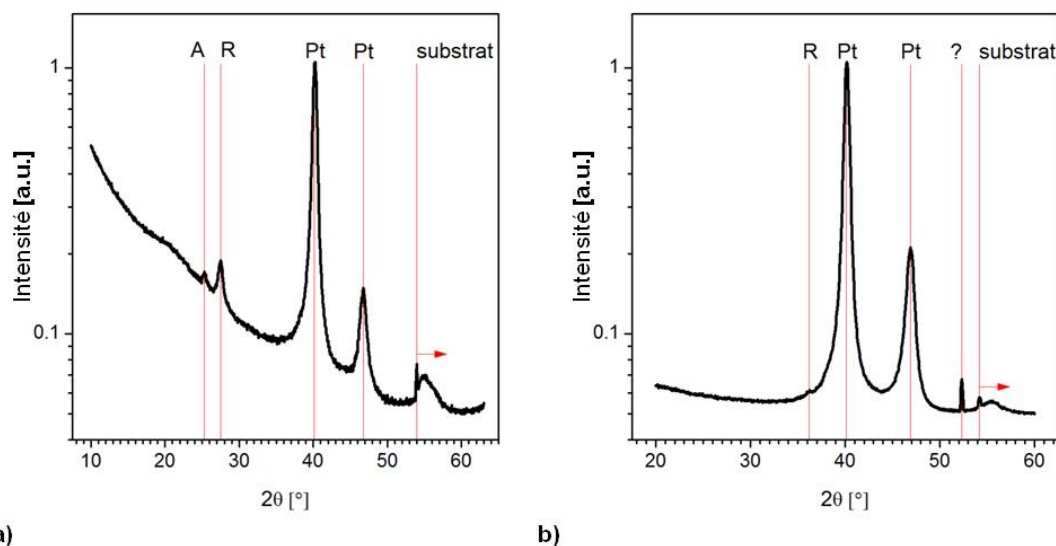


Fig. 2.2 – (a) Résultat de la mesure XRD pour une couche de 30 nm d'épaisseur de TiO_2 synthétisée par pulvérisation réactive sur une électrode de Pt. (b) Diffractogramme de rayons X pour un échantillon ayant une disposition comparable au précédent où la couche a été, cette fois, synthétisée par pulvérisation RF. Le pic noté « ? » demeure non identifié puisqu'il n'a pu être associé à une structure cristalline connue de la littérature pouvant être présent dans le matériau.

En résumé, la couche produite par pulvérisation réactive montre une présence conjointe des phases d'anatase et de rutile, alors que la couche produite par pulvérisation RF semble être amorphe.

En conclusion, les deux méthodes présentées conviennent à la fabrication de couches minces de TiO_2 . Dans la section des résultats (chapitre 3), il y sera démontré que les deux types de couches sont fonctionnelles et permettent la commutation d'états résistifs. Il convient de rappeler qu'une croissance épitaxiale n'est pas requise pour l'obtention de couches possédant des propriétés électriques raisonnables. Dans les deux cas, les couches minces utilisées n'ont pas été optimisées pour convenir aux fins de la présente étude.

2.1.2 Dépôt de couches minces de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$

L'examen microscopique de l'effet photovoltaïque de volume présenté dans ce document aura lieu dans des couches minces auto assemblées épitaxiales et des nano-ilôts isolés de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$. Dans la prochaine sous-section, la technique de dépôt par ablation laser pulsée est décrite tout comme les techniques expérimentales utilisées pour produire des réseaux

de nano-ilôts isolés.

Dépôt par ablation laser pulsée (PLD)

Le dépôt par ablation laser pulsée est une technique de dépôt de couches minces qui consiste en la pulvérisation d'une cible contenant le matériau à déposer par un laser hautement énergétique de haute puissance à l'intérieur d'une chambre sous vide. Cette méthode se divise en quatre phases: (1) l'ablation de la cible et génération d'un plasma, (2) l'évolution du plasma, (3) le dépôt du matériau de la cible et (4) la nucléation et la croissance de la couche sur le substrat désiré.

Dans le système employé, dont une description plus complète peut être trouvée dans la référence [116], une source laser de KrF (248 nm), GSI-Lumonics PULSMaster, pulsant dans une gamme de fréquence allant de 1 à 100 Hz et ayant une durée de pulse de 15 ns ainsi qu'une énergie maximale de 400 mJ est utilisée pour évaporer des cibles placées à une distance cible-substrat de 4 à 8 cm et un angle d'incidence de 45°. La cible, composée d'un mélange hétérogène stoechiométrique de Bi, Fe et Cr nécessaire pour produire des composés de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, est placée sur un système motorisé afin d'en assurer une érosion homogène. Suite à la pulvérisation, un plasma est généré à l'intérieur d'une chambre sous vide reliée à des pompes mécaniques et turbo-moléculaires permettant des pressions de 10^5 - 10^6 mbar et à un système de purge permettant un contrôle de l'atmosphère à l'intérieur de la chambre. Le système de purge introduit un petit flux d'oxygène gazeux, voulu et contrôlé, pour compenser la réduction induite par l'atmosphère présente dans la chambre et pour assurer le transfert stoechiométrique voulu. La pression interne influence l'énergie cinétique des composants du plasma et les taux de déposition. La nucléation et les processus de croissance dépendent aussi de la fluence du laser, de la température du substrat, de sa préparation, de sa rugosité et de l'erreur sur son angle de coupe. La température du substrat pouvant atteindre un maximum de 850°C est contrôlée par un thermocouple de type-K placé sur le support du substrat. Lors du dépôt, la croissance résultante est affectée par la différence des énergies de surface entre le substrat et le matériau déposé ainsi qu'avec les différentes interfaces. Ce sont ces différences d'énergies qui régissent les types de croissances en présence. Les types de croissances possibles peuvent être soit bidimensionnelle, tridimensionnelle ou de type intermédiaire Stranski-Krastanov. La désadaptation du paramètre de réseau, entre celui de la phase désirée et celui du substrat, est un facteur supplémentaire devant être pris en compte puisqu'il influence aussi le type de croissance obtenu. Les échantillons ont été déposés sur des substrats de SrTiO_3 (STO) dopés avec du Nb, disponibles sur le marché, utiles pour des mesures électriques nécessitant une électrode inférieure. Les substrats de

STO possèdent un paramètre de réseau de 3,905 Å et une structure pérovskite cubique. Leurs structures pérovskites et leurs paramètres de réseau offrent un excellent potentiel pour l'obtention des phases épitaxiales doubles pérovskites anticipées.

Trois échantillons de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ ont été synthétisés, dont deux (échantillons A et C) par croissance tridimensionnelle auto assemblée de nanostructures sur un substrat orienté le long des plans de Miller (100) et (111) et un (échantillon B) par croissance modelée de nanostructures épitaxiales isolées au travers de nano-masques sur un substrat orienté le long des plans de Miller (100). L'utilisation des nano-masques est décrite dans la sous-section 2.1.2.

Les couches minces épitaxiales de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ ont été synthétisées en utilisant la technique de dépôt par laser pulsé, dans une chambre à vide, sous une pression de base de 9×10^{-6} mbar. Un laser excimer KrF ($\lambda=248$ nm) a été utilisé pour irradier une cible avec un taux de répétition de 8 Hz et une fluence de $2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Une cible céramique dense pour le PLD composée d'un mélange de 50 mol % de BiFeO_3 et de 50 mol % BiCrO_3 a été employée. La distance entre la cible et le substrat était de 55 mm. Sous ces conditions, le taux de croissance de la couche, estimé par des mesures d'épaisseur par réflectométrie à rayons X, était de 1,7 à 2,0 Å·s⁻¹. La température de dépôt et la pression partielle d'oxygène étaient respectivement d'environ 620°C et de $1,1 \times 10^{-2}$ mbar. Afin d'éliminer de possibles lacunes d'oxygène, les couches minces ont été refroidies jusqu'à une température de 200°C avec un taux lent de refroidissement de 8°C/min sous une pression de 1 atm d'oxygène avant de compléter le refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Nano-masques

L'échantillon B a été conçu par Nechache *et al.* en effectuant une croissance épitaxiale contrôlée au travers de nano-masques possédant des caractéristiques nanométriques. La production de ces masques ainsi que leurs paramètres se trouvent à la référence [121]. Essentiellement, la méthode consiste à attacher les nano-masques au substrat tout en laissant le moins d'espace possible, à déposer par PLD au travers du réseau hexagonal de pores de 350 nm de diamètre qui compose les nano-masques et à le retirer. Le procédé a la particularité de ne pas utiliser de résine.

Examen de la structure cristalline par XRD

Des mesures XRD ont été effectuées pour obtenir la confirmation que la croissance a bel et bien produit des matériaux de phase unique. Des mesures XRD d'un film synthétisé avec des paramètres similaires à ceux employés pour les échantillons A et B sont comparées au spectre provenant d'un substrat de SrTiO_3 nu sur la figure 2.3.

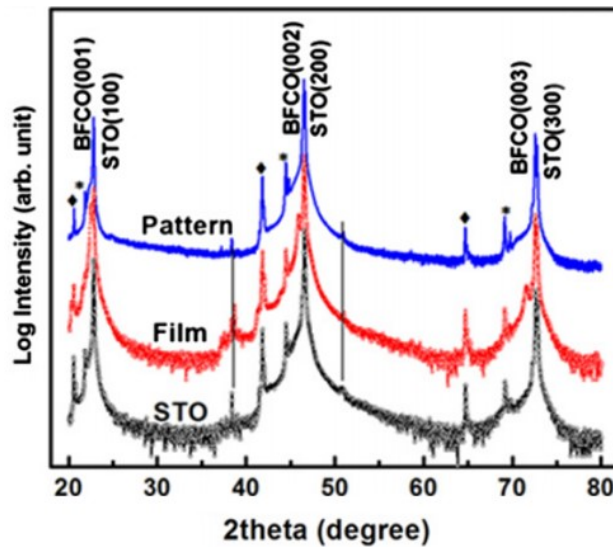


Fig. 2.3 – Spectres XRD en mode $\Theta - 2\Theta$ d'une couche mince orientée dans la direction [100] (en rouge), des nanostructures modelées de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (en bleu) accompagnées du spectre d'un substrat de SrTiO_3 (en noir). Reproduite à partir de la Ref. [4].

L'épaule située à gauche des pics associés aux réflexions des plans (100) du substrat de SrTiO_3 indique que les deux échantillons ont cristallisé selon une phase (100) épitaxiale de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$. Une mesure XRD de l'échantillon C (non présentée dans ce document) révèle des conclusions similaires, mais pour une phase (111) épitaxiale. Des images par AFM, fournissant aussi des preuves de l'épitaxie de ces couches et échantillons, sont présentées dans le chapitre 4.

2.1.3 Méthode de synthèse de couche mince de PbTiO_3

L'étude de l'effet photovoltaïque de volume a aussi été effectuée, dans une moindre mesure, sur une couche mince de 100 nm d'épaisseur de PbTiO_3 synthétisée sur un substrat de Pt orientée dans la direction [111] ayant lui-même une épaisseur de 100 nm. La couche a été cultivée à l'aide d'un procédé de dépôt par solution chimique (CSD). La description complète de ce procédé est fournie dans la référence [122].

2.2 Méthodes analytiques

Une introduction aux concepts physiques derrière chaque méthode analytique employée durant cette étude est faite dans la présente section, de même qu'une description générale (ou une référence vers une description plus précise) des montages expérimentaux, en particulier ceux ayant été utilisés le plus souvent comme les techniques de microscopie à force atomique. Ces dernières accompagnées de mesures de calibration sont aussi décrites.

2.2.1 Classification des techniques de microscopie à sonde à balayage

La microscopie en champ proche (SPM) a révolutionné les domaines de la physique des semiconducteurs, de l'électrochimie, de la chimie organique, de la biochimie, de la tribologie et, avant tout, ceux de la science des surfaces et des matériaux. La raison principale de l'impact considérable des techniques de SPM sur la science en général est leurs facultés de pouvoir fournir des images en haute résolution de structures électroniques, de champs électriques et magnétiques, de conductivité et d'autres propriétés locales. Ces images sont produites en détectant et en contrôlant l'interaction locale entre une pointe servant de sonde et une surface.

Les techniques de SPM se subdivisent en deux catégories principales: la microscopie à effet tunnel (STM) où l'interaction exploitée est le courant tunnel et la microscopie à force atomique (AFM) où l'interaction exploitée émerge des forces interatomiques. Cette dernière catégorie peut aussi être subdivisée entre les modes contact et non-contact. Le mode non-contact n'est que brièvement abordé dans ce document, mais de plus amples descriptions peuvent être trouvées dans les références [123–125] où la majeure partie de la théorie sur les techniques de SPM qui suit a été prise.

Les prochaines sous-sections fournissent une théorie d'introduction permettant de comprendre le monde du SPM accordant une attention particulière aux techniques dérivées de la microscopie à force atomique en mode contact. De plus, elles décrivent le fonctionnement des montages et certains protocoles expérimentaux nécessitant une attention accrue. Ces méthodes analytiques ont joué un rôle important, voire essentiel, dans l'identification des effets nanoscopiques que l'on peut trouver dans des oxydes sous formes de couches minces.

2.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Interaction pointe-surface

Afin de mieux comprendre le fonctionnement d'un AFM et de ses composants, il faut se pencher plus près des forces en présence lors de l'interaction entre pointe et surface. La force entre la pointe et l'échantillon possède deux composantes: une de longue portée et une de courte portée. Dans le vide, les interactions de longue portée (jusqu'à 100 nm) comprennent les forces électrostatiques et magnétiques tandis que celles de courte portée (en dessous de 1 nm) sont de nature chimique. Ces dernières sont les forces de van der Waals (VDW). Dans des conditions ambiantes, l'humidité relative ainsi que des contaminants présents dans l'air (hydrocarbures) forment une couche adhésive sur la pointe et l'échantillon, ce qui induit la présence de forces de capillarité non négligeables. Bien que les forces de longue portée peuvent être utilisées pour certaines techniques de SPM, ce sont les forces chimiques qui sont exploitées en AFM, et ce, même si elles sont complexes et difficiles à décrire. À ce jour, les potentiels empiriques sont toujours les mieux adaptés pour décrire les interactions chimiques. Une description bien connue est celle donnée par le potentiel de Lennard-Jones (LJ), V_{LJ} , dont le gradient est représenté graphiquement dans la figure 2.4 en fonction de la distance pointe-échantillon, r . La représentation mathématique de ce potentiel, donnée dans l'équation 2.1 où r_{min} , correspond à la distance où le potentiel est à sa valeur minimum, $-V_{min}$. En temps normal, ce potentiel sert à décrire les liens chimiques d'énergie, E_{bond} et de distance d'équilibre, σ , mais dans le cas présent, il s'agit de l'interaction de courte portée entre la pointe et l'échantillon. Le potentiel de LJ est la somme de deux contributions; le terme en r^{-12} sert à décrire le principe d'exclusion de Pauli se produisant lors du chevauchement d'orbitales et le terme en r^{-6} vient décrire les interactions attractives. La dérivée du potentiel de LJ par la distance pointe-échantillon donne lieu à deux régimes de forces: l'un où la force est attractive et l'autre répulsive.

$$V_{LJ} = V_{min} \left[\left(\frac{r_{min}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{min}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

Composants d'un AFM

La détection de ces forces touche au coeur même du fonctionnement de l'AFM et l'implémentation de cette détection est ce qui distingue les différents modes de fonctionnement de l'AFM les uns des autres. Par conséquent, une connaissance de la détection des forces

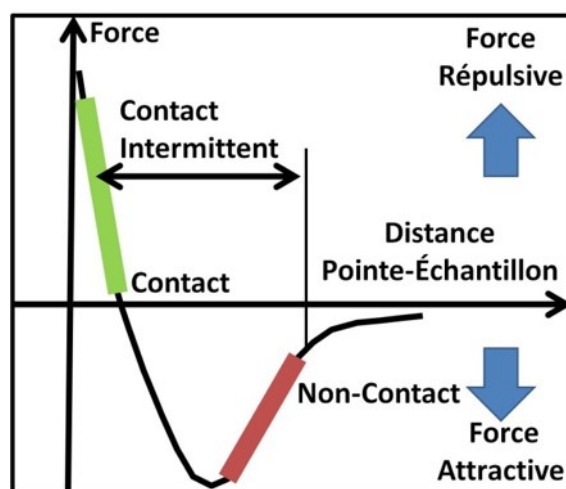


Fig. 2.4 – Représentation graphique de la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon en fonction la distance pointe-échantillon. Adaptation d'une figure prise dans la référence [5].

d'interaction en AFM ainsi que de l'instrumentation requise pour y arriver est primordiale pour comprendre les différents modes de fonctionnement. La figure 2.5 illustre un schéma des différentes composantes d'un AFM. Les systèmes SPM les plus modernes possèdent 7 composants: (1) la pointe, (2) l'actionneur piézoélectrique qui contrôle la hauteur de la pointe au-dessus de l'échantillon, (3) une source laser et (4) un détecteur associé, (5) un scanner x-y-z servant de support pour l'échantillon et assurant sa motricité, (6) un système électronique de contrôle et (7) un système d'isolation contre les vibrations. La pointe, attachée ou gravée sur un cantilever qui émerge d'un support, est faite de silicium et recouverte à l'endos par une couche métallique réfléchissante. Le système de détection de l'AFM est muni d'un laser et d'une photodiode à quatre secteurs qui détecte le mouvement (la déviation) du laser réfléchi sur le dos du cantilever. Le système électronique de contrôle est composé de plusieurs *lock-ins* et d'un circuit de rétroaction dont le composant principal est un contrôleur PID qui traite le signal généré par la photodiode. Le scanner consiste généralement en un actionneur piézoélectrique en x-y-z auquel une rampe de tension allant jusqu'à quelques kV est appliquée pour induire une compression ou une dilatation de son élément piézoélectrique. Le déplacement attendu est de l'ordre de quelques nm jusqu'à 100 μm ce qui assure un déplacement et un positionnement précis de l'échantillon. Le système d'isolation des vibrations est muni, dans la plupart des cas, d'une table optique anti-vibration ou d'une table captant les vibrations sur laquelle repose le microscope. Cela réduit ou même élimine les vibrations provenant de l'environnement immédiat ou des composants intrinsèques au microscope qui peuvent se coupler au mouvement de la pointe et du scanner. L'influence de ces vibrations peut atteindre une grandeur de l'ordre de quelques nm, ce qui correspond à l'ordre de grandeur que l'on essaie de résoudre avec ce genre de microscope, d'où l'intérêt de les éliminer.

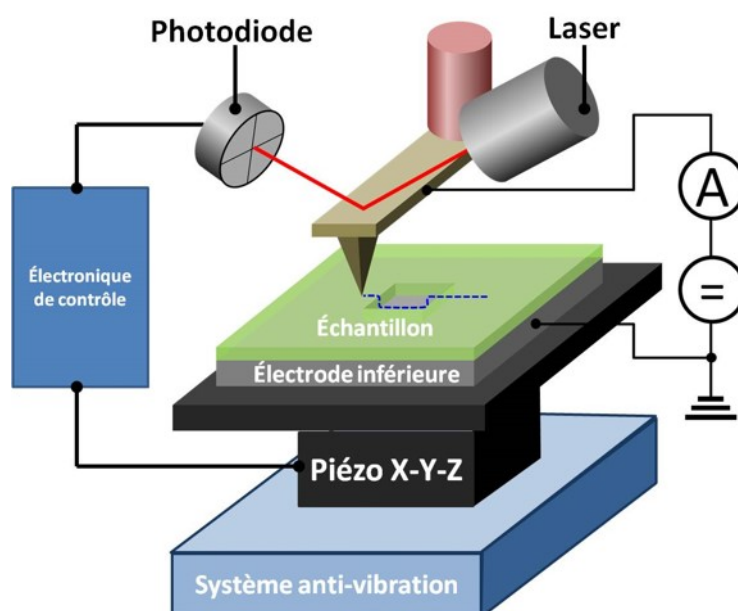


Fig. 2.5 – Schéma du montage expérimental d'un AFM.

Modes de fonctionnement

La détection des forces peut se faire de deux façons qui définissent les différents modes de fonctionnement de l'AFM dont l'un de ceux-ci est le mode contact. Dans ce mode, la détection des forces est réalisée en mettant en contact la pointe et l'échantillon dans le régime de force dominé par le principe d'exclusion de Pauli, comme l'indique la figure 2.4, ce qui forcera le cantilever à se plier d'un angle $\Delta\theta$. Cette flexion sera perçue par la photodiode puisqu'elle observera un déplacement, ΔD , du point laser provenant de la réflexion sur l'endos du cantilever. Le choix d'une valeur de flexion ou encore de force appliquée devant être gardée constante doit être fait avant d'effectuer toutes mesures. Cette valeur se nomme la valeur de consigne. Durant la mesure, la pointe du cantilever est mise en contact avec la surface de l'échantillon et est entraînée le long de sa topographie. La variation de la topographie occasionne une variation du degré de flexion du cantilever. Ainsi, la position verticale de l'échantillon est alors modifiée afin de garder la valeur de consigne de flexion établie *a priori*. En enregistrant le déplacement vertical servant d'ajustement en fonction des coordonnées x-y, le microscope génère une image, à flexion constante, de la topographie de la surface de l'échantillon.

Un autre mode de fonctionnement de l'AFM est le mode dynamique (non-contact). Celui-ci utilise les propriétés de vibration du cantilever. En fait, la fréquence de résonance mécanique dépend des dimensions du cantilever et des propriétés des matériaux le composant. Pour ce mode, le cantilever est excité mécaniquement par un actionneur piézoélec-

trique près de sa fréquence de résonance intrinsèque à une amplitude donnée, A . Durant ce type de mesure, utilisant la détection de l'amplitude (il y a aussi un mode où la phase est le signal détecté), la valeur de consigne est l'amplitude d'oscillation. L'image de la topographie de l'échantillon est cette fois générée en présence d'un gradient de force constant. Comme il est indiqué sur la figure 2.4, en fonction du choix de la valeur de consigne par rapport à la distance pointe-échantillon, deux modes de fonctionnement peuvent être opérés, à savoir le (vrai) mode non-contact et le mode intermittent (contact intermittent de la pointe avec la surface pendant le balayage).

L'utilisation des méthodes de non-contact, compte tenu d'un impact limité lors de l'interaction pointe-échantillon, possède un avantage clair sur les méthodes de contact qui souffrent de dégradation de la pointe ou de l'échantillon causée par de fortes forces de friction. Des influences plus destructrices et une résolution latérale inférieure sont des raisons suffisantes pour préférer le mode non-contact au mode contact, ce qui est vrai pour la majorité des mesures avec un AFM. Toutefois, certaines applications nécessitent un contact direct, par exemple, pour avoir une connection électrique avec la surface lors des mesures de microscopie à force piézoélectrique ou encore lors des mesures par microscopie à force atomique en mode conduction. Ces deux méthodes sont détaillées dans des sous-sections ultérieures.

Particularités du système employé

Durant cette étude, les mesures par AFM ont été réalisées en atmosphère ambiante sur une table d'isolation de vibrations acoustiques par un microscope AIST-NT SmartSPM 1000 possédant un laser de détection infrarouge (1300 nm), un scanner piézoélectrique ayant une portée de balayage de $100 \times 100 \mu\text{m}$, un porte-échantillon motorisé et un système de positionnement optique ayant un angle de vue du dessus. Ses caractéristiques principales sont l'alignement automatisé entre le cantilever et le laser de détection et les mesures par balayage du porte-échantillon tout en gardant la pointe stationnaire. Cette dernière a l'avantage de simplifier et d'accélérer la procédure de changement de pointe.

Mesures de calibration

Une mesure de calibration visant à tester les capacités du scanner a été réalisée en mode non-contact sur un réseau de calibration ayant des tranchées d'une profondeur définie de 19 nm. L'image inférieure placée en médaillon dans la figure 2.6 (a) montre une section transversale affichant la hauteur attendue de 19 nm. Une reconstruction numérique de la

forme de la pointe, présentée sur l'image supérieure placée en médaillon dans la figure 2.6 (a), a été tentée en déconvoluant, avec un algorithme du logiciel d'analyse Gwyddion, la morphologie périodique de l'échantillon que l'on retrouve sur la figure 2.6 (a). Un angle d'ouverture de pointe d'AFM, d'une précision très modeste, de 44 degrés a été déduit de cette reconstruction, alors qu'un angle sous les 22 degrés était attendu pour une pointe NSC12/50 Si.

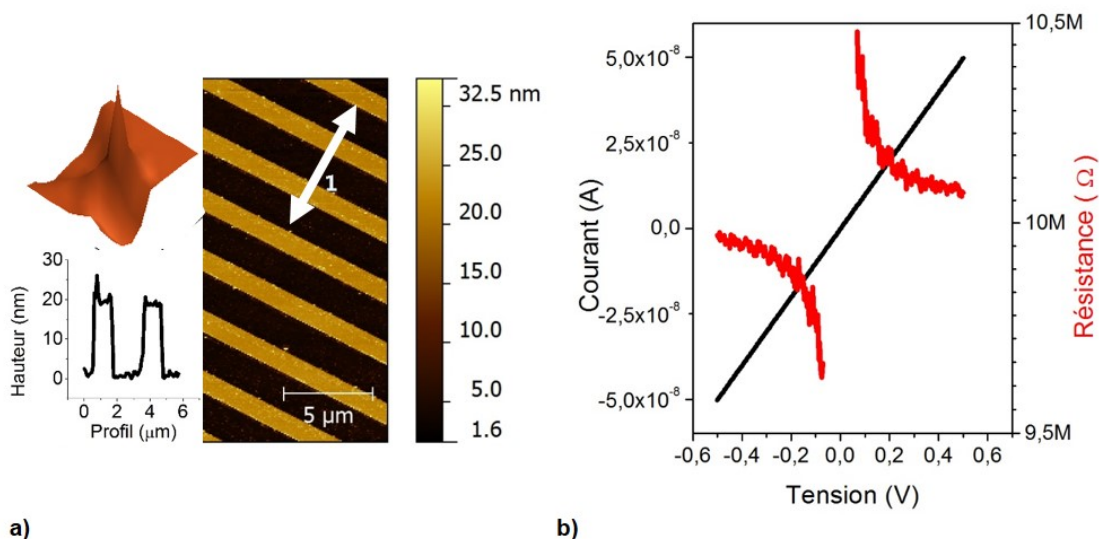


Fig. 2.6 – (a) Image de la topographie par AFM d'un réseau de calibration. L'image insérée en médaillon dans le coin supérieur gauche est celle d'une représentation tridimensionnelle d'une pointe déconvoluée. L'image insérée dans le coin inférieur gauche est celle d'une section transversale d'une tranchée d'une profondeur de 19 nm marquée par des doubles flèches blanches. (b) Caractéristique I-V-R de calibration réalisée par CAFM d'une couche mince de Pt placée en série avec une résistance protectrice de 10 MΩ.

2.2.3 Microscopie à force atomique en mode conduction (CAFM)

La microscopie à force atomique en mode conduction est une technique permettant de cartographier simultanément la topographie et la conductivité électrique d'un échantillon. Elle peut donc établir une corrélation directe à l'échelle nanométrique entre la conductivité locale d'un matériau et la morphologie de sa surface. Avec cette technique, une tension est appliquée localement sur l'échantillon. Cette tension peut être soit un signal constant, un signal variable ou n'importe quel signal arbitraire. Au même moment, le courant est mesuré en fonction de la position. Cela dit, cette technique requiert deux électrodes. L'une d'elles est une pointe conductrice, soit entièrement composée d'un métal ou d'un semiconducteur dopé, ou elle est faite de simple silicium et recouverte d'un métal. L'autre électrode est un substrat conducteur. Ces deux électrodes forment une structure MIM localisée telle que décrit dans la section 1.1.1 tout comme les résistances qu'elle contient. La nature

des contacts entre la pointe et l'échantillon et entre l'échantillon et l'électrode inférieure influencera la linéarité des courbes J-V et les mécanismes de conduction impliqués. Les types de contacts et les mécanismes limitant la conduction électrique sont décrits dans la section 1.1.3.

Il convient de rappeler que le choix du matériau recouvrant la pointe dépend, en premier lieu, d'un agencement des fonctions de travail du métal de la pointe et de l'échantillon afin de réduire la résistance de contact, et en second lieu, des propriétés mécaniques afin de diminuer les risques d'abrasion du revêtement de la pointe causés par la friction. Le revêtement métallique a aussi besoin d'être chimiquement inerte pour éviter la formation d'un oxyde natif isolant ou toute réaction chimique avec la couche de contaminants se trouvant sur la surface de l'échantillon ou encore avec la surface elle-même.

Lors des mesures par CAFM, il y a un compromis à envisager entre la qualité du contact et la résolution latérale. Ces deux propriétés sont directement proportionnelles à la surface de contact pointe-échantillon, qui dépend de la force appliquée, des propriétés mécaniques de la pointe et du rayon de courbure de la pointe. Une faible force de contact aurait pour conséquence une faible surface de contact, ce qui fournirait une grande précision latérale, mais une faible réponse en courant et un contact de faible stabilité. Au contraire, une grande force de contact offrirait une grande surface de contact ce qui résulterait en une moins bonne résolution latérale, mais en un grand flux de courant et un signal moins bruyant. Par contre, une grande densité de courant a le pouvoir de faire fondre la pointe par l'intermédiaire de l'effet Joule. Une telle fonte de la pointe peut être prévenue par une limite de courant interne du microscope ou une résistance externe placée en série. Des preuves de revêtements métalliques fondus provenant d'image par microscopie électronique à balayage (MEB) sont présentées à la figure 3.21.

Modes de fonctionnement

Avec cette méthode, la conductivité locale peut être déterminée en mesurant le courant généré par l'application d'une tension entre la pointe et l'électrode opposée avec un pré-amplificateur lors d'un balayage de la surface d'un échantillon en mode contact. Un autre mode de fonctionnement consiste à laisser la pointe en une position fixe, une position d'intérêt, et de balayer la tension pour recueillir des courbes I-V. Une courbe I-V de calibration, réalisée sur un substrat de Pt ayant une résistance de $10\text{ M}\Omega$ placée en série, est présentée à la figure 2.6 (b). On peut y apercevoir une ligne parfaitement droite et la résistance attendue.

Particularités du système employé

Deux configurations différentes de circuit de mesures ont été utilisées lors de cette étude; elles sont illustrées aux figures 2.7 (a-b). La première démontre la tension interne fournie par le contrôleur du microscope et le courant mesuré par le pré-amplificateur avec un choix de trois échelles de mesures (1 nA, 100 nA and 10 μ A) et quatre choix de fréquence d'intégration (100 Hz, 1 kHz, 7 KHz, 30 kHz). Une résistance servant de limite de courant peut être insérée en série. Toutefois, le courant est limité par le pré-amplificateur lui-même lorsque le maximum d'une des échelles est atteint. Deux raisons ont mené à l'élaboration de la deuxième configuration: (1) un courant maximum limité à 10 μ A et (2) un logiciel ne fournissant que des mesures par balayages de tension.

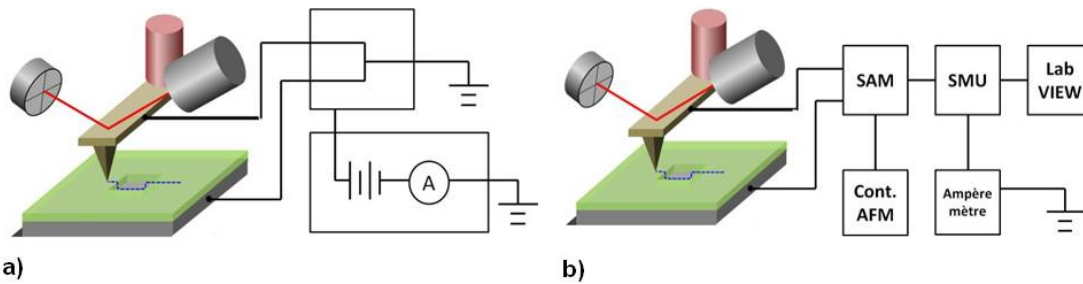


Fig. 2.7 – Schéma des circuits employés dans (a) la première et (b) la deuxième configuration.

Dans la seconde configuration, la tension est fournie par un appareil de mesure à source (SMU) externe au travers d'un module d'accès aux signaux (SAM) permettant d'envoyer (ou d'extraire) des signaux au (du) contrôleur du microscope. Le courant est aussi mesuré par le SMU équipé d'un limiteur de tension/courant. Le SMU a été contrôlé par un logiciel sur un ordinateur externe, programmé spécialement pour cette utilisation et permettant d'effectuer des balayages de courant et des courbes d'hystérèse (voir l'annexe C). Des cartographies de courant ont aussi été possibles dans cette configuration, mais elles ont nécessité une unité de mesure additionnelle du courant permettant de renvoyer des signaux analogiques au contrôleur par le SAM. Cette configuration a aussi permis l'utilisation de différents types de sondes personnalisées telles qu'un fil de Pt pour les expériences d'électroformage (voir la section 3.3).

2.2.4 Microscopie à force atomique en mode photoconduction (PCAFM)

La microscopie à force atomique en mode photoconduction permet la cartographie simultanée de la topographie et des caractéristiques photoélectriques de la surface d'une couche mince ou d'un cristal volumineux. À cet effet, le même système expérimental que pour le CAFM conventionnel est utilisé avec un prolongement comprenant un système

optique requis pour focaliser et aligner le point focal d'une source lumineuse (par exemple, un laser) sur la pointe d'un AFM. Ce système optique est brièvement décrit dans la section 2.2.7 et la procédure d'alignement est détaillée ci-dessous.

Les modes de fonctionnement du PCAFM demeurent les mêmes que pour le CAFM. Un exemple de cartographie du photocourant est présenté à la figure 2.8 (d) illustrant clairement l'influence du laser sur la conductivité lors d'une expérience sous une illumination périodique sur une couche mince de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (échantillon C). Ces mesures de photocourants peuvent servir à améliorer la compréhension des mécanismes locaux de génération de charges, mais aussi ceux de transport et de séparation de charges mentionnés aux sections 1.1.2 et 1.4. Des mesures de dépendance en intensité, précieuses pour l'étude de la photophysique à l'échelle nanométrique, sont aussi possibles à l'aide d'un laser et de filtres neutres. Le potentiel appliqué et la longueur d'onde du laser d'excitation sont des paramètres additionnels pouvant être variés. L'intérêt principal de cet outil est l'étude nanométrique de matériaux ayant un potentiel photovoltaïque afin d'identifier les variables qui jouent un rôle plus important et ainsi, pouvoir appliquer ultérieurement ces nouvelles connaissances pour améliorer les performances des dispositifs faisant usage de ces matériaux. Par exemple, il est possible de cartographier le courant de court-circuit, I_{sc} . Indirectement, d'autres quantités importantes en photovoltaïque peuvent en être déduites (voir section 4.4).

Procédure d'alignement

La procédure d'alignement se subdivise, d'une part, en un alignement approximatif pour faire correspondre grossièrement le point focal du laser et la surface de l'échantillon, et d'autre part, en un alignement fin permettant d'aligner précisément pointe et laser. L'alignement approximatif est fait principalement en opérant manuellement des molettes de réglage afin d'identifier le rayon minimal du faisceau sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une image optique fournie par une caméra CCD et d'aligner le laser avec la pointe. L'alignement fin aligne avec précision ces derniers. Cette opération est faite par l'obtention d'une image de la pointe à partir de la lumière rétrodiffusée captée par un tube photomultiplicateur (figure 2.8 (b)) en balayant latéralement le bout de la pointe avec le laser à l'aide d'un dispositif de balayage optique. Simultanément, une cartographie du courant (Figure 2.8 (a)) sous tension, en fonction de la position du laser autour de la pointe, peut être obtenue pour confirmer la qualité de l'alignement. La valeur spatiale maximale du courant indique la position optimale de l'alignement pointe-laser.

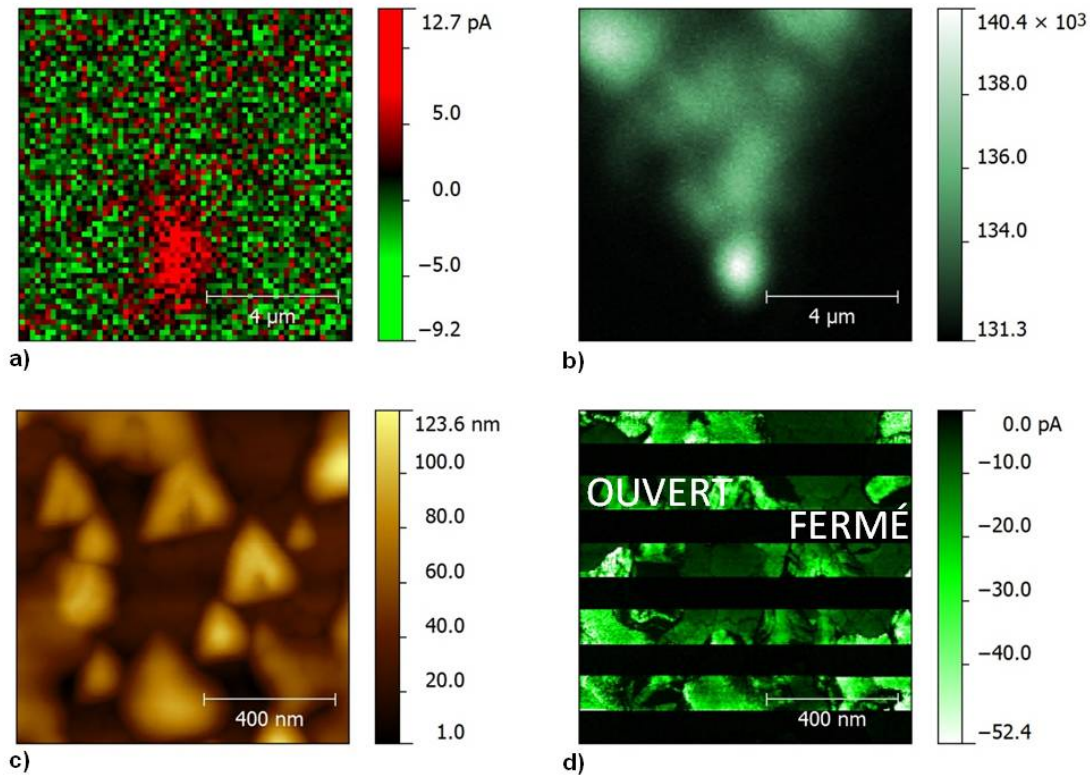


Fig. 2.8 – (a) Cartographies du courant et (b) de l'intensité de la lumière rétrodiffusée en fonction de la position du point laser balayé latéralement par un dispositif de balayage optique. (c) Cartographies de la topographie et (d) du courant réalisées par (P)CAFM sous une tension de 2V et les conditions d'illumination du laser rouge lors d'une expérience sous illumination périodique sur l'échantillon C. Voir la section 4.2 pour des précisions sur les conditions d'illumination de chaque laser.

2.2.5 Microscopie à force piézoélectrique (PFM)

La microscopie à force piézoélectrique est une technique de microscopie à sonde locale permettant de mettre en image la structure de domaine des surfaces ferroélectriques. Plus précisément, cette méthode donne de l'information sur les propriétés à l'échelle nanométrique de la configuration statique des domaines et sur le comportement de commutation des domaines ferroélectriques. Un montage expérimental permettant l'étude de surfaces ferroélectriques repose sur les mêmes bases que tout autre dispositif commercial de SPM. De nos jours, cette technique est souvent directement implémentée sur ces machines puisque le matériel requis, à savoir: une photodiode à quatre quadrants, une sonde conductrice, un générateur de fonctions et deux amplificateur *lock-ins*, y sont déjà inclus.

Les mesures PFM sur un échantillon ferroélectrique compris entre une électrode inférieure et une électrode mobile supérieure (une pointe conductrice) sont effectuées en mode contact dans le but de détecter une oscillation mécanique de la surface de l'échantillon

occasionnée par l'effet piézoélectrique inverse. Ce dernier est généré par l'application d'une tension AC à la pointe. La vibration électromécanique qui en résulte peut être orientée dans la direction hors plan ou dans la direction parallèle au plan ou les deux. La vibration est mesurée par la photodiode à quatre quadrants. En fait, la vibration électromécanique oblige la pointe à osciller verticalement ou latéralement ce qui oblige à son tour le point laser de détection à osciller sur la photodiode autour de son centre, position généralement associée en mode contact à la valeur de consigne. L'amplitude de l'oscillation est mesurée et comparée par le *lock-in* avec le signal de la tension d'excitation AC afin d'en déduire une différence de phase. Cette dernière permet d'établir l'orientation des domaines se trouvant sous la pointe. Les différences de phase possibles sont de -90 et 90 degrés en assumant un cas idéal sans artéfacts. En combinant la connaissance de l'amplitude et de la phase d'oscillation avec la position en x-y, il est possible de générer une cartographie des domaines ferroélectriques et de l'orientation de leur polarisation.

Modes de fonctionnement

Il y a deux modes de fonctionnement permettant d'étudier les propriétés ferroélectriques d'un matériau. Premièrement, il y a l'approche utilisant une excitation locale en appliquant une tension oscillante entre l'électrode inférieure et la pointe en contact lors d'un balayage d'une surface. Ce procédé a l'avantage de pouvoir établir une corrélation entre la configuration des domaines et la microstructure avec une haute résolution. Une des caractéristiques majeures de celui-ci est la possibilité d'orienter localement les domaines, c'est-à-dire de modifier l'orientation de la polarisation. Le point faible de cette approche est la distribution hétérogène du champ électrique sous la pointe qui empêche toute analyse quantitative puisque le signal collecté provient d'une surface d'une épaisseur inconnue dépendant des conditions de contact et de la permittivité diélectrique. Un exemple de la propriété de contrôle des domaines est démontré sur la figure 2.9 (b) où les domaines ferroélectriques présents dans une couche mince de PbTiO_3 (figure 2.9 (a)) ont été volontairement réorientés localement selon un patron défini. Cet échantillon a été utilisé à titre d'échantillon de calibration pour la technique PFM. Les résultats présentés sur la figure 2.9 (b) sont conformes avec les mesures réalisées avec d'autres montages expérimentaux de PFM[126, 127].

Deuxièmement, des mesures spectroscopiques sont possibles par PFM en appliquant, de manière cyclique, une séquence de pulses de tension DC pour effectuer un renversement de la polarisation en alternance avec une séquence de tension AC permettant de lire la polarisation instantanée de l'échantillon. Une séquence temporelle de tension appliquée est

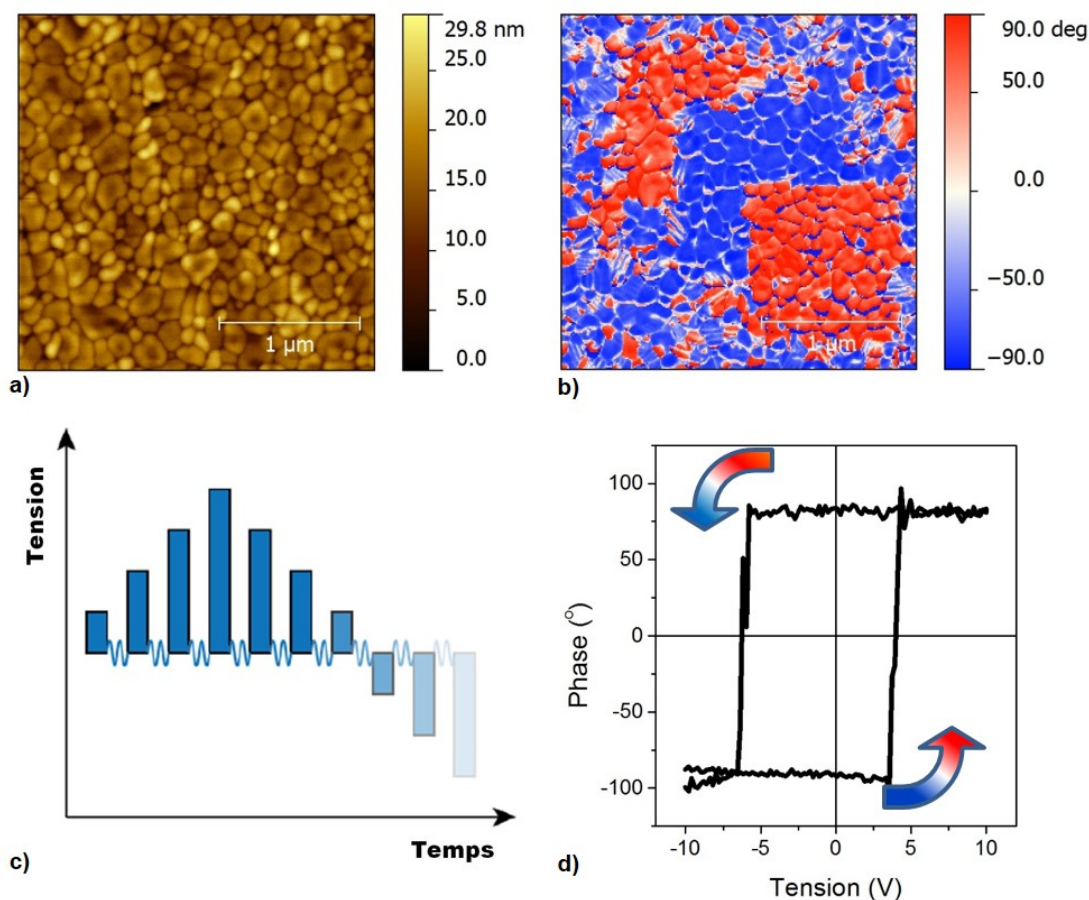


Fig. 2.9 – (a) Cartographies de la topographie par AFM et (b) de la différence de phase par PFM dans la direction hors plan de la couche mince de PbTiO_3 servant d'échantillon de calibration après une opération de gravure d'un patron de phase. (c) Représentation graphique de la séquence temporelle de tension appliquée durant la mesure en (d) d'une courbe d'hystérèse (sur un domaine du PbTiO_3).

illustrée sur la figure 2.9 (c) et la courbe d'hystérèse piézoélectrique résultante effectuée sur une couche de PbTiO_3 est montrée sur la figure 2.9 (d). L'information pouvant être recueillie dans une courbe d'hystérèse ferroélectrique est décrite à la section 1.3.2.

2.2.6 Spectroscopie par diffraction de rayons-X (XRD)

Le XRD est une technique de spectroscopie qui mesure l'intensité des rayons-X diffractés sur les plans cristallins interatomiques en fonction de l'angle d'incidence. Cette technique s'appuie sur la loi qui décrit les conditions d'interférences constructives de la diffraction des rayons-X sur les plans interatomiques, la loi de Bragg ($2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$) où d_{hkl} est la distance entre les plans interatomiques d'une même famille $\{hkl\}$ de plan de Miller, θ l'angle d'incidence des rayons-X, λ la longueur d'onde des rayons-X incidents et n un nombre entier.

Dans la configuration θ - 2θ , l'intensité diffractée est seulement détectée lorsque la condition de Bragg est vérifiée. La distribution angulaire des pics de diffraction permet la détection et l'identification d'une phase cristalline donnée et fournit de l'information de qualité sur la microstructure telle que le paramètre de maille, la taille des cristallites et le degré de cristallinité.

Dans la présente étude, un diffractomètre X'Pert Pro MDR de PANalytical a été utilisé dans la configuration θ - 2θ avec un angle d'incidence rasant. Plus de détails à propos de ce montage expérimental peuvent être obtenus en consultant la référence [116].

2.2.7 Spectroscopie Raman confocale

La spectroscopie Raman en est une qui utilise la diffusion Raman pour mesurer les modes vibrationnels et rotationnels d'un cristal ou d'une molécule. Cette spectroscopie est efficace seulement dans les échantillons où le taux de changement de la polarisabilité est non nul. Dans cette technique, une source laser intense est utilisée pour irradier un échantillon et la lumière diffusée est recueillie et analysée par un spectromètre. La lumière diffusée vient généralement sous deux formes: la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman. Ces deux types de diffusion sont des processus physiques d'absorption impliquant deux photons. La lumière provenant de la diffusion élastique de Rayleigh est très intense et possède la même fréquence que la source de lumière laser irradiante incidente alors que celle Raman possède une très petite section efficace, qui la rend bien plus improbable que la diffusion Rayleigh (approximativement 10^{-5} moins intense que la diffusion Rayleigh). Cette diffusion est de nature inélastique puisque la lumière émise est déphasée en fréquence soit positivement ou négativement par rapport à la lumière incidente d'une fréquence ν_m . La lumière émise produit un spectre composé de pics aux positions $\nu_0 \pm \nu_m$ où le déphasage en fréquence, ν_m , correspond à la fréquence d'un mode vibrationnel. La raie spectrale $\nu_0 - \nu_m$ ($\nu_0 + \nu_m$) est nommée raie de Stokes (Anti-Stokes) et correspond à la transition d'un électron d'un état virtuel vers un niveau vibrationnel d'énergie plus haut (bas) que l'état initial avant l'absorption du photon incident. Le spectre Raman d'un matériau agit comme une empreinte puisqu'il est composé de fréquences Raman pouvant être utilisées pour identifier la composition et la structure d'un matériau. Il peut aussi être utilisé pour établir le niveau de contrainte exercée sur un matériau en localisant les changements en fréquence des pics Raman le composant. La spectroscopie Raman est souvent utilisée sous une configuration confocale puisque l'utilité de la collecte confocale de la lumière est son haut degré de rejet de la lumière diffusée indésirée et parce qu'elle offre une plus grande résolution latérale spatiale. Les spectres Raman sont souvent donnés en unité de nombres d'ondes (cm^{-1}).

La consultation de *Handbook of Raman Spectroscopy*[128], où la plupart des informations présentées ci-haut y ont été prises, permettra d'obtenir une meilleure connaissance sur les processus de diffusion Raman et leurs applications.

Le système Raman utilisé pour cette étude est muni d'un système optique couplé à un AFM, décrit dans les sous-sections précédentes (2.2.2), afin d'effectuer des expériences de spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe, mais aussi pour effectuer des mesures de photoconductivité. Dans le cas actuel, l'AFM sert de porte-échantillon sur un scanner X-Y-Z muni d'un système de contrôle en boucle fermée pour la manipulation (par exemple, la cartographie confocale) et le positionnement des échantillons. Le système optique possède trois sources laser d'excitation, un laser continu He-Ne (632,8 nm, TEM00) et deux lasers continus à l'état solide pompés par diode (532,1 nm et 354,8 nm, TEM00), un dispositif de balayage optique, une chambre de préparation du faisceau optique composée de filtres neutres, d'élargisseurs de faisceau, de filtres bord de bandes pour la suppression de la lumière Rayleigh, de sténopés couplés avec un spectromètre Raman (Nanofinder 30) muni d'une caméra CCD refroidie et d'un tube photomultiplicateur (PMT). Les études Raman ont été effectuées sous des conditions d'illumination normales, mais les mesures de photoconductivités ont été réalisées sous des conditions d'illumination latérales avec un angle d'excitation de 65° à travers un objectif posé sur un système de balayage optique activé piézoélectriquement avec contrôle en boucle fermée permettant un alignement précis entre pointe et laser. Lors des mesures Raman, le faisceau laser a été focalisé avec un objectif 100x conçu par Mitutoyo (0,4 N.A.) et lors des mesures de photoconductivité, un objectif UV 20x aussi conçu par Mitutoyo (0,28 N.A.) a été utilisé. Une description globale de ce système de mesure et de son chemin optique peut être obtenue en consultant la référence [129].

2.2.8 Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons-X (XANES)

Le XANES est une technique de spectroscopie appartenant à la classe de la spectrométrie d'absorption des rayons-X (XAS). Des rayons-X d'une énergie, $E = h\nu$, sont utilisés pour sonder la densité d'états inoccupés des niveaux électroniques de coeur. Dans cette technique, les rayons-X sont absorbés par le matériau à l'étude, élevant ainsi les électrons de coeur vers des états électroniques inoccupés. Une cascade de transitions électroniques des niveaux d'énergies élevées vers les niveaux de coeur vides s'ensuit tout comme l'émission d'un photon ou d'un électron Auger. Ces photons ou électrons Auger peuvent être collectés pour produire un spectre. Le coefficient d'absorption augmente de manière draconienne

lorsque l'énergie du photon incident est suffisante pour promouvoir un électron de coeur vers le continuum. Cette augmentation radicale de l'absorption s'appelle le front d'absorption. Ce dernier est spécifique pour chaque élément et dépend de l'énergie d'ionisation de chaque matériau. Par conséquent, ce front peut être utilisé pour l'identification d'élément chimique présent dans la composition des matériaux.

Durant l'étude, la spectromicroscopie à rayons-X de photo-électrons (X-PEEM) est la méthode de détection qui a été employée pour recueillir les électrons photoémis permettant une cartographie spectrale dans une gamme micrométrique. Cet équipement est situé sur la ligne de faisceau UE49-PGM-1-SPEEM au synchrotron BESSY II. Une description plus complète du montage expérimental ainsi qu'une explication plus en profondeur des techniques XAS sont disponibles à la référence [130].

2.2.9 Caractérisation macroscopique des propriétés électriques

Des mesures quasi statiques en deux points ont été utilisées durant l'étude pour mesurer les paramètres électriques de base tels que la résistance électrique d'une couche mince de TiO_2 située au milieu d'un dispositif à deux terminaux. Ces mesures en deux points n'incluent pas uniquement la résistance de la couche mince, mais aussi celle des résistances de contact. Cette technique utilise essentiellement un appareil de mesure à source pour alimenter une tension, V_{force} ou (injecter un courant, I_{force}) aux abords d'une résistance afin d'y recueillir un courant y circulant, I_{sense} (ou de mesurer une différence de potentiel, V_{sense}).

Les mesures quasi statiques ont été effectuées avec un analyseur de semiconducteur Agilent B1500A équipé de quatre SMU. La plupart des mesures consistaient en des balayages triangulaires bipolaires en tension composés de pas incrémentaux se subdivisant en différents temps personnalisables tels qu'un temps d'attente, t_{delay} , un temps d'intégration et un temps de retenue, t_{hold} . Les balayages hystérétiques commencèrent à 0 V suivi d'une augmentation jusqu'à V_{max} et d'une diminution jusqu'à V_{min} pour ensuite revenir à l'origine.

2.2.10 Mesures optiques et de structures électroniques

Les spectres ellipsométriques en (Δ, Ψ) sont extraits pour quatres angles d'incidence, $Q = 55^\circ, 60^\circ, 65^\circ$ et 70° , en utilisant un modèle d'ellipsomètre spectrométrique à angle variable M-2000 (J. A. Woollam Co. Inc) sur une gamme spectrale allant de 1,24 eV (1000

nm) jusqu'à 3,34 eV (370 nm). Le coefficient d'absorption, $\alpha(E)$, a été déterminé par une analyse d'ellipsométrie spectroscopique en utilisant l'équation suivante, $\alpha = 4\pi k/\lambda$, où E est l'énergie du photon incident, k la partie imaginaire de l'indice de réfraction du matériau étudié et λ la longueur d'onde spectrale incidente. Les spectres ellipsométriques expérimentaux ont été ajustés pour correspondre à un modèle structural et optique paramétré avec une analyse par la méthode des moindres carrés utilisant une fonction d'erreur non-pondérée[131] dans le but d'extraire des paramètres microstructuraux et le spectre de la fonction diélectrique. Ces paramètres incluent les épaisseurs de la rugosité de surface et de volume. En traçant graphiquement la dépendance de $(\alpha E)^2$ et $(\alpha E)^{1/2}$ en fonction de E , les valeurs de la largeur de la bande interdite directe et indirecte peuvent être déterminées en extrapolant la portion linéaire des courbes obtenues jusqu'à l'axe de l'énergie.

Chapitre 3

Étude de la conduction locale dans les couches minces de TiO_2

Le présent chapitre fait état des résultats obtenus au cours de ce projet de maîtrise sur les propriétés de conduction de plusieurs couches minces de TiO_2 . Ces résultats sont disposés en sections reflétant les différentes transformations progressives se produisant lors de l'application d'un stimulus externe, principalement un champ électrique, sur un matériau à base de TiO_2 .

La section 3.1 décrit les caractéristiques J-V-R initiales, acquises sur les couches minces à l'état vierge, et offre une comparaison de ces courbes avec celles réalisées par des contacts macroscopiques déposés. La section suivante (3.2) vient caractériser les états de conduction obtenus suite à l'application d'une brève tension sur l'état vierge. La section 3.3 met en évidence les transformations de la morphologie et de la conductivité des couches minces à l'état vierge survenant lors d'une exposition prolongée à une tension appliquée avec des contacts nanométriques et micrométriques. La section 3.4 montre que différentes conditions d'électroformage induisent différents comportements de commutation résistive et fournit une estimation des limites d'extensibilité du phénomène. La dernière section (3.5) décrit l'impact d'une compression mécanique locale sur la conductivité d'une de ces couches minces.

3.1 Caractéristiques initiales

Le point de départ de la présente étude se base sur la prémisse que les connaissances acquises par le Dr. Nauenheim durant sa thèse de doctorat sur le phénomène de la commutation d'état résistif et sur les propriétés de conduction de l'état vierge dans les couches minces de TiO₂ étudiées selon une architecture de grilles transversales de structure MIM sont transférables à une structure MIM localisée (Pointe/Couche mince Isolante/Électrode inférieure) correspondant à l'outil de mesure qu'est le CAFM[1]. Lorsque ces connaissances et ces caractéristiques initiales ne se transféreront pas entièrement, il sera important d'identifier l'origine des différences et de pondérer les avantages et désavantages associés à la méthode du CAFM pour l'étude des mécanismes de conduction dans les couches minces de TiO₂.

Les expériences permettant d'établir les caractéristiques initiales réalisées sur un échantillon commun, connu sous le nom de J30, soit par cartographie du courant sous une tension appliquée constante sous les deux polarités ou soit par balayages J-V ponctuels comme il a été décrit dans la section 2.2.3, répondront aux interrogations discutées précédemment à propos de la comparabilité des méthodes expérimentales. De plus, ces expériences permettront d'identifier quels types de contacts sont présents dans les structures MIM localisées et comment les propriétés de conduction électrique se corréleront avec la morphologie des couches minces.

Toutes les cartographies de courant présentées dans ce chapitre ont été produites, sauf mention contraire, en mode contact avec des pointes de la série ANSCM-PT ($k=1-5$ N/m) par AppNano ayant un rayon de courbure inférieur à 30 nm et un revêtement conducteur de Pt/Ir, avec une fréquence de balayage de 1 Hz et un potentiel électrique appliqué à la pointe. Les caractéristiques mesurées sont présentées en utilisant la densité de courant, J , lorsque l'aire de contact est connue ou peut être approximée. Dans le cas d'une pointe d'AFM, elle a été fixée à 10×10 nm². Lorsque celle-ci est inconnue ou pour de simple courbe de *monitoring*, des caractéristiques I-V sont montrées.

Les images topographiques de l'échantillon J30 (figures 3.1 (a-c)) montrent une morphologie polycristalline ayant des cristallites de taille moyenne inférieure à 50 nm et une rugosité de surface quantifiée par une valeur RMS de 1,4 nm. Les figures 3.1 (b-d) présentent clairement une conduction du courant, bien que très faible sous la polarité négative, provenant des grains et non des joints de grains. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre la taille des grains et les amplitudes de courant mesurées. Une autre observation évidente pouvant être faite est l'importante asymétrie entre la magnitude des courants présentée sur

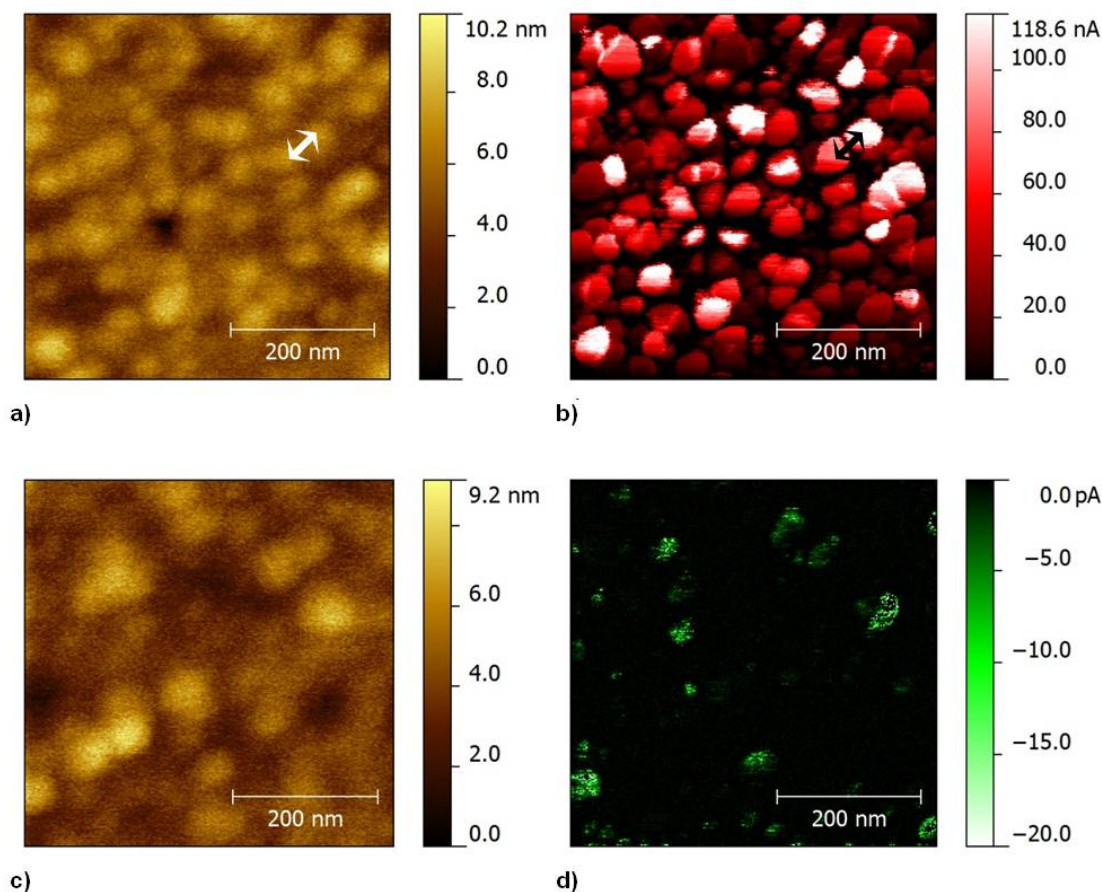


Fig. 3.1 – (a) Cartographies de la topographie par AFM et (b) du courant par CAFM réalisées en appliquant une tension positive de 0,8 V sur une surface de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon J30. (c) Cartographies de la topographie par AFM et (d) du courant par CAFM réalisées en appliquant une tension négative de -4V sur une différente surface de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ du même échantillon. Les doubles flèches dans les images (a-b) indiquent la position des sections transversales présentées sur la figure 3.3.

les images des figures 3.1 (b-d). Ces magnitudes diffèrent grandement par quatre ordres de grandeur en faveur de la polarité positive ayant appliquée une tension cinq fois plus faible. Cette asymétrie est d'autant plus confirmée par la figure 3.2 (a) où la résistance sous la polarité négative est dans le régime des $\text{T}\Omega$ comparativement au régime des $\text{M}\Omega$ et $\text{G}\Omega$ sous la polarité opposée. Le comportement rectificateur sous une polarité négative est signe de la présence d'un contact de Schottky ayant une barrière élevée entre la pointe et l'échantillon. La caractéristique J-V-R de la figure 3.2 (b), obtenue macroscopiquement, présente différents ratios de résistance ainsi qu'une asymétrie moindre et contraire à celle obtenue par le système nanoscopique favorisant ainsi la conduction sous la polarité négative.

Les disparités entre les caractéristiques J-V-R peuvent être expliquées en partie par les différences d'empilements structuraux des échantillons, particulièrement par la couche

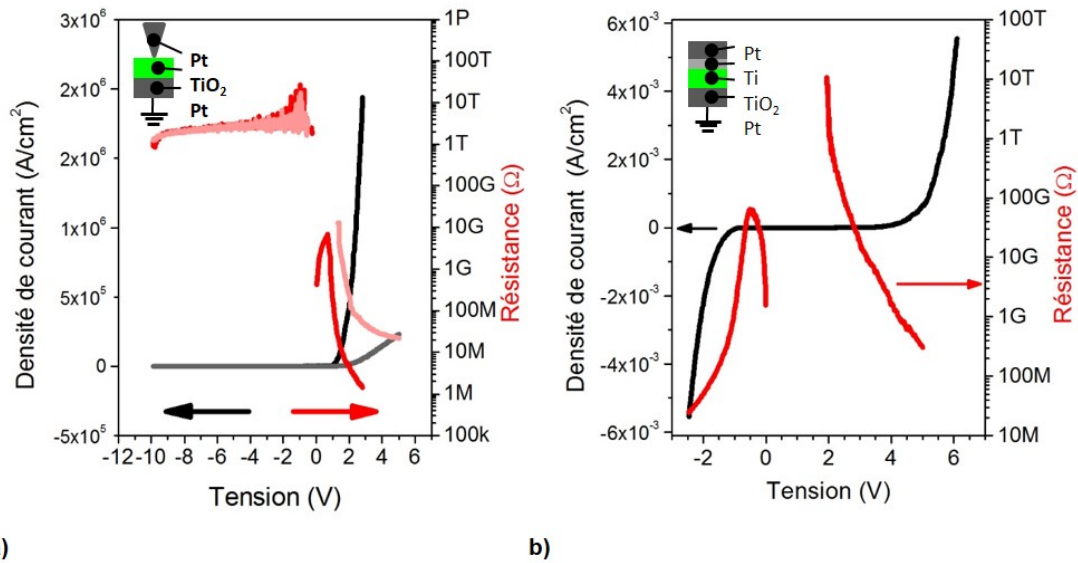


Fig. 3.2 – (a) Courbes J-V-R ponctuelles avec (gris,rose) et sans (noir,rouge) une résistance externe de $10\text{M}\Omega$ sur le dessus d'un des grains présentés sur la figure 3.1. (b) Courbes J-V-R d'une jonction transversale MIM de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ [6].

d'adhésion de 5 nm d'épaisseur de Ti possédant un travail d'extraction considérablement inférieur à celui du Pt. De plus, cette couche empêche l'air ambiant d'accéder à la couche fonctionnelle prévenant une oxydation accrue de celle-ci. Un autre facteur est à considérer, soit les différences géométriques entre les deux types d'électrodes supérieures. Un courant de fuite circulant à travers les imperfections de la couche est plus susceptible d'être mesuré par une large électrode qu'une petite pointe. La qualité du contact nanoscopique est certes suffisante pour mesurer des propriétés de conduction, néanmoins elle est bien inférieure à celle fournie par des électrodes déposées. Toutefois, les propriétés particulières du CAFM, telles que la mobilité de la pointe par rapport à une électrode déposée immobile ainsi que la possibilité d'obtenir une corrélation entre les mesures simultanées de la topographie et du courant imputable à la résolution latérale supérieure du courant comme il est montré respectivement sur les figures 3.3 (a) et (b), sont des arguments suffisamment convaincants pour la valeur ajoutée qu'amène l'utilisation de cette méthode pour l'étude de la commutation résistive au lieu de l'utilisation de contacts macroscopiques. Pour les calculs présentés sur les figures 3.3 (a) et (b), les signaux proviennent d'une section transversale commune des motifs les mieux définis dans les figures 3.1 (a-b). Ces motifs ont été modélisés par une fonction gaussienne. Les résolutions latérales ont été calculées en mesurant l'écart obtenu entre la magnitude à 10 et à 90 % des signaux modélisés.

L'étape logique suivante est de vérifier comment la caractéristique initiale à l'état vierge d'une couche mince de TiO_2 synthétisée différemment, S30U, déviara de celle obtenue pour la couche J30 lorsque étudiée par les deux méthodes de caractérisation. C'est aussi

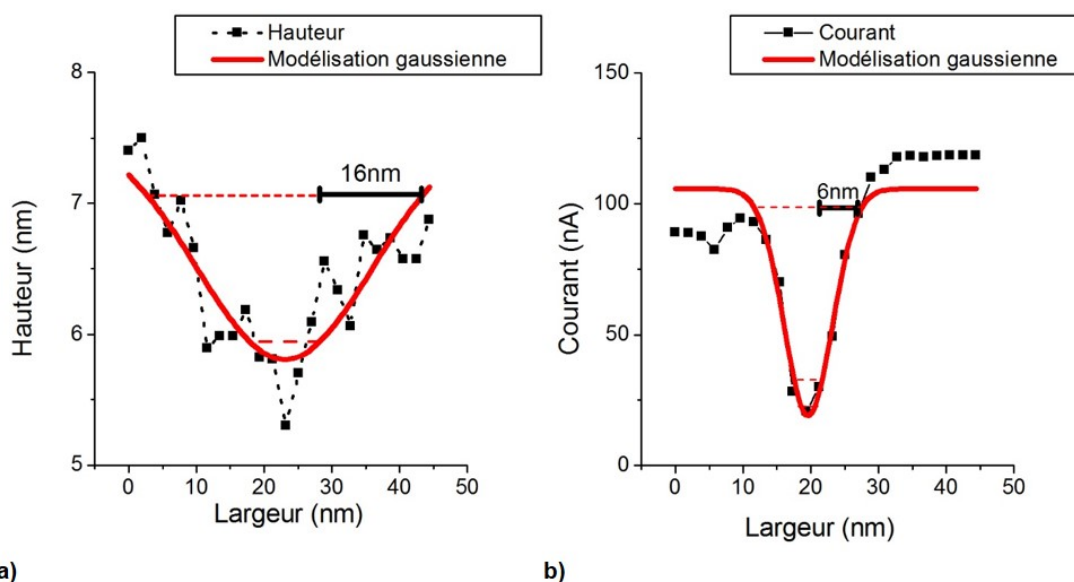


Fig. 3.3 – Modélisation gaussienne des sections transversales, identifiées par des flèches à double sens dans les figures 3.1 (a-b), de (a) la hauteur et (b) du courant à des fins de calculs de résolutions latérales et de comparaison. Les lignes pointillées rouges indiquent la magnitude des signaux à 10 et 90 %.

une opportunité de confirmer les conditions expérimentales contrastantes obtenues par ces méthodes sur un second échantillon.

Les conditions de synthèse et les propriétés générales des échantillons J30 et S30U sont décrites dans les sections 2.1.1. Les caractéristiques initiales de l'échantillon S30U ont été produites une fois de plus par cartographie de courant et par balayage J-V.

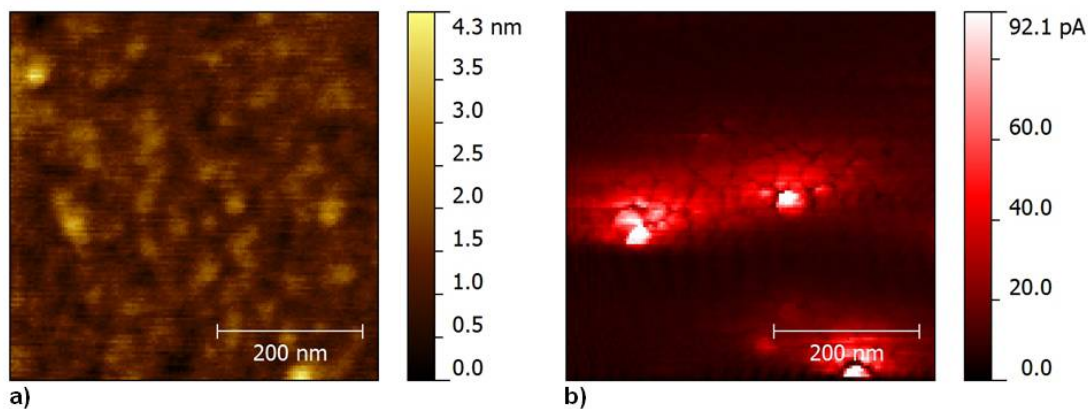


Fig. 3.4 – Cartographies de (a) la topographie par AFM et (b) du courant par CAFM réalisées en appliquant une tension de 6V sur une surface de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon S30U.

L'image topographique de l'échantillon S30U, montrée sur la figure 3.4 (a), présente une topographie granuleuse très mal définie. Néanmoins, elle présente une morphologie polycristalline avec une taille moyenne des cristallites inférieure à 40 nm et une rugosité

de surface quantifiée par une valeur de RMS de 0,4 nm. La cartographie de courant révèle une faible conductivité puisque 6V sont nécessaires pour que l'échantillon S30U affiche des signes de conduction électrique. Comme indiqué dans la figure 3.4 (b), la majorité de la surface de la couche est assez isolante à l'exception de quelques régions actives où le courant y circulant atteint presque la centaine de pA. Aux endroits où le courant est mesurable, il semble provenir des grains. Une décroissance exponentielle du courant peut être perçue latéralement autour des grains dans les deux directions de l'axe rapide de la mesure et dans la direction avant seulement de l'axe lent de la mesure. Il n'a pas été jugé bon de réaliser une cartographie du courant sous une polarité négative puisqu'aucun courant n'a été mesurable dans toute la gamme de tensions négatives offertes par la machine. Cette asymétrie a été d'autant plus étayée par les courbes J-V-R montrées sur la figure 3.5 (a). Cependant, l'asymétrie dans la caractéristique J-V-R de l'échantillon S30U est significativement moins draconienne que l'asymétrie rectifiante obtenue pour l'échantillon J30 puisque les résistances ne diffèrent que d'un ordre de grandeur pour des valeurs comparables de tensions. À titre de comparaison, le dispositif MIM affiche une courbe J-V-R asymétriquement inversée. La courbe J-V-R obtenue avec des électrodes déposées apparaissant sur la figure 3.5 (b) présente l'échantillon S30U comme étant respectivement au moins 12 fois et 5000 fois plus conducteur à 1V et -1V que lorsque mesuré par CAFM.

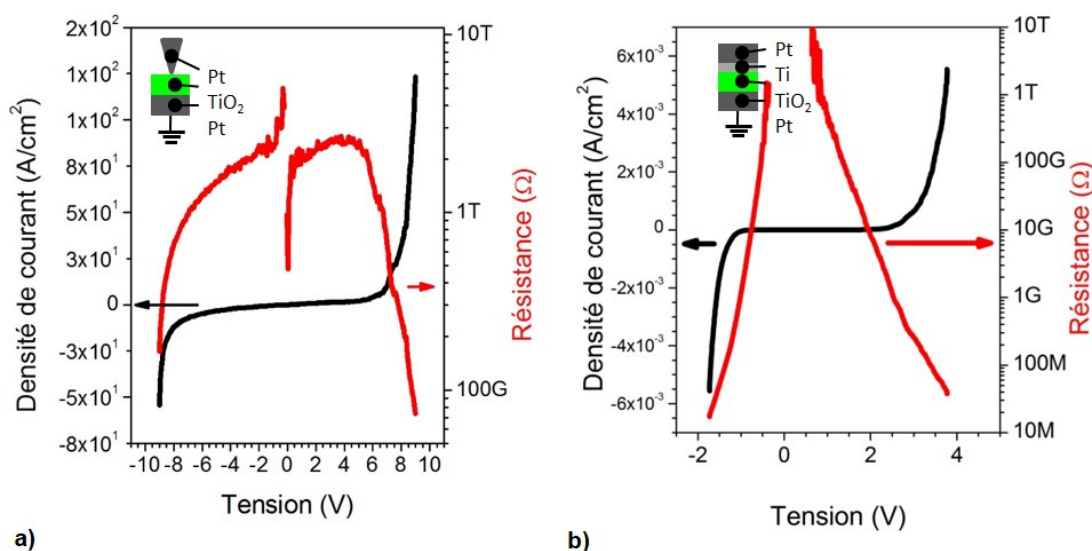


Fig. 3.5 – (a) Courbes J-V-R ponctuelles sans la résistance externe de $10\text{M}\Omega$ sur le dessus d'un des grains présentés sur la figure 3.4. (b) Courbes J-V-R d'une jonction transversale MIM de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ [6].

Les observations recueillies sur deux couches minces de TiO_2 communes aux deux méthodes de caractérisation renforcent les constatations sur le rôle joué par les différentes géométries et compositions des électrodes collectrices supérieures (pointe de Pt et électrode

déposée de Pt/Ti) dans les disparités mesurées sur les courbes J-V-R. Pour ce qui est des différences majeures de conductivité entre les échantillons étudiés, cela est probablement dû à des quantités inégales de défauts (lacunes d'oxygène) introduits par les différentes méthodes de synthèse. L'échantillon J30 est celui qui contient le plus de défauts.

Les joints de grains sont sujets à une présence élevée de défauts. Par conséquent, ils devraient posséder une conduction électrique supérieure à celle des cristallites de TiO_2 . Les cartographies initiales des deux échantillons présentées dans les figures 3.1 (b) et 3.4 (b) n'ont pas relevé ce type de conduction. Une des explications possibles pourrait être que l'accès de la pointe de CAFM aux joints de grains est limité par la topographie de la couche mince comme il est montré dans la figure 3.7 (a).

Afin de vérifier cette hypothèse, l'échantillon S30U a été soumis à un traitement de polissage mécano-chimique (CMP) dans le but d'éliminer l'obstruction sur la pointe pour qu'elle puisse mesurer un courant provenant des joints de grains. La procédure de polissage a été effectuée pendant 15 secondes avec une machine Alpsitec, un pad de polissage IC1000 et une pâte de polissage comprenant de la silice à 50 nm et de l'isopropanol dans un ratio 1:1. On utilisera dorénavant l'appellation S30P lorsque l'on discutera de l'échantillon poli. Une cartographie initiale a été réalisée sur l'échantillon fraîchement poli. Cette expérience n'a pu être faite sur l'échantillon J30 puisque le polissage a délaminé l'électrode inférieure du substrat.

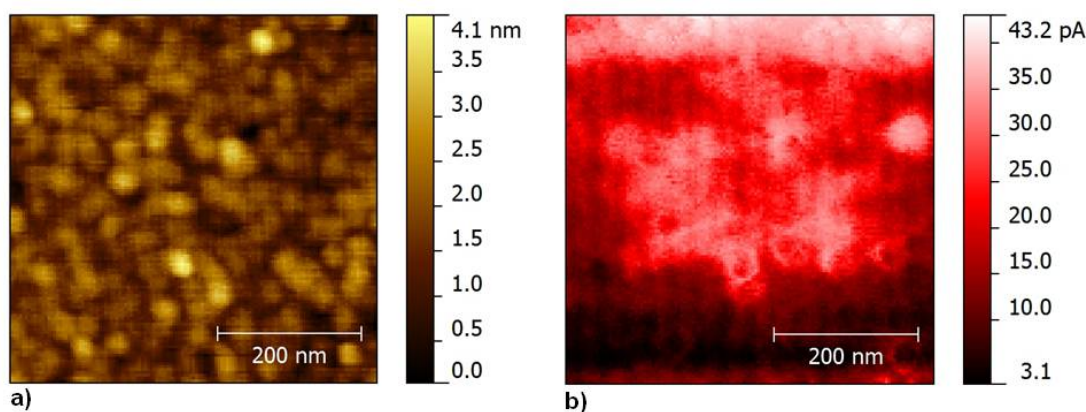


Fig. 3.6 – Cartographies (a) de la topographie par AFM et (b) du courant par CAFM réalisées en appliquant une tension positive de 6V sur une surface de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon S30P.

La figure 3.6 (a) est une image topographique de l'échantillon S30P où les grains apparaissent mieux résolus. Une rugosité RMS de 0,6 nm a été évaluée ce qui est légèrement supérieur à celle obtenue pour la couche non polie. La cartographie du courant de l'échantillon S30P présente plus ou moins la même faible conductivité que celle de l'échantillon S30U. Toutefois, leurs images de courant se différencient puisque l'on retrouve plusieurs

régions circulaires claires entourant des grains plus isolants dans celle de l'échantillon S30U. L'image de courant dans la figure 3.6 (b) indique une conduction plus favorable en faveur des joints de grains sur celle des grains, ce qui est contraire à ce qui a été présenté plus tôt dans cette section. Les résultats obtenus sur l'échantillon poli ne présente pas de contradiction, mais illustrent bien une limite de la technique du CAFM. On pourrait soutenir que l'effet observé est produit par l'augmentation de la surface de contact due à la topographie environnante, mais la section 3.2 viendra invalider cette thèse. La figure 3.7 (b) illustre l'impact du polissage sur le contraste de courant et l'augmentation inattendue de la rugosité.

Bien que l'on ne puisse garantir que la conduction du courant dans l'échantillon J30 provienne essentiellement des grains, il est très concluant que les canaux dominants de conduction des échantillons S30U(P) à l'état vierge résident dans les joints de grains. Même si les caractéristiques initiales des états vierges des échantillons J30 et S30U(P) diffèrent beaucoup par rapport à l'asymétrie de leurs courbes J-V-R et à l'ordre de grandeur de leur résistance intrinsèque, leurs réponses face à une courte tension est bien similaire. La prochaine section (3.2) étudiera un effet commun aux deux échantillons lorsqu'ils sont soumis à de courtes tensions.

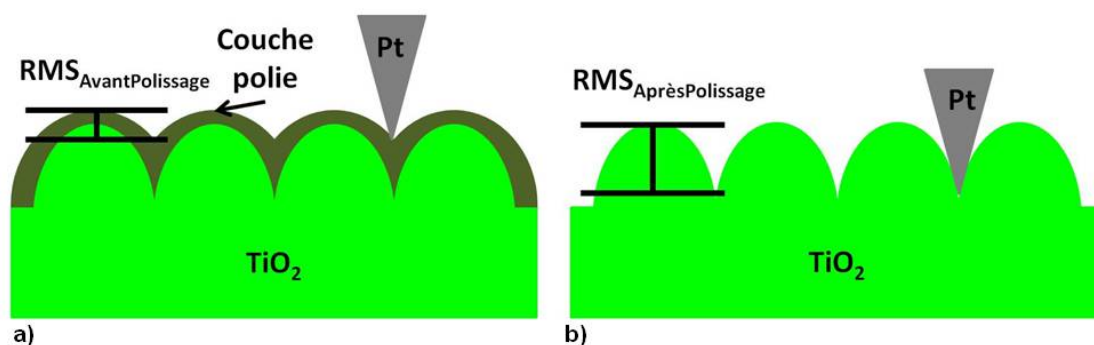


Fig. 3.7 – Schémas expliquant l'augmentation de la rugosité RMS et l'amélioration de l'accès de la pointe aux joints de grains entre (a) l'échantillon pré poli, S30U, et (b) l'échantillon poli, S30P.

3.2 Influence d'une brève tension appliquée sur l'état vierge

Selon la documentation sur la commutation résistive observée dans les couches minces de NiO [132][133] et WO_2 [134], il a été signalé qu'il est suffisant d'appliquer une brève tension avec une pointe de CAFM pour déclencher un effet de commutation résistive bipolaire. L'hypothèse qui est avancée est que la même procédure, cette fois appliquée sur des couches minces de TiO_2 , pourrait produire des résultats similaires. Cette section étudie comment une tension appliquée affecte la résistivité de l'état vierge.

La méthode utilisée tout au long de cette section pour observer l'impact d'une tension sur la résistivité à l'état vierge est de soumettre une petite portion d'un échantillon à une certaine tension et de comparer les changements de résistivité entre l'état vierge et l'état généré. La résistivité de l'état généré est évaluée et comparée en effectuant un balayage par CAFM sur une surface plus grande que la région affectée tout en utilisant une tension assez faible pour ne pas causer de modification supplémentaire de la résistance. À partir de maintenant, ces actions seront connues respectivement sous le nom d'écriture (avec une tension d'écriture) et de lecture (avec une tension de lecture). L'expérience qui suit, dont les résultats sont présentés sur la figure 3.8, fait cependant exception à cette règle, puisque la tension de lecture est aussi utilisée comme tension d'écriture. Cela est fait afin de mesurer une réponse progressive de la résistivité locale en fonction du temps d'écriture lors de balayages successifs sur l'échantillon S30P.

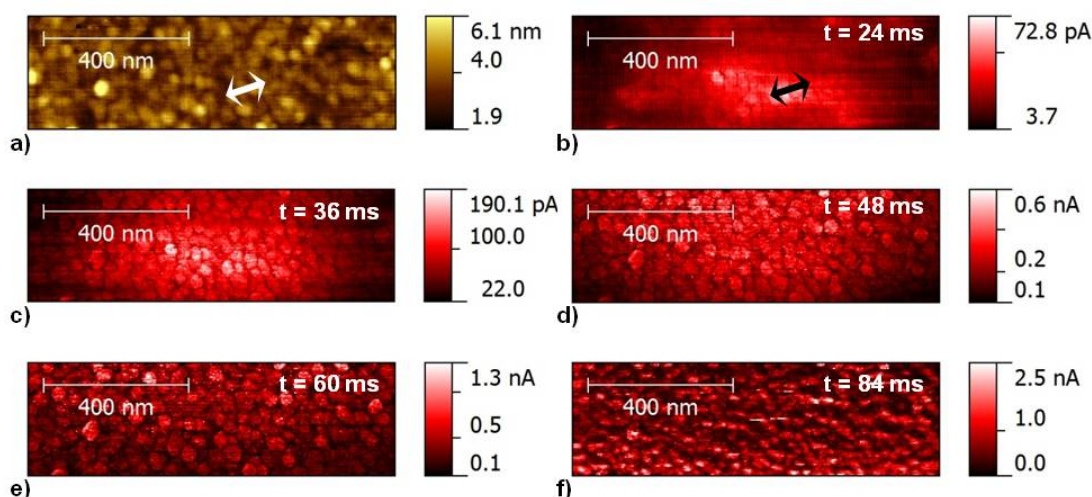


Fig. 3.8 – Cartographies rognées (a) de la topographie par AFM et (b-f) du courant par CAFM réalisées avec une tension de lecture/écriture de 7V sur une surface de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon S30P. Les cartographies du courant représentent le courant mesuré après avoir appliqué une tension sur un point de balayage durant (b) 24 ms, (c) 36 ms, (d) 48 ms, (e) 60 ms et (f) 84 ms. Les sections transversales en (a) et (b) indiquent la position de 3 grains et 2 joints de grains utilisés dans la figure 3.9.

La figure 3.8 (a) présente la morphologie de l'échantillon poli, S30P, utilisé pour cette expérience. Seule une fraction tronquée verticalement de la région affectée par la tension d'écriture y est présentée. Les figures 3.8 (b-f) illustrent la dégradation continue de la résistivité suite à différents temps d'application d'une tension. Les temps ont été estimés en considérant qu'une ligne de 256 points de mesure a été balayée avec une fréquence de 1 Hz avec une pointe ayant un diamètre d'action du champ appliqué de 12 nm, ce qui fait que la pointe passe sur un point de mesure 3 fois pour une durée totale de 12 ms. La dégradation semble débiter à partir du centre tout en se propageant vers les côtés de la surface balayée et augmenter avec le nombre de passages. L'hétérogénéité dans la dégrada-

tion est signe que le diamètre d'action est en fait plus grand que celui estimé. Toutefois, les temps sont seulement à titre indicatif et le ratio entre ceux-ci demeure valide au cas où l'on utiliserait un diamètre d'action différent. Un balayage plus large (non présenté) a mesuré une décroissance exponentielle latérale de la dégradation sur une distance de 250 nm de chaque côté de la région affectée par un potentiel. Après 72 ms, la dégradation a généré de l'instabilité dans la mesure, provoquant une répulsion de la pointe et, par conséquent, un contraste de couleur illustrant des grains plus petits. Des passages supplémentaires (non présentés) s'avèrent trop instables pour fournir de bonnes cartographies de courant.

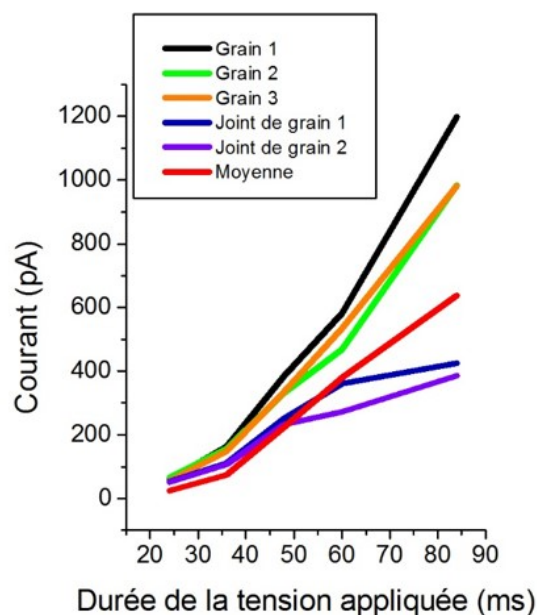


Fig. 3.9 – Graphique du courant mesuré sur la section transversale identifiée dans la figure 3.8 (b) en fonction de la durée d'application de la tension d'écriture.

La figure 3.9 compare la dégradation de la résistance de la surface totale avec la dégradation locale de grains et joints de grains sélectionnés. La dégradation est évaluée en comparant le courant moyen obtenu sur la surface totale des balayages présentés dans les figures 3.8 (b-f) au courant indiqué sur les sections transversales. Le courant moyen est plus faible que le courant des régions sélectionnées après les temps les plus courts puisque la dégradation n'est pas uniforme. Cette figure montre que les trajets de conduction préférentiels de l'état vierge passent des joints de grains vers les grains. Cela est aussi très visible dans les cartographies et invalide tout argument en faveur d'une mesure de la conduction attribuable à des artefacts de topographie dans la figure 3.6 (b). Plus le temps d'écriture augmente il semble, d'une part, que la dégradation de la résistance s'intensifie dans les grains et d'autre part, qu'elle s'affaiblit dans les joints de grains.

Dans le même ordre d'idées, il est supposé qu'une dégradation similaire pourrait être

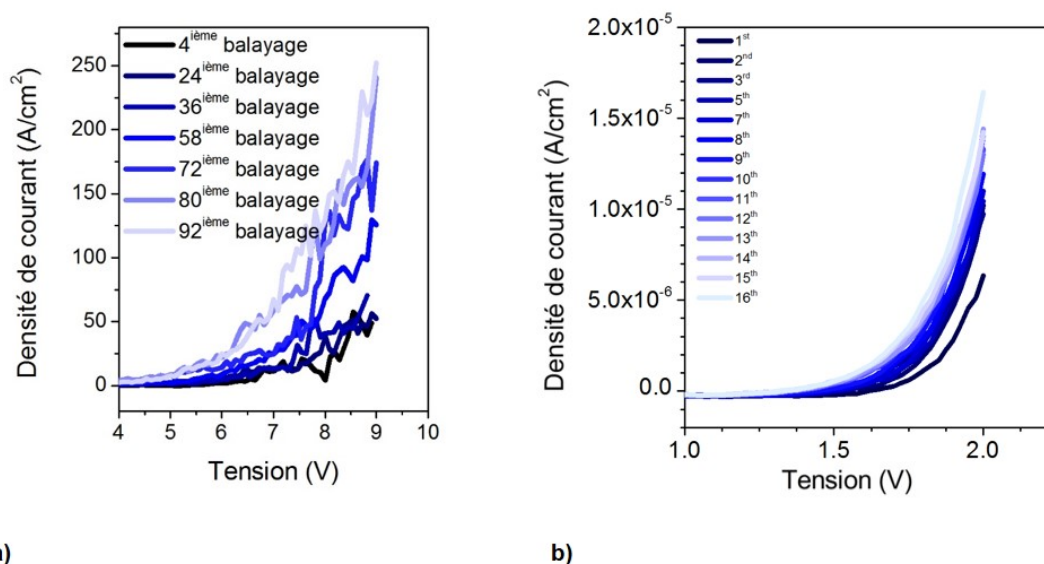


Fig. 3.10 – (a) Courbes sélectionnées dans une série de 100 courbes J-V consécutives réalisées sur le dessus d'un grain de l'échantillon S7 avec une pointe de CAFM. (b) Seize courbes J-V consécutives d'une jonction transversale MIM de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ [6]

observée localement lorsque l'on soumet une couche mince de TiO_2 à une série de courbes J-V locales. Pour observer cet effet, une série de 100 courbes J-V successives (50 de 0 à 9V et 50 de 9 à 0V) a été effectuée sur le dessus d'un grain de l'échantillon S7. Les courbes ont été réalisées avec 128 points de mesures d'une durée de 20 ms chacune.

La figure 3.10 (a) dévoile les résultats de l'expérience. Il y est montré que la densité de courant augmente en fonction du nombre de balayages. Ultimement, la densité de courant circule 5 fois plus facilement à 9V qu'initialement. Une augmentation comparable de la conductivité est observée dans les jonctions transversales MIM lorsque de faibles tensions positives y sont balayées consécutivement. Cette dernière observation est illustrée dans la figure 3.10 (b).

Cette expérience illustre la nature graduelle de ce phénomène comparativement à l'effet de commutation résistive conventionnelle où un excès de la tension seuil occasionne un changement soudain et draconien de la résistance. De plus, elle montre que cet effet demeure plutôt faible même dans des couches minces.

Jusqu'à maintenant, il est évident que la durée d'application de la tension a un impact significatif sur la magnitude de la résistance locale. Ce qui n'est pas clair c'est comment l'amplitude et particulièrement la polarité de cette tension influencent la résistance mesurée lors d'une lecture subséquente. Si l'effet dépend de l'orientation du champ appliqué, c'est certainement une hypothèse logique de penser qu'une polarité inverse pourrait occa-

sionner un impact opposé à ce qui a été mesuré précédemment. Cela signifierait donc une augmentation locale de la résistance du film.

L'expérience suivante a pour but de vérifier l'hypothèse précédente. Pour ce qui est de l'impact causé par une variation de l'amplitude de la tension appliquée sur la résistance locale, cela est traité dans la section 3.5 conjointement avec l'impact d'une compression mécanique. Lors de cette expérience, deux régions carrées emboîtées ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$ et $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de l'échantillon J30 ont été soumises à une tension d'écriture de 7V et -7V afin de générer un patron résistif. Ce patron a ensuite été mesuré sur une région de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ avec une tension positive de lecture de 1V.

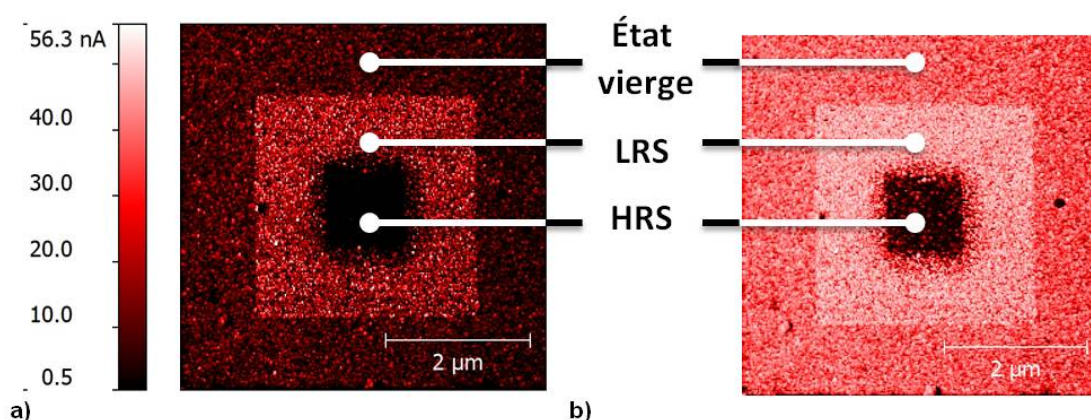


Fig. 3.11 – (a) Cartographie du courant par CAFM et (b) sa transformation logarithmique (sans échelle de couleur) mesurée avec une tension de lecture de 1V. Le LRS a été écrit avec 7V et le HRS avec -7V.

Le résultat de cette expérience est présenté dans la figure 3.11 (a) sous forme de cartographie de courant et dans la figure 3.11 (b) dans sa version logarithmique. Ces figures confirment que la résistance de l'échantillon J30 est aussi sujet à des modifications sous une tension appliquée et qu'un potentiel négatif augmente en effet la résistance de l'état vierge localement. En fait, la cartographie du courant dévoile trois différents états résistifs, l'état vierge, l'état de basse résistance (LRS) causé par une tension de 7V et l'état de haute résistance occasionné par une tension de 7V sous la polarité inverse. Les états conçus par une tension appliquée peuvent dorénavant être identifiés comme étant des LRS ou HRS lorsque comparés à l'état vierge. Cependant, il est important de se rappeler que ces états n'ont rien à voir avec les LRS et HRS mesurés dans la commutation conventionnelle puisqu'ils ne tirent pas leur origine du même phénomène. Le ratio des résistances d'une région à l'autre est $R_{LRS} : R_{Pristine} : R_{HRS} = 0.37 : 1 : 24.21$. Contrairement aux LRS générés sur l'échantillon S30P, le LRS de l'échantillon J30 est nettement mieux délimité. D'autre part, le HRS semble déborder quelque peu de la région de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ où il devait être localisé. Le logarithme de la cartographie du courant (figure 3.11 (b)) accentue ce dernier détail et

confirme aussi que la conduction attribuable aux grains demeure mesurable dans le HRS.

Une augmentation de la conductivité de l'état vierge par l'application d'une tension avec une pointe de CAFM a déjà été observée précédemment dans les couches minces de TiO_2 par Yang *et al.* [135]. Des ratios de résistances comparables entre l'état vierge et le LRS ont été mesurés. Cependant, la création d'un HRS en appliquant une tension inverse et la mesure d'un ratio de résistance entre le HRS et l'état vierge sont des nouveautés. Peu importe la nature exacte du phénomène en présence, il s'inscrit dans la catégorie des phénomènes de commutation résistive bipolaire puisqu'une des polarités permet une initialisation (*SET*) et l'autre une réinitialisation (*RESET*).

La réversibilité de ce phénomène reste à démontrer. Jusqu'à maintenant, seule la commutation du LRS vers le HRS l'a été. Une commutation du HRS vers le LRS doit être observée pour que la réversibilité soit vérifiée.

Pour cette prochaine expérience, la figure 3.12 (c) présente une légende affichant les régions où les différents états résistifs sont anticipés. Le patron résistif a été généré en appliquant respectivement une tension de 5V, -10V et 5V sur trois régions carrées de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ se chevauchant sur leur coin inférieur droit. L'unique but d'utiliser des régions imbriquées est de vérifier la propriété de réversibilité. La tension de lecture utilisée pour les cartographies de courant est de 1V.

La cartographie de courant présentée dans la figure 3.12 (a) révèle la présence du patron résistif attendu, soit trois régions carrées imbriquées l'une dans l'autre, dont deux claires et une foncée, correspondant aux LRS 1 et 2 et au HRS. Une réversibilité de commutation est observée dans les régions entremêlées. Les barres noires de l'histogramme dans la figure 3.12 (d) fournissent les différents ratios de résistance entre les états résistifs et l'état vierge obtenus dans la figure 3.12 (a). Cet histogramme montre qu'il n'y a pas de différences significatives entre une commutation passant de l'état vierge vers le HRS (rectangle bleu) et du LRS vers le HRS (rectangle violet foncé) puisque les ratios de ces régions sont presque équivalents. Au contraire, on ne peut faire le même constat pour les transitions vers le LRS (rectangle rouge et violet clair). Les états résistifs générés à partir du HRS vers le LRS ont une résistance trois fois plus élevée que ceux générés à partir de l'état vierge vers les LRS 1 et 2.

Les résultats précédents s'expliquent par trois facteurs. Premièrement, il est possible d'un point de vue statistique que la pointe n'entre pas en contact exactement avec les mêmes points lors de balayages d'écriture se superposant puisque l'échantillon dérive de quelques nanomètres par minute. Deuxièmement, l'asymétrie de conduction, présentée dans

la figure 3.2 (a), peut influencer la magnitude de la tension uniquement appliquée sur la couche mince. Troisièmement, l'historique locale de l'échantillon peut influencer la tension nécessaire pour atteindre l'état résistif désiré.

Si l'historique des tensions employées est un facteur important à considérer pour passer d'un état donné vers un état désiré, il est certainement aussi important de savoir à quel point ces états résistifs sont permanents. Cette information a été obtenue en comparant les ratios de résistances mesurées 5 minutes (figure 3.12 (a)) et 16 heures (figure 3.12 (b)) après l'écriture des états. La figure 3.12 (d) illustre l'évolution temporelle de la résistance de chacun des états résistifs. Les ratios présentés à chacun des temps sont normalisés par rapport à celui de l'état vierge pour compenser les différences de qualités de contact entre chaque mesure. L'histogramme révèle que la conductivité du LRS retourne au niveau de conductivité de l'état vierge. Il est difficile de tirer une conclusion ferme à propos de l'évolution temporelle du HRS. Cependant, il semble que sa conductivité demeure stable en fonction du temps.

La présence d'au moins un troisième point temporel aurait été utile afin de permettre une analyse quantitative du comportement temporel et de la durée de vie de ces états. Malheureusement, la position exacte du patron résistif a été perdue suite à la deuxième mesure.

La figure 3.13 (a) est la topographie de l'endroit où le patron résistif précédent a été programmé et la figure 3.13 (b) correspond aux forces de friction locales mesurées. Même si la topographie ne montre aucun signe de changements morphologiques, il semble que l'écriture des LRS a modifié les forces de friction à ces endroits sous-entendant ainsi que le changement de résistance pourrait être couplé à un changement structurel.

Pour vérifier l'hypothèse émise, une étude par spectroscopie Raman confocale a été effectuée sur les états résistifs individuels. La largeur des états écrits est significativement plus importante que le diamètre du faisceau laser utilisé. Les spectres Raman des LRS, HRS et de l'état vierge sont présentés dans la figure 3.13 (c). Les différences entre ces spectres sont mineures et sont attribuables aux erreurs dans les opérations de mise à niveau de la ligne de base. Les disparités dans l'amplitude des pics entre les spectres des trois états sont contenues à l'intérieur d'une marge de 2%.

Il est possible de conclure qu'aucun changement structurel ne joue de rôle dans la modification de la résistance lors de cet effet. Une modification structurelle sur 2% du volume ou encore sur une fine couche de 1 nm d'épaisseur aurait été perceptible. L'absence de toute empreinte spectrale sous-entendant une modification de la structure cristalline n'implique

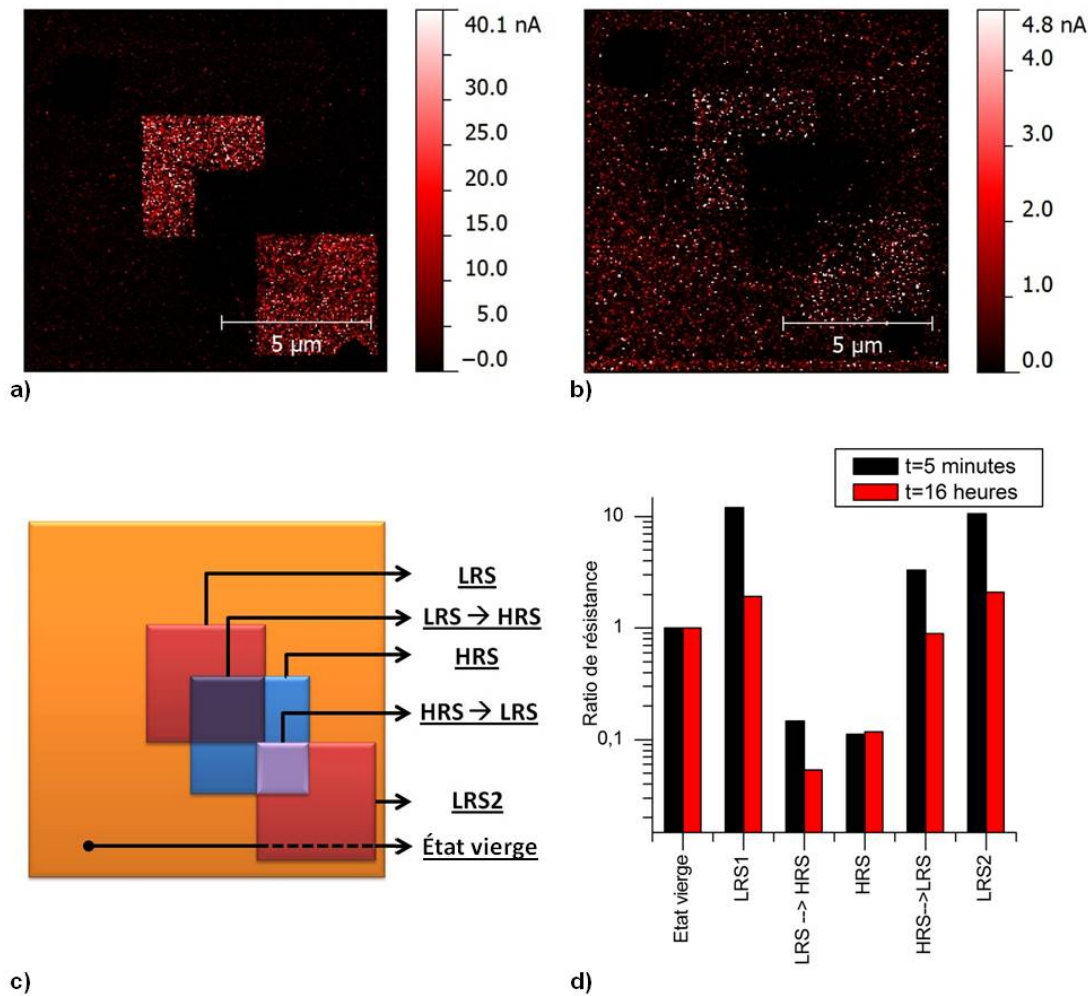


Fig. 3.12 – Cartographies du courant par CAFM mesuré avec une tension de lecture de 1V (a) 5 min et (b) 16 heures après la création des LRS et HRS. (c) Légende explicitant la position des états résistifs dont les ratios, vierge/(LRS ou HRS), sont comparés au moyen d'un histogramme semi logarithmique en (d).

pas qu'il n'y a pas de processus internes activés par un champ électrique externe étant capable de modifier la conduction locale ou la composition locale de l'interface. En fait, une tension appliquée à la pointe est très certainement en mesure de produire des réactions de réduction à l'anode générant des défauts chargés comme des lacunes d'oxygènes capables de modifier la nature du contact ou de simplement fournir un surplus d'électrons à la bande de conduction.

Dans tous les cas, une étude de la dépendance en température du courant pourrait aider à déterminer si les états résistifs générés par une tension appliquée sont de nature métallique ou semiconductrice.

Les figures 3.14 (a-f) montrent une série de cartographies du courant réalisées à diffé-

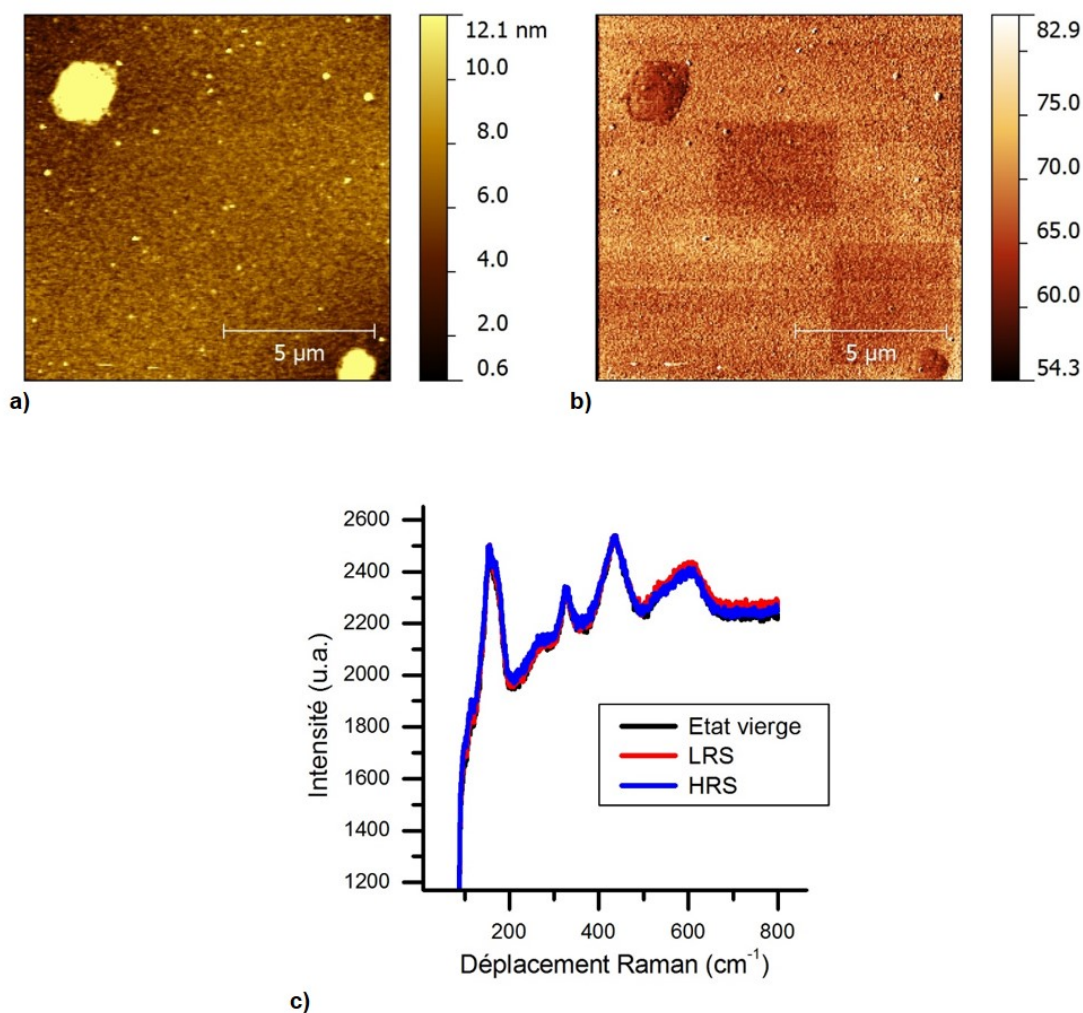


Fig. 3.13 – Cartographies (a) de la topographie par AFM et (b) des forces de friction obtenues en même temps que le contenu de la figure 3.12 (a). Les gros éléments dans le coin supérieur gauche et le coin inférieur droit sont des particules de poussières. (c) Spectres Raman mesurés sur les LRS, HRS et l'état vierge.

rentes températures avec une tension de lecture de 1V sur le même patron résistif utilisé dans la figure 3.11. Les balayages (a-d) ont été mesurés lors d'une rampe ascendante de la température tandis que les balayages (e-f) ont été obtenus pendant le refroidissement de la température. Toutes les mesures ont été effectuées à température constante ce qui a été assuré par un régulateur de température PTC100. Les cartographies de courant obtenues à de hautes températures telles que $T=358\text{K}$ et $T=383\text{K}$ étaient très instables. Les instabilités ont été provoquées, premièrement, par une circulation de l'air ambiant causée par un gradient de température autour de l'élément chauffant et, deuxièmement, par l'évaporation de la couche d'adsorbat, tous deux nuisant à la qualité du contact entre la pointe et l'échantillon.

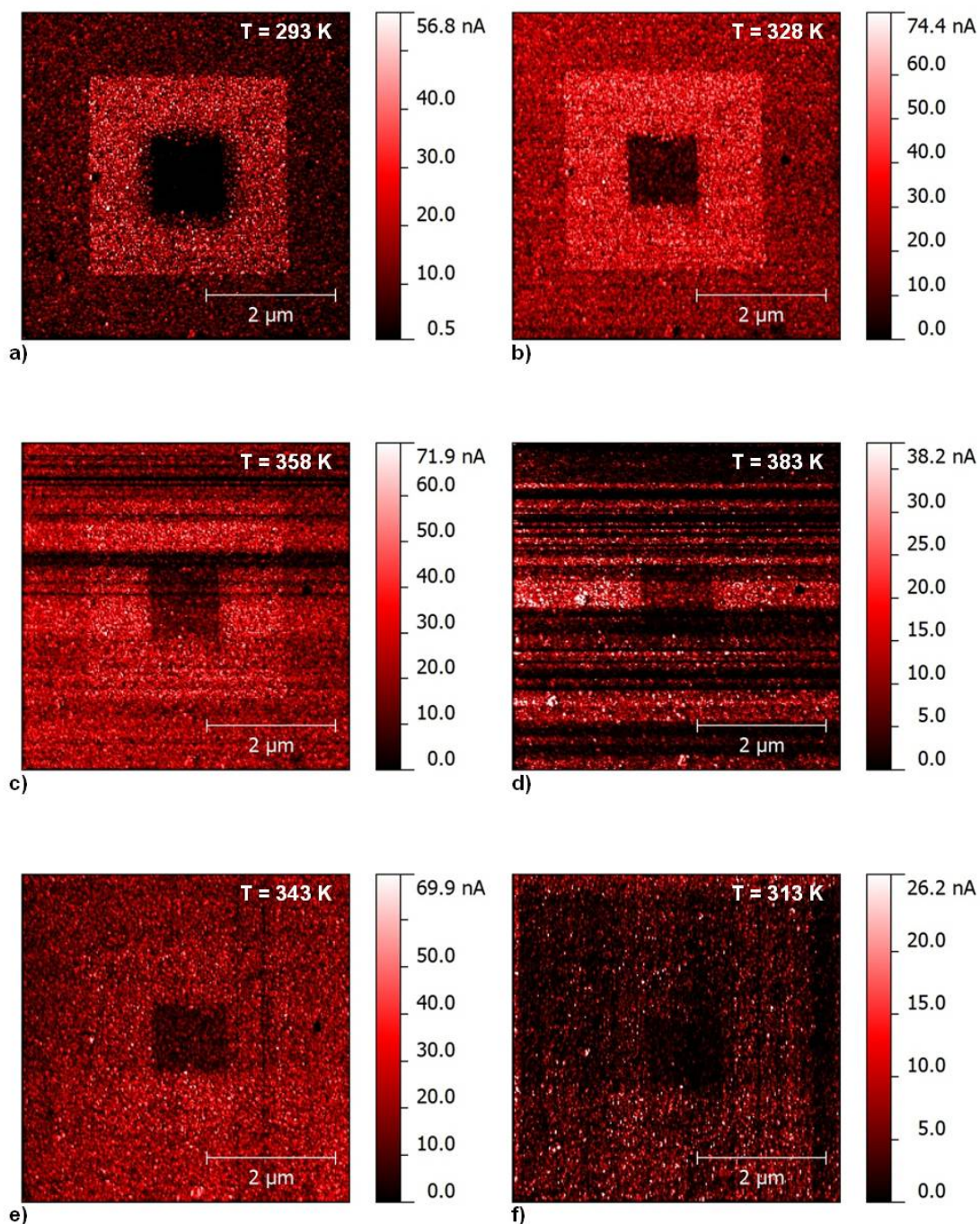


Fig. 3.14 – Série de cartographies du courant mesuré avec une tension de lecture de 1V à plusieurs températures: (a) 293 K, (b) 328 K, (c) 358 K, (d) 383 K, (e) 343 K et (f) 313 K.

Tous les états résistifs ont présenté une conductivité améliorée en fonction d'une hausse de la température, dont le HRS qui a démontré l'accroissement le plus élevé. Cela est confirmé par le graphique d'Arrhenius construit avec les valeurs du courant moyen de chaque état résistif. Le courant moyen a été calculé à partir des régions où la qualité de

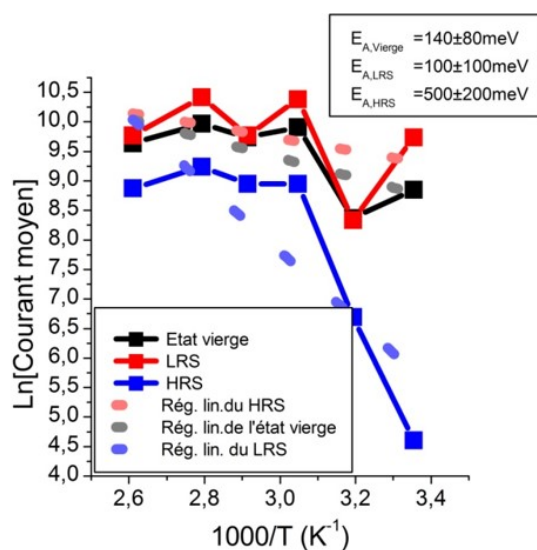


Fig. 3.15 – Graphique d'Arrhenius réalisé en moyennant le courant des différents états résistifs présentés sur les figures 3.14 (a-f).

contact semblait la meilleure. Les barres d'erreurs ont été omises sur ce graphique pour des raisons d'esthétique puisque celles-ci sont plus larges que la plage de valeur représentée sur le graphique. L'erreur sur le courant moyen choisie est la valeur RMS du courant sur ces mêmes régions. L'importante magnitude des barres d'erreurs provient du fait que la moyenne comprend des forts courants provenant des grains et des faibles courants provenant des joints de grains. Un calcul plus précis aurait été de ne prendre en compte que la contribution venant des grains, mais cela aurait été plus difficile à réaliser d'un point de vue technique. Dans ce scénario plus précis, il est facile d'imaginer que l'erreur chuterait dramatiquement à cause de l'uniformité de la conduction par les grains et que tous les courants moyens seraient augmentés de façon équivalente si l'on assume une densité de joints de grains uniforme. L'erreur principale à considérer lorsque l'on essaie d'extraire des quantités physiques d'une série en température avec le CAFM est la variabilité de la qualité de contact entre chaque mesure puisque la pointe doit être rétractée entre chaque mesure pour éviter des dommages occasionnés par une expansion ou une dérive thermique de l'échantillon.

Même si de larges barres d'erreurs accompagnent les données présentées dans le graphique d'Arrhenius (figure 3.15), la tendance à la hausse du courant moyen en fonction de la température est indéniable. Les états résistifs sont donc de nature semiconductrice. Une évaluation très approximative de l'ordre de grandeur de l'énergie requise pour activer les mécanismes de conduction responsables de la conduction électrique retrouvée dans ces états a été effectuée. Ces valeurs sont présentées dans la figure 3.15 et l'erreur sur la régression linéaire est principalement causée par la variabilité de contact décrite précédemment.

Il s'avère que le HRS doit surmonter une barrière d'énergie significativement plus élevée que celle présente dans les deux autres états.

Une observation intéressante peut être faite par rapport aux balayages effectués lors du refroidissement. Il semble que des parties du patron résistif, principalement l'état vierge et le LRS, convergent vers un seul état. L'évanescence du LRS lors de mesures par CAFM en fonction de la température est contradictoire avec ce qui a été observé dans la littérature[23]. Néanmoins, il est important de mentionner que des différences significatives existent entre les deux expériences comme la synthèse des échantillons, la préparation des échantillons par traitement thermique, la préparation du LRS avec une tension négative ainsi que la tension de lecture utilisée (soit 25mV dans la littérature). De possibles explications pour cette évanescence pourraient être que la combinaison d'excitations thermiques et électriques ont causé une relaxation du LRS vers l'état vierge, ou encore, que la tension de lecture était trop élevée et aurait transformé l'état vierge en un LRS.

En combinant les asymétries mesurées dans les figures 3.2 (a) et 3.5 (a) avec les connaissances nouvellement acquises que les LRS, les HRS et l'état vierge sont semiconducteurs et que les lacunes d'oxygènes agissent comme des donneurs de type-n, il devient évident que le contact de Schottky entre le Pt ayant un grand travail d'extraction et les états résistifs est le mécanisme dominant limitant la conduction. Pour étudier les interfaces entre la pointe et les différents états résistifs, une avenue serait d'utiliser l'effet photovoltaïque généré par le champ électrique formé à ces interfaces.

L'effet exploité est décrit dans la section 1.4. Pour cette étude, un laser ayant une longueur d'onde de 632 nm a irradié avec une puissance de 10 mW et une largeur de faisceau focalisé de 2 μm les alentours de l'interface pointe-échantillon déplaçant ainsi des électrons contenus dans le métal au-dessus de la barrière de Schottky vers le matériau semiconducteur. Le mécanisme précédent est le seul permis puisque l'énergie du laser est assurément inférieure à la largeur de la bande interdite du TiO_2 , mais fort probablement supérieure à l'énergie de la barrière de Schottky.

La figure 3.16 (a) contient le patron de courant obtenu avec une tension de lecture de 0,8V dont les états résistifs seront étudiés sous illumination. Le LRS a été généré avec 5V et le HRS avec -7V.

Les ratios de résistances mesurés sans illumination dans la figure 3.16 (a) sont $R_{LRS} : R_{Vierge} : R_{HRS} = 0,54 : 1 : 75,25$. La figure 3.16 (b) présente la cartographie du courant de court-circuit mesurée sur le patron résistif. Les données ont été traitées avec un filtre de lissage effectuant une moyenne sur 10 points de mesures environnant afin de faire ressortir

le contraste résistif se cachant dans le bruit des données. Le courant de court-circuit pour chaque région est négatif. Le ratio de résistances mesuré sous illumination est $R_{LRS} : R_{Vierge} : R_{HRS} = 0,85 : 1 : 1,16$, lequel est beaucoup moins dispersé que celui mesuré sans illumination. La caractéristique J-V sous illumination (figure 3.16 (c)) mesurée sur l'état vierge de l'échantillon J30 confirme l'activité photovoltaïque survenant à la jonction métal-semiconducteur. La faible tension à circuit ouvert et l'augmentation radicale du courant aux alentours de cette tension sont typiques d'un effet photovoltaïque dans une diode Schottky.

La convergence des ratios de résistance, sous une illumination, qui exclue toute contribution venant de la barrière, puisqu'elle est surmontée avec l'aide de l'énergie lumineuse, fournit un exemple supplémentaire que le mécanisme altérant la conduction est relié à cette même barrière. Les divergences de ces ratios subsistant peuvent être expliquées soit par une divergence entre la hauteur de barrière pour chaque état, allouant ainsi une densité différente d'électrons au-dessus de celle-ci, ou par des divergences entre les différentes constantes de diffusion locale gouvernant le courant de diffusion de chaque état résistif.

L'application une tension brève sur l'état vierge a effectivement engendrée une forme de commutation résistive. Cependant, elle n'a pas déclenché l'effet conventionnel ou un électroformage complet. La section suivante (section 3.3) décrit les méthodes utilisées pour provoquer l'étape d'électroformage avec une pointe d'AFM et d'autres méthodes alternatives de contact.

3.3 Électroformage

Le processus d'électroformage est l'étape de transformation d'un matériau qui sépare l'état vierge isolant des états pouvant commuter résistivement. Selon les matériaux de composition des électrodes, ce processus peut ne pas être obligatoire[136, 137]. Toutefois, dans une structure $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$, l'électroformage est indispensable et affecte les propriétés futures de commutation. Comme il est mentionné à la section 1.2, les deux principales classes de méthodes pour effectuer cette transformation résistive sont celles contrôlées par une tension et par un courant. Ces processus consistent généralement en un balayage de courant ou de tension sur une période de temps donné tout en monitorant respectivement la tension ou le courant. Cependant, l'application d'une tension constante sur une longue période de temps est la manière la plus simple d'effectuer l'électroformage. Cette dernière a déjà été étudiée sous différentes tensions appliquées et limites de courant dans des structures symétriques MIM de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ [82].

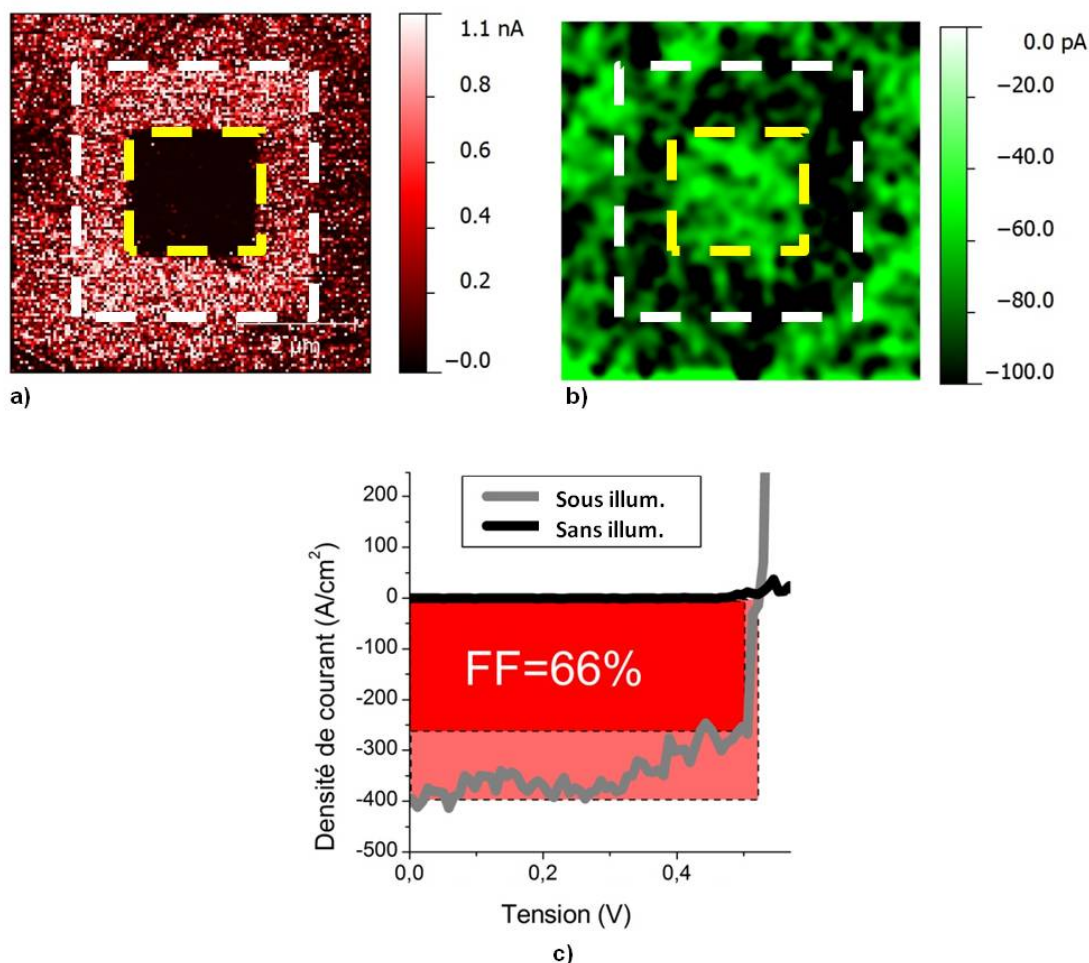


Fig. 3.16 – (a) Cartographie du courant par CAFM du patron résistif (état vierge à l’extérieur des lignes pointillées blanches, LRS entre les lignes blanches et jaunes et HRS à l’intérieur des lignes jaunes) analysé sous illumination par laser ayant une longueur d’onde de 632 nm. (b) Cartographie du courant de court-circuit sur le patron résistif et (c) caractéristique J-V sous-illumination de l’état vierge réalisé sous les conditions d’illumination mentionnées précédemment.

Idéalement, l’étude complète de l’effet de commutation résistive locale (c’est-à-dire caractéristique initiale, étude de l’impact d’une tension brève, électroformage et commutation résistive) serait effectuée entièrement avec une pointe d’AFM. Les deux premières étapes de cette étude sont assurément possibles. Alors, il s’agit donc de voir comment les processus ayant déjà été appliqués à des cellules de commutation résistive possédant des électrodes supérieures aussi larges que $100 \mu\text{m}$ se transfèrent à la structure MIM localisée (pointe de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$). Si l’électroformage est un succès avec une pointe d’AFM, alors des événements de commutation locale pourront être déclenchés et examinés.

Pour cette étude de l’étape d’électroformage sous des conditions de CAFM, les méthodes

reposant sur des balayages de courant ont été mises de côté pour des raisons techniques puisqu'une source externe était requise. En outre, une alternance entre différentes sources limiterait la capacité d'exécuter une étude locale immédiate. Par conséquent, cela ne laisse que l'option de la tension constante puisque les balayages de tension sont limités par la gamme de tensions accessibles par la source interne du microscope.

Ainsi, une procédure d'électroformage a été effectuée sur l'échantillon J30 en appliquant une tension de 5V sur la pointe pour une durée de 600 secondes. Une résistance de 250 k Ω a agi comme limite de courant. Des courbes I-V (figures 3.17 (d-e) et (g-j)) allant de -3V à 3V ont été prises à toutes les 100 secondes pour obtenir un aperçu des conditions de résistivité et d'asymétrie présentes durant la procédure. Même si des courbes I-V (balayages de tension) peuvent être utilisées pour générer une deuxième étape de l'électroformage, elles sont considérées, dans le cas présent, comme étant inoffensives puisqu'elles sont effectuées dans un court laps de temps. Pour obtenir plus de précisions sur ce à quoi correspond la deuxième étape de l'électroformage, il serait utile de consulter la référence [82] ou la brève description donnée dans la section 3.4. La figure 3.17 (f) illustre le courant ayant été monitoré durant toutes les opérations en tension. Des cartographies subséquentes de la topographie (figure 3.17 (a)) et du courant ont été réalisées avec une tension de 1V et -1V (figures 3.17 (b-c)) afin d'examiner la nature locale de la dégradation de la résistance.

La figure 3.17 (f) montre que les premières 500 secondes sont très monotones ce qui est confirmé par les quatre premières courbes I-V possédant toutes un caractère rectifiant. Les premiers signes d'une dégradation de la résistance apparaissent vers $t=500s$ lorsque la résistivité mesurée à 3V décroît par un facteur 2 et vers $t=550s$ lorsqu'une augmentation soudaine du courant est bloquée par la limite de courant du pré-amplificateur. La figure 3.17 (e) valide que l'électroformage est un succès, premièrement, parce que la conductivité a quadruplé (probablement plus si l'on soustrait l'influence de la limite de courant) à une tension de 3V et, principalement, parce que la courbe I-V est devenue symétrique. Les cartographies de courant montrent des régions de conductivité augmentée sous les deux polarités. Sous la polarité positive, le courant atteint 150 nA sur une région d'une largeur de 70 nm, et sous la polarité négative, -1 nA sur une région d'une largeur de 30 nm. La région négative n'est composée que d'un pixel, mais celui-ci est reproductible. En contraste avec les courants mesurés dans les courbes I-V, les courants cartographiés sont plus faibles sous chaque polarité et contiennent encore une asymétrie. Cela est dû à de courts temps d'intégration (0,1 ms) et aux courts temps passés sur une région (0,5 ms par point). Ces disparités avec les courbes I-V peuvent aussi être dues au fait que la taille des pixels est beaucoup plus grande que la région à observer. La topographie présentée dans la figure 3.17 (a) ne semble pas affectée par le traitement électrique subi puisqu'aucunes déformations

morphologiques n'y sont perceptibles.

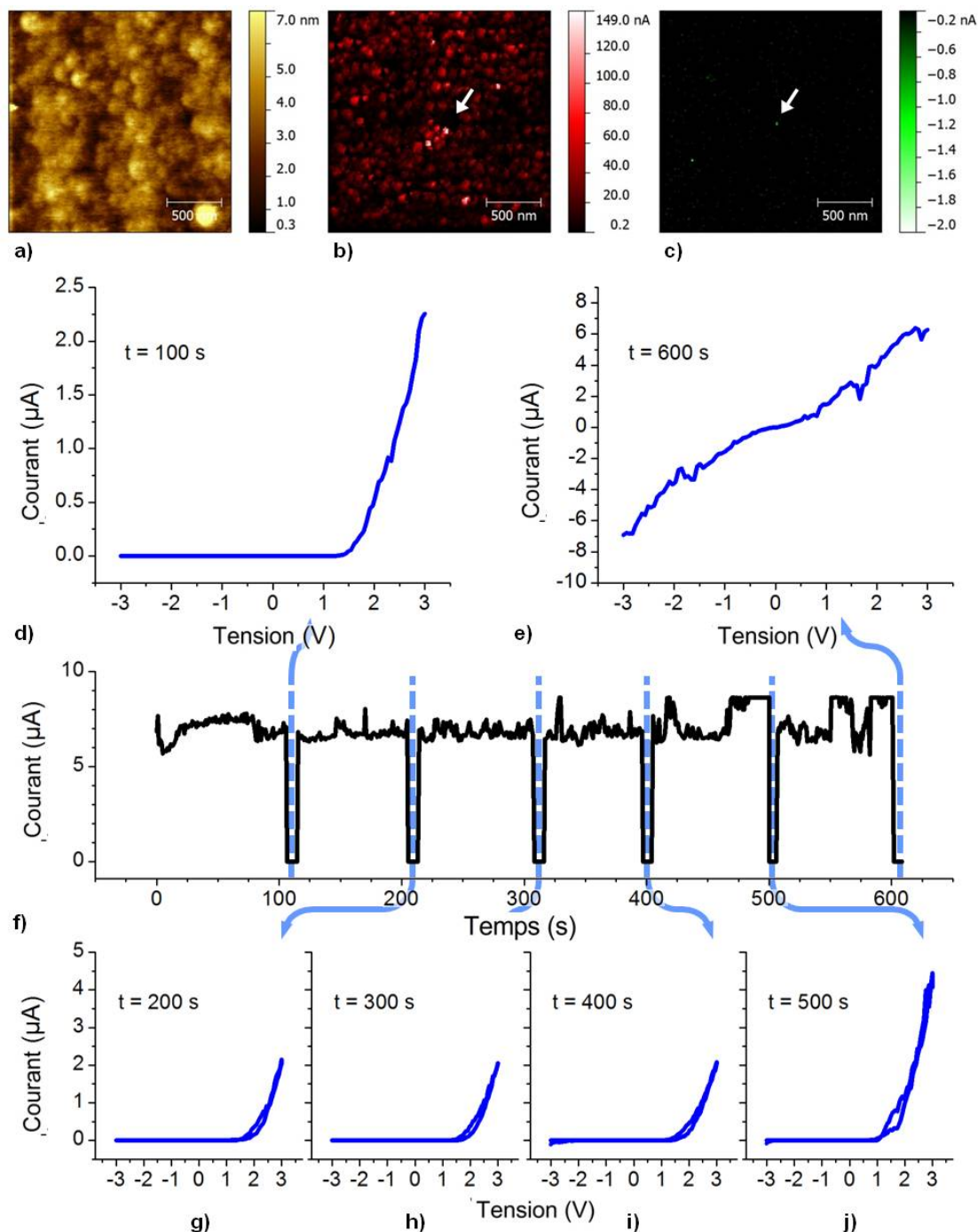


Fig. 3.17 – Cartographies de (a) la topographie et du courant réalisées avec (b) 1V et (c) -1V après la procédure d'électroformage. Les flèches blanches indiquent l'endroit où la dégradation de la résistance a eu lieu. (f) Représentation graphique du courant en fonction du temps durant l'application d'une tension constante de 7V. Courbes I-V intermédiaires servant d'aperçu à (d) t=100s, (g) t=200s, (h) t=300s, (i) t=400s, (j) t=500s et (e) t=600s durant la procédure.

Après avoir obtenu un résultat aussi convaincant, on pourrait être porté à croire que la quête du transfert de la procédure d'électroformage afin d'étudier les propriétés de commutation résistive conventionnelle avec le CAFM est terminée. Cependant, cet exemple correspond malheureusement à un cas idéal, au scénario parfait évoqué précédemment. Chronologiquement parlant, bien que cela ne soit guère arrivé, dès la première tentative, ce résultat favorable n'est qu'un coup de chance et ne s'est produit qu'une seule fois. En fait, cette procédure n'est aucunement reproductible et plus souvent qu'autrement, de sévères modifications morphologiques en résultent. Il est fort probable que ce résultat soit imputable au hasard, puisque la région sous la pointe où l'électroformage a été effectué a été choisie aléatoirement, sans critère particulier, et que le flux de courant n'a pas été régulé strictement. Par conséquent, on peut seulement supposer que cette région était un point faible de l'échantillon où les ions d'oxygène ont pu s'échapper librement et où le mouvement des lacunes d'oxygène n'était pas contraint.

Cela suggère alors que des points faibles où la procédure d'électroformage par mise en tension constante pourrait être effectuée plus aisément (avec reproductibilité et sans modifications morphologiques) existent dans les couches minces de TiO_2 . Afin de localiser ces probables points faibles, la technique de cartographie du courant sous mise en tension utilisée dans la section 3.2 a été mise à profit sur l'échantillon S15E en augmentant la tension (0,005, 1, 2, 3 et 3,5V) de balayages en balayages (figures 3.18 a-b, c, d, e, f) jusqu'à ce que des signes d'affaiblissement apparaissent. L'échantillon S15E a été utilisé pour deux raisons: premièrement, parce que les échantillons synthétisés par pulvérisation RF ont démontré une plus grande hétérogénéité en terme de conductivité locale permettant ainsi d'avoir des points de repères pour comparer les balayages entre eux; deuxièmement, parce que cet échantillon est moins épais que ceux utilisés dans la section 3.2, ce qui fait qu'il sera confronté à de plus forts champs électriques menant à une dégradation accélérée.

Les figures 3.18 (a-b) présentent les conditions initiales de topographie et de courant. On peut y apercevoir de gros grains (désignés par $f_{1,2}$) et des régions très conductrices (désignées par p_{1-4}). L'historique de la topographie sous différentes mises en tension est illustrée par les figures 3.18 (a-c-d-e-f) et temporellement dirigée par les flèches brunes. Les trois premiers balayages sous tension incluant le balayage initial ne révèlent aucun signe de détérioration, ni en topographie ni en courant. Le quatrième balayage, illustré dans la figure 3.18 (e), réalisé sous une tension de 3V, révèle une légère augmentation de la hauteur en topographie exactement au-dessus des points conducteurs, p_{1-4} . Finalement, le dernier balayage a continué la croissance verticale des points, p_{1-3} , mais surtout, a causé une éruption topographique du point p_4 rendant la pointe inutilisable pour de futurs balayages de la conductivité. La largeur du monticule nanométrique généré est d'environ 70 nm. Les

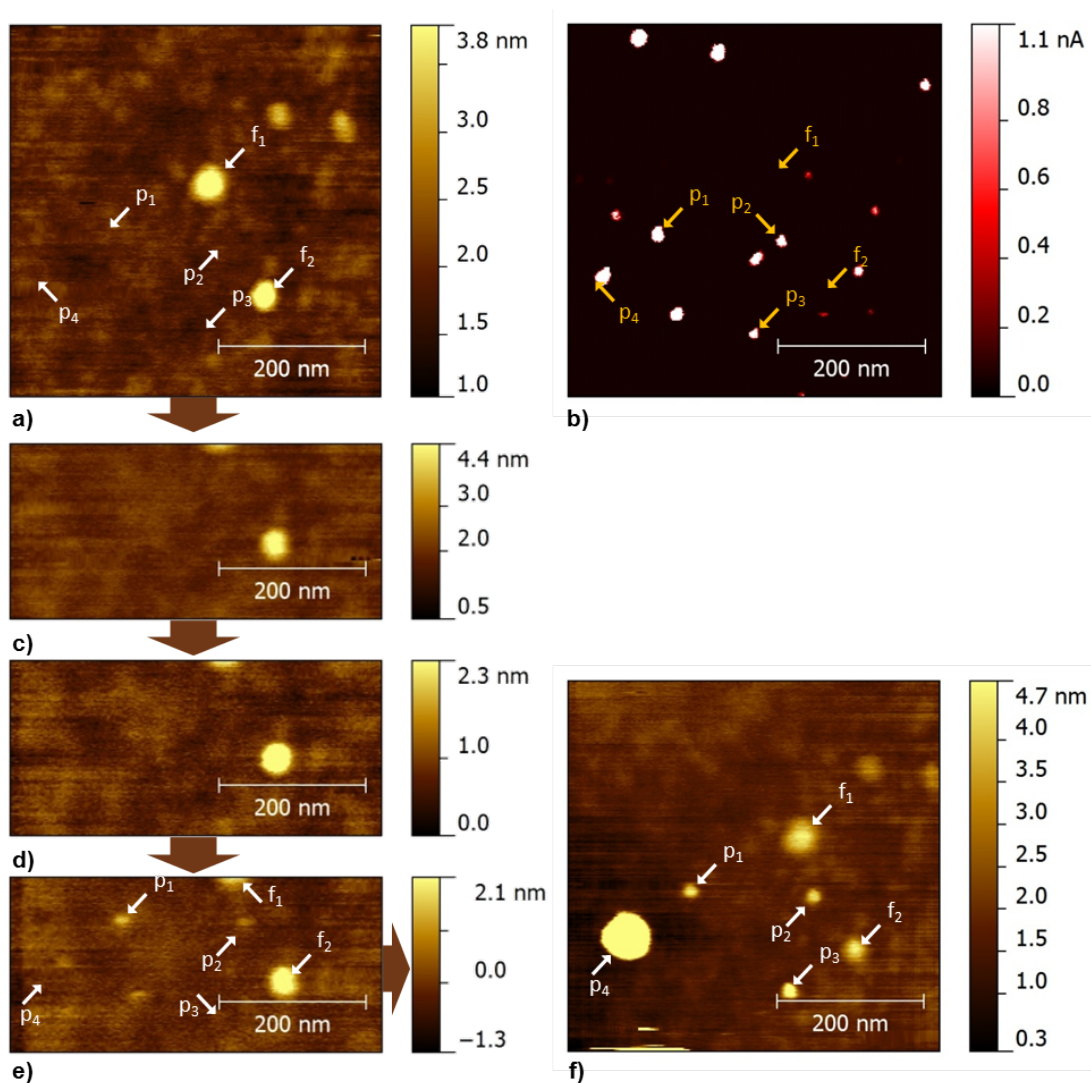


Fig. 3.18 – Cartographies de (a) la topographie et du (b) courant réalisées avec une tension de 0,005V. Cartographies subséquentes de la topographie avec une tension de (c) 1V, (d) 2V, (e) 3V et (f) 3,5V. Les flèches brunes indiquent la séquence de balayage. Les positions f_{1-2} mettent l'accent sur la présence de traits communs entre les balayages servant de points de repère et les positions p_{1-4} indiquent celles où les changements morphologiques ont lieu.

cartographies locales du courant ne sont pas présentées pour les quatre derniers balayages puisque le courant mesuré sur les régions conductrices apparaissant dans la figure 3.18 (b) est limité par la limite de courant du pré-amplificateur et par conséquent, ne fournissent pas d'informations additionnelles lorsque la tension est augmentée.

Même si rien ne peut être dit à propos du changement de la conductivité locale, il est impressionnant de voir à quel point les modifications locales de la topographie corrélerent aussi bien avec les régions les plus conductrices de l'échantillon. Il est donc possible de conclure que les régions les plus conductrices sont des points faibles susceptibles d'être plus

facilement initiés par une procédure d'électroformage. Une interprétation possible pourrait être que les régions contenant le plus de défauts ne sont pas uniquement responsables d'une conductivité améliorée, mais aussi, elles facilitent les mouvements des ions d'oxygène à l'intérieur de la matrice cristalline lorsqu'un champ électrique est appliqué.

Il est intéressant de constater qu'une augmentation de la topographie peut être contrôlée de manière uniforme. Une expérience similaire à celle présentée dans la figure 3.8, où la conductivité fut continuellement augmentée, a été réalisée sur l'échantillon S30U. Afin d'accentuer la modification de la topographie, une région initiale correspondant à une vallée nanométrique a été utilisée. Cela est illustré dans la figure 3.19 (a). Cette région a été mise sous tension avec 7V sur une surface de $500 \times 500 \text{ nm}^2$. L'effet de la mise sous tension est présenté sur la figure 3.19 (b). La figure 3.19 (c) montre la section transversale avant et après la mise sous tension. Elle illustre clairement une augmentation topographique moyenne en hauteur de 1 nm, bien au-delà du niveau de la rugosité sur toute la région mise sous tension.

L'explication la plus plausible consiste en la réorganisation interne des ions d'oxygène (lacunes) ce qui perturberait la morphologie locale. Toutefois, cette augmentation de la topographie pourrait être interprétée de différentes manières. Premièrement, l'augmentation de la topographie peut être le fruit d'un dépôt de contaminants, sous-produit d'une réaction d'hydrolyse de la couche de contamination par la pointe de Pt servant d'anode. Deuxièmement, ce pourrait être le résultat d'une oxydation locale du TiO_2 . Ces deux derniers cas sont improbables puisqu'ils engendreraient une diminution de la conductivité locale et que l'expérience montrée dans la figure 3.8 suggère plutôt l'inverse. Troisièmement, ce pourrait être dû à un dépôt du Pt composant le revêtement métallique de la pointe ayant fondu. Cette dernière hypothèse est invraisemblable puisque le matériau fondu ne se réorganiserait probablement pas sur une région carrée de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ et que l'obtention d'une résolution latérale du courant serait impossible. La dernière explication pourrait être qu'une injection de charges ou la création de lacunes chargées provoqueraient une force coulombienne répulsive sur la pointe métallisée créant l'illusion d'un monticule nanométrique local. Dans tous les cas, il serait difficile de dissocier cette dernière hypothèse de la première hypothèse élaborée.

L'utilisation d'une procédure locale d'électroformage par mise sous tension constante sur ce que l'on croit être un point faible de la couche mince devrait être en mesure de transformer le matériau initial vers un état électroformé utilisable pour l'étude locale des effets de commutation résistive.

Cette procédure a été réalisée sur un point faible de l'échantillon S30U. L'identification

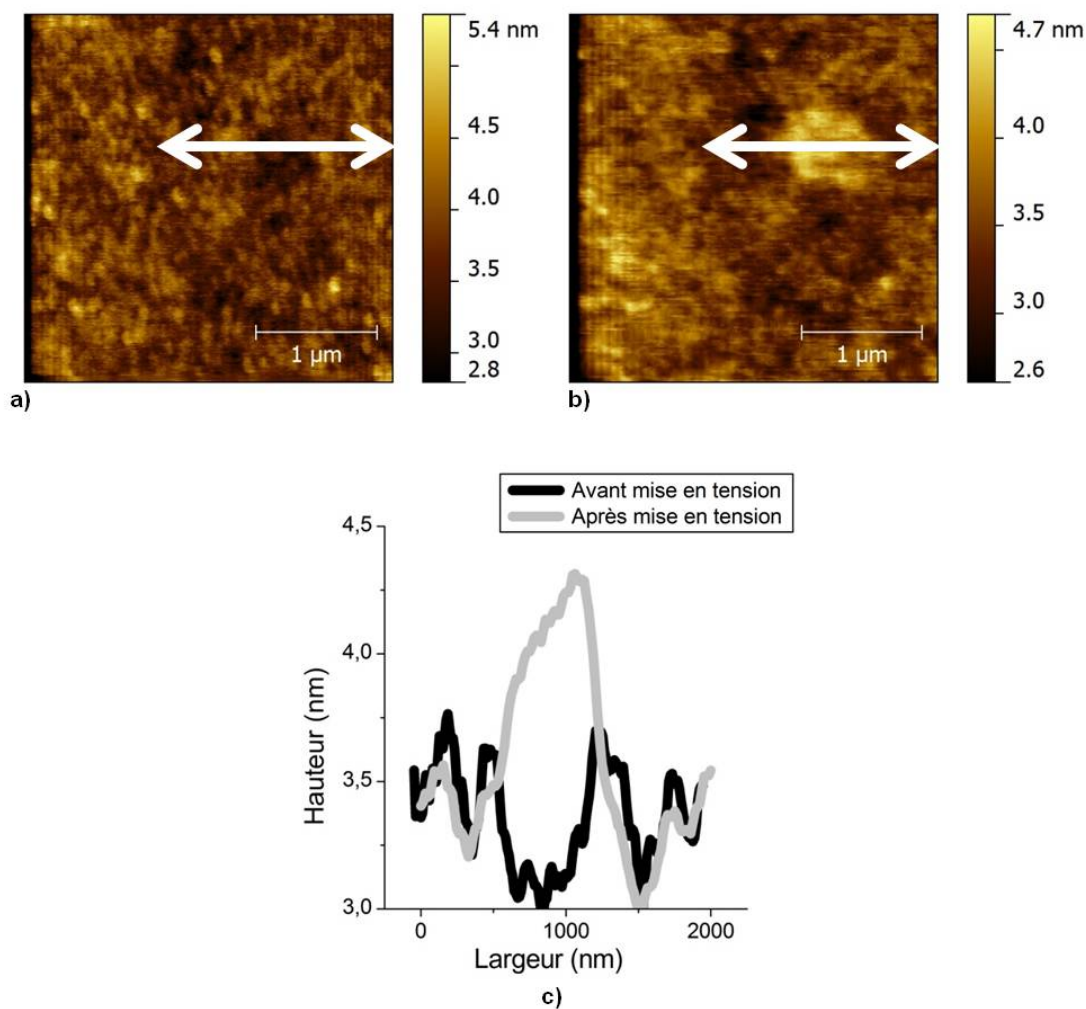


Fig. 3.19 – Balayages de la topographie (a) avant et (b) après la mise sous tension. Les flèches blanches indiquent la position des sections transversales montrées en (c).

de ces points faibles a été faite en cartographiant le courant avec une tension de 7V. Les figures 3.20 (a-b) illustrent la topographie et la conductivité initiales. Le point faible choisi est la région la plus conductrice. La procédure d'électroformage utilisée est comparable à celle montrée dans la figure 3.17 avec la seule différence que la tension appliquée est de 10V. La procédure permettant de monitorer le courant est la même que celle montrée précédemment et elle comprend toujours des courbes I-V réalisées à toutes les 100 secondes sous la polarité positive. Le monitoring en temps est présenté dans la figure 3.20 (i) et les caractéristiques I-V apparaissent dans les figures 3.20 (e-h) où l'axe du courant est logarithmique. Les figures 3.20 (c-d) illustrent l'effet de l'électroformage sur la topographie et le courant locaux. La cartographie du courant a été effectuée avec le point faible en son centre en balayant avec une tension de 10V.

Le monitoring du courant en fonction du temps, tout comme celui par courbes I-V, indique une dégradation constante de la résistance jusqu'à $t=300\text{s}$. La magnitude du courant a augmenté de trois ordres de grandeur lorsque mesurée avec 7V entre $t=100\text{s}$ et $t=300\text{s}$. La courbe I-V réalisée à $t=300\text{s}$ semble être très instable. Après ce temps, la conductivité diminue de manière draconienne jusqu'à ce qu'aucun courant ne puisse plus être mesuré. À partir de ce moment-là, la procédure a été interrompue. La cartographie suite à l'électroformage par CAFM laisse voir un monticule nanométrique géant de 350 nm de rayon et de 33 nm de hauteur. Malgré une très grande tension appliquée, seul un très faible contraste de courant est observable sur le côté droit du monticule.

Clairement, on peut apercevoir de gros changements morphologiques sur la surface du matériau résultant de la procédure d'électroformage, du même coup, rendant cette région inutilisable pour l'étude de la commutation. De plus, on constate que la procédure d'électroformage a provoqué de sérieux dommages au revêtement métallique de la pointe la rendant inutilisable pour de futures mesures de courant. Ces résultats reflètent mieux le scénario le plus réel de l'électroformage performé avec une pointe d'AFM comparativement au scénario idéal montré dans la figure 3.17. La bonne nouvelle est que le cas idéal demeure un cas réaliste, mais la mauvaise nouvelle est que sa réalisation est techniquement difficile à accomplir et très peu reproductible.

La destruction localisée de l'échantillon ainsi que le dommage encaissé par le revêtement métallique des pointes sont d'importantes sources de préoccupations à ce stade de la réalisation du projet. L'examen direct de la morphologie de l'extrémité des pointes peut éventuellement dévoiler une partie de leur historique, servant ainsi de point de départ pour comprendre davantage la nature de leurs dommages.

L'abrasion du revêtement métallique de la pointe sur l'échantillon étudié et l'adhésion de matériaux étrangers indésirables sur celle-ci sont les principales causes de la dégradation du revêtement de la pointe d'AFM lorsqu'utilisée en mode contact. Dans le cas présent, la dégradation du revêtement s'est aussi produite lors de mesures ponctuelles ce qui discrédite l'hypothèse de l'abrasion. En AFM en mode conduction, il existe une cause supplémentaire: le chauffage par effet Joule. Effectivement, de grandes densités de courant ou d'importantes dissipations d'énergie peuvent potentiellement élever la température locale endommageant du même coup soit le revêtement de la pointe, soit l'échantillon ou les deux.

Les pointes utilisées pour le CAFM sont composées d'un noyau de Si sur lequel est déposé une fine couche de Pt. L'extrémité des pointes endommagée a été observé sous un SEM. Deux cas récurrents ont été identifiés. Lesquels sont présentés sur les figures 3.21 (a-b).

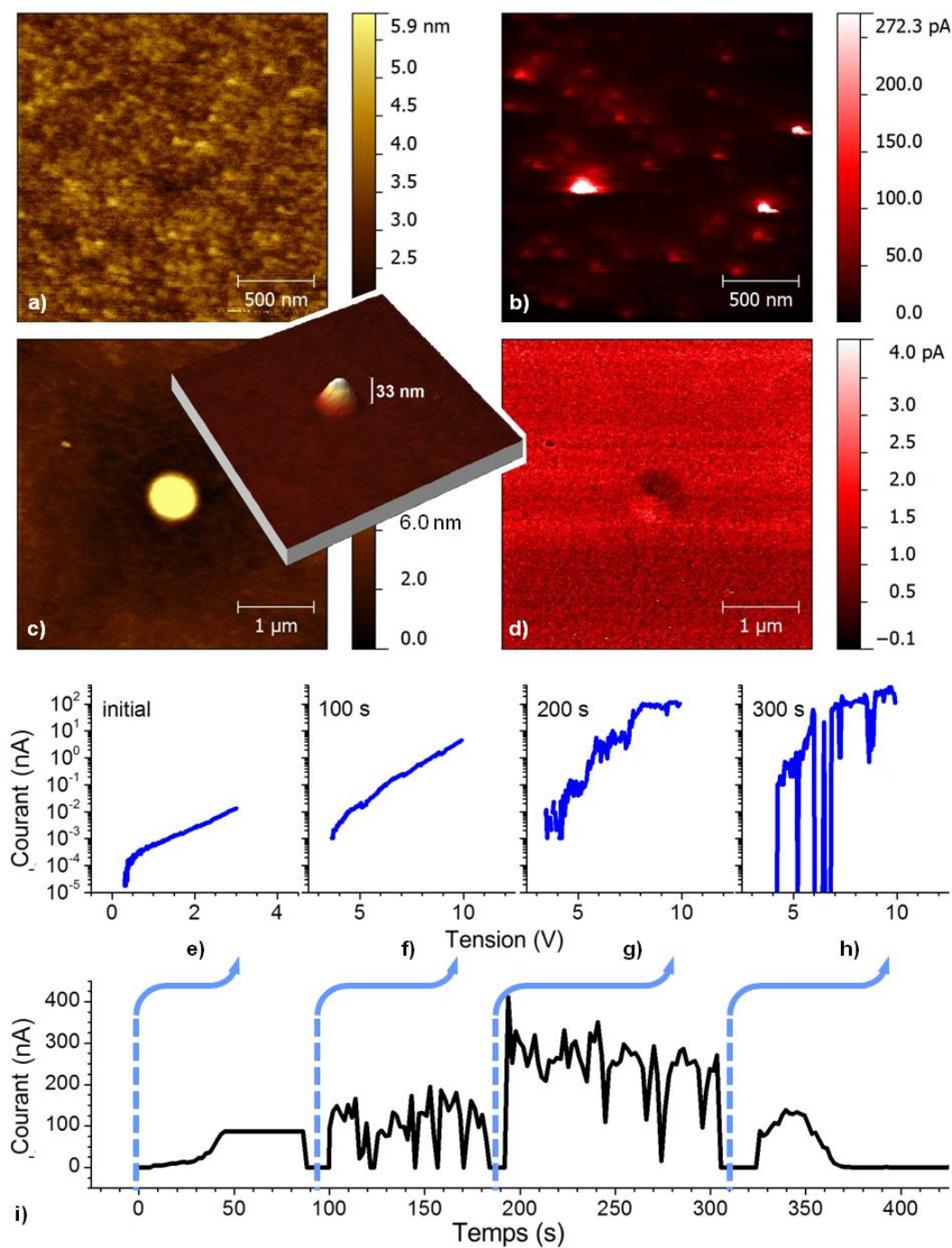


Fig. 3.20 – Cartographies avant l'électroformage (a) de la topographie et (b) du courant réalisées avec une tension de 7V. Cartographies suite à l'électroformage (c) de la topographie et (d) du courant réalisées avec une tension de 10V et centrées autour de l'endroit le plus conducteur de la figure (b). L'image mise en médaillon en (c) correspond à la représentation tridimensionnelle de la même région. Courbes I-V intermédiaires monitorant l'état de la résistivité aux temps (e) $t=100\text{s}$, (f) $t=200\text{s}$, (g) $t=300\text{s}$ et (h) $t=400\text{s}$. (i) Représentation graphique du courant en fonction du temps durant toute la durée d'application de la tension de 10V.

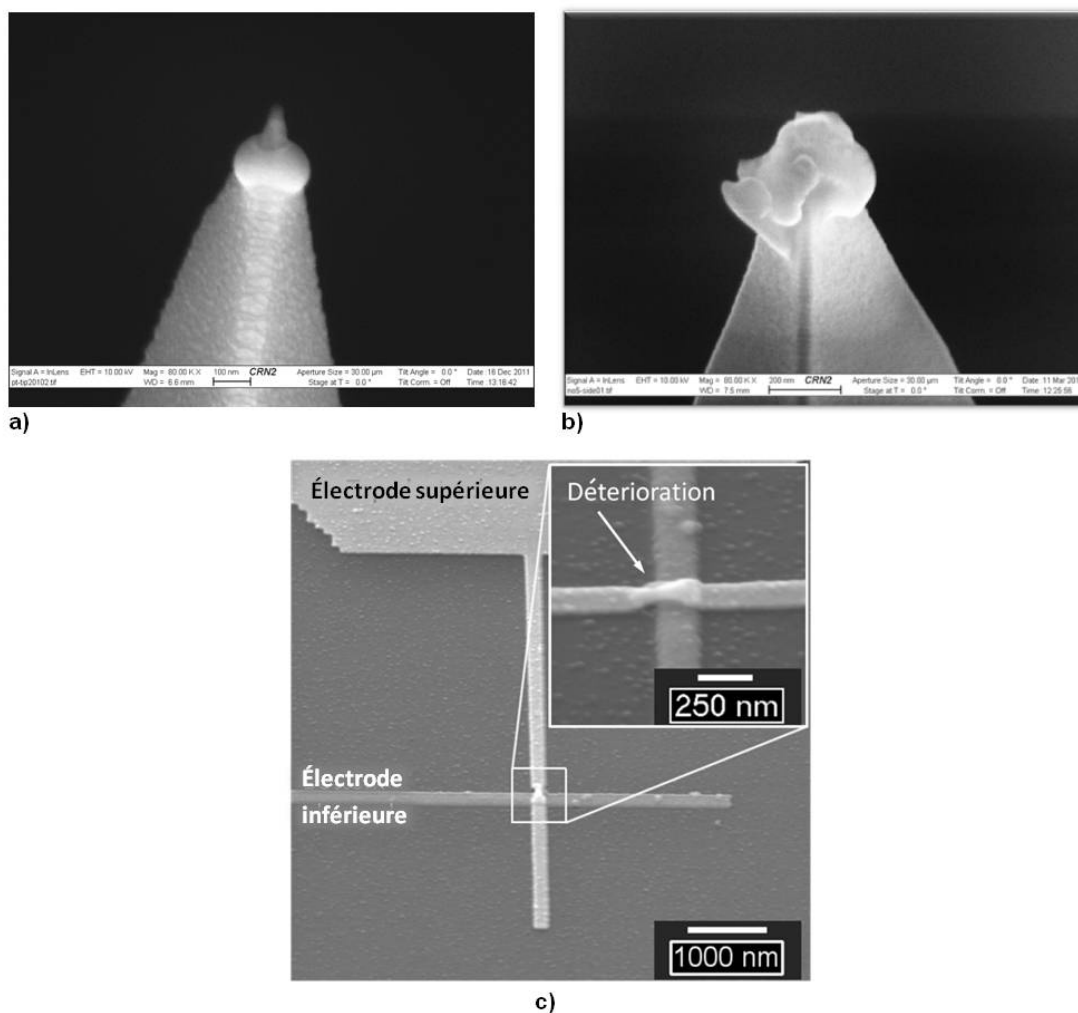


Fig. 3.21 – ((a-b) Images obtenues par SEM de pointes de CAFM endommagées. (c) Image obtenue par SEM et un gros plan de celle-ci (coin supérieur droit) d'une jonction transversale MIM de Pt/Ti/ TiO_2 /Pt dégradée [6].

Le premier cas dans la figure 3.21 (a), illustre la situation où le revêtement de Pt recouvrant l'extrémité de la pointe a fondu. Le deuxième cas dans la figure 3.21 (b), montre la situation où l'extrémité de la pointe a ramassé une parcelle de matériau étranger fondu, fort probablement du TiO_2 .

L'interprétation du premier cas est validée par l'observation d'un collet lisse en forme de goutte autour de la pointe étroite. Il semble que la température de fusion du matériau servant de revêtement a été atteinte au niveau de l'extrémité de la pointe et qu'un durcissement s'est ensuite produit, ce qui expliquerait le collet en forme de goutte. Une interpolation à partir des côtés les plus larges de la pointe vers son extrémité met en lumière un rayon de courbure plus petit qu'attendu, du fait que le Pt manquant s'est aggloméré à l'intérieur de la goutte. La dégradation du noyau de Si est particulièrement difficile à

évaluer. Les images par SEM suggèrent que le noyau de Si a été très bien préservé, et ce, même si une comparaison des points de fusion des matériaux en présence, $T_{Pt}=1768^\circ\text{C}$ and $T_{Si}=1410^\circ\text{C}$, indique que le silicium devrait fondre en premier. L'interprétation du second cas est justifiée par l'accumulation d'un surplus de matériau.

Une analyse détaillée des processus de transfert de chaleur impliquant trois différents matériaux disposés selon une géométrie complexe à l'échelle nanométrique est certainement fastidieuse et nécessiterait probablement une simulation de type COMSOL, un logiciel de simulation numérique utilisant la méthode des éléments finis. De plus, les sources et les puits de chaleur sont inconnus. Néanmoins, deux pistes méritent qu'on les élabore.

Premièrement, le procédé de l'électroformage requiert de la chaleur pour réorganiser les ions d'oxygène à l'intérieur de la matrice cristalline. En d'autres mots, une température significativement élevée est nécessaire afin que la réduction orientée selon un champ du TiO_2 de nature isolante vers un TiO_{2-x} de nature réduite soit exécutée. Même si le point de fusion du TiO_2 est $T_{TiO_2}=1843^\circ\text{C}$, ce qui est légèrement supérieur à celui du Pt, il est possible que celui-ci fonde comme on peut le voir dans la figure 3.21 (b). Sous de telles conditions extrêmes de température, la pointe serait donc le point le plus faible du circuit de mesure du CAFM, agissant ainsi comme fusible ultra rapide.

Deuxièmement, le procédé d'électroformage utilise de fortes tensions pour convertir un matériau hautement résistif en un matériau hautement conducteur. Il est fort probable que durant le procédé, une chute draconienne de la résistance causera un couplage entre de fortes tensions et de forts courants pour un court laps de temps. Cela peut effectivement générer assez d'énergie pour activer la fonte du revêtement de Pt.

En général, lorsque le revêtement de la pointe est trop violemment endommagé, il devient impossible de mesurer un quelconque courant. Cependant, il est possible que seule une petite partie de l'extrémité du revêtement métallique ait fondu et se soit solidifié à proximité laissant le silicium dénudé. Dans ce cas, des cartographies demeurent réalisables, mais celles-ci possèdent une empreinte de l'état de la pointe. Un exemple d'un tel scénario est présenté dans les figures 3.22 (a-b). On peut voir que le courant peut être mesuré sur le côté des grains où la couche de Pt a toujours accès. D'autre part, le courant ne peut être collecté lorsque la surface de la couche mince est plane et que seule l'extrémité en silicium est disponible pour le contact.

La dégradation rapide des pointes est ambivalente. D'une part, le scénario parfait pour l'étude de la commutation résistive décrit plus tôt doit être modifié et une méthode de contact différente doit être élaborée pour l'étape de l'électroformage puisqu'une procédure

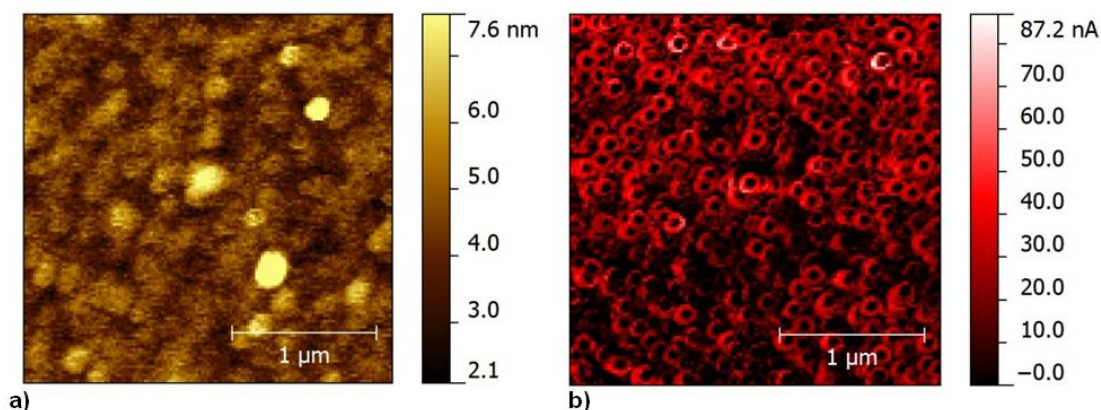


Fig. 3.22 – Cartographies rognées (a) de la topographie et (b) du courant réalisées avec une pointe partiellement endommagée sur l'échantillon J30.

d'électroformage est quasiment impossible à réaliser dans ces circonstances. D'autre part, les structures MIM macroscopiques subissent aussi d'importants dommages liés à la génération de chaleur comme il est montré à la figure 3.21 (c). De plus, malgré de tels dommages, elles demeurent en mesure de produire de bonnes caractéristiques de commutation résistive.

Dans le passé, des solutions alternatives ont déjà été implémentées afin de générer des états électroformés pouvant être étudiés[135, 138, 139]. Parmi ces solutions, on retrouve l'utilisation d'une électrode supérieure temporaire (électrodes conventionnellement déposées ou des gouttes de mercure[138]) exécutant l'étape d'électroformage. Ultimement, l'électrode est retirée (par un nettoyage pour ce qui est du mercure, ou soit par gravure[135] ou délaminage[139] pour ce qui est des électrodes déposées) pour l'étude locale de la commutation résistive par CAFM. L'inconvénient majeur de ces méthodes est qu'elles sont contaminantes. Les problèmes accompagnant les méthodes précédentes sont l'imparfait retrait des électrodes et l'attaque chimique du matériau fonctionnel par gravure.

Une des façons permettant de surmonter le problème de contamination est d'utiliser une large électrode supérieure mobile, mais robuste comme un fil de Pt modelé selon les besoins. Le reste de la section 3.3 décrit les résultats obtenus avec le fil ainsi que ceux des différentes mesures locales de la transformation induite par celui-ci. Les détails concernant le montage permettant d'utiliser le fil de Pt comme électrode peuvent être trouvés dans la section 2.2.3 (seconde configuration). Un exemple d'un fil de Pt, de 25 μm de diamètre, utilisé est montré à la figure 3.23 (b). Celui-ci a été monté sur un support à cantilever d'AFM (ayant perdu le sien) et collé avec de la pâte d'argent conductrice.

La pertinence d'un tel montage n'a pas encore été confirmée. Dans cette optique, une série de courbes I-V initiales pour chacune des polarités a été produite sur différents endroits de l'échantillon J30 avec une limite de courant de 100 nA.

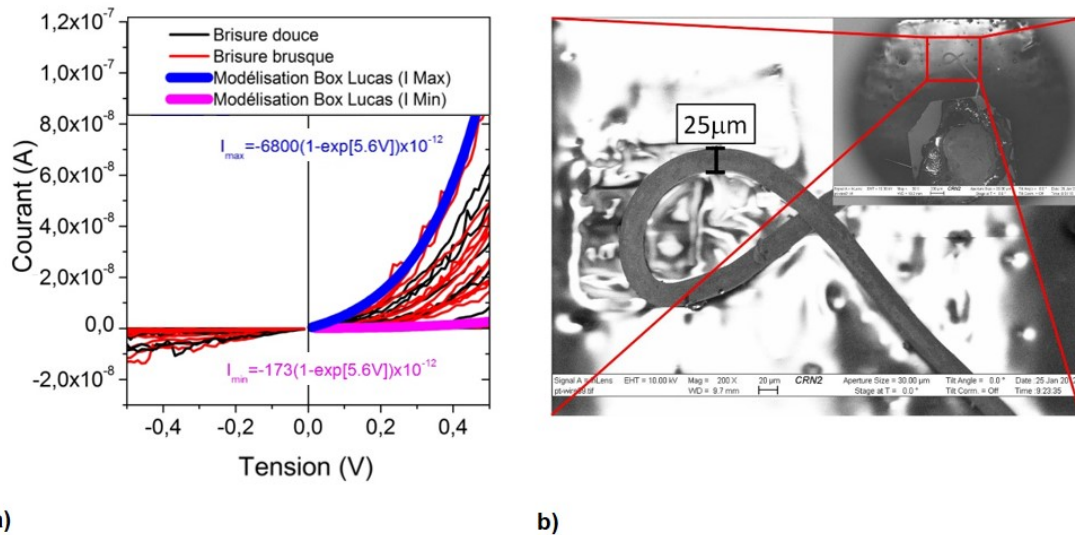


Fig. 3.23 – (a) Série de courbes I-V initiales allant de $-0,5$ à $0,5\text{V}$ réalisée avec un fil de Pt sur l'échantillon J30. La courbe de couleur magenta (bleue) est une modélisation selon une fonction « *Box Lucas* » de la courbe affichant la plus faible (grande) conductivité. Cette fonction est de la forme $I = a(1 - e^{bV}) \times 10^{-12}$ où a et b sont des paramètres. (b) Image SEM agrandie d'un fil de Pt monté sur un support à cantilever d'AFM (voir l'image en médaillon)[6].

La figure 3.23 (a) illustre cette série de courbes I-V. Un large spectre de courbes possibles a été observé. À première vue, il semble que les courbes individuelles possèdent une asymétrie qui correspond mieux à celle observée avec une pointe d'AFM qu'à celle obtenue avec les électrodes déposées. D'un autre côté, cela est plus relié à l'aspect visuel de la courbe qu'aux valeurs elles-mêmes puisque le courant était quasiment imperceptible avec une pointe d'AFM sous la polarité négative ou encore à $0,5\text{V}$. Cependant, cela est attendu puisque ce montage a le même empilement de matériau qu'avec une pointe. Lorsque l'on compare les courbes obtenues avec le fil, on s'aperçoit que l'asymétrie est conservée de courbe en courbe et qu'une conductivité améliorée sous une polarité l'est tout autant sous l'autre. Une explication plausible pour ce large spectre de courbes peut être déduite de l'observation précédente. Ce spectre est probablement dû à la surface de contact inconnue qui varie assurément de courbe en courbe puisqu'elle ne peut être contrôlée. Cela est un désavantage clair comparativement aux autres types d'électrodes supérieures dont la surface peut être précisément choisie. Néanmoins, une estimation de la surface de contact peut être faite en effectuant une comparaison de courbes modélisées réalisées sous la polarité positive pour une pointe et un fil. Le choix de la branche positive est motivé par le fait que sous cette polarité les électrons sont injectés par l'électrode inférieure dont la barrière de Schottky à surmonter ne devrait pas différer pour une mesure faite avec une pointe ou un fil. Une modélisation selon la fonction « *Box Lucas* » (l'équation est fournie dans la légende de la figure 3.23 (a)) a été appliquée à la courbe réalisée avec une

pointe et aux courbes affichant la meilleure et la pire conductivité avec un fil. Le choix de cette fonction de modélisation est justifié par la théorie sur la barrière de Schottky (voir la section 1.1). Les paramètres de modélisation pour la pointe furent $a = -0.42$ et $b = 5.6$. Les paramètres pour le fil sont montrés sur la figure 3.23 (a) en bleu et en rose. En partant de l'hypothèse que la seule source de changement provient de la surface de contact, une comparaison des paramètres a devrait fournir une estimation du ratio des surfaces de contact pour chacune des situations modélisées. Par conséquent, on obtient le ratio $A_{\text{pointe}} : A_{\text{fil},\text{min}} : A_{\text{fil},\text{max}} = 1 : 400 : 16000$.

La validité de l'utilisation d'un fil de Pt comme électrode supérieure est indéniable. La question est maintenant de savoir si ce fil permet d'électroformer avec succès des couches minces de TiO₂. Pour y répondre, une série de procédures d'électroformage par balayages de courant sous une polarité négative a été produite sur les mêmes régions aléatoires utilisées pour effectuer la série de courbes I-V initiales montrées dans la figure 3.23(a).

Les figures 3.24 (a-b) exposent les deux réactions possibles de la tension enregistrée lors des électroformages par balayages de courant. Typiquement, une grande variété de réponses à l'électroformage est attendue. Cependant, dans le cas présent, deux scénarios furent principalement dominants avec une probabilité presque égale d'occurrence (53-47). Le premier scénario, le scénario A de la figure 3.24 (a), correspond à un électroformage (de type A) ou à une brisure très brusque. Dans cette situation, la résistance augmente graduellement sur plusieurs pas de courant jusqu'à ce qu'elle soit réduite radicalement sur une brève période de temps. Le second scénario, le scénario B de la figure 3.24 (b), correspond à un électroformage (de type B) ou à une brisure douce. Dans ce cas, la résistance décroît graduellement durant la durée complète du balayage tout en étant parsemée de sauts inattendus.

La distinction entre les données présentées en rouge et en noir dans la figure 3.23 (a) relève des différents types d'électroformages obtenus suite à ces courbes initiales. Aucune corrélation a été établie entre le type d'électroformage et les courbes initiales. Indépendamment de l'imprédictibilité du type d'électroformage, la figure 3.24 (c) fait ressortir un paramètre qui demeure constant. La tension à laquelle la brisure survient (c'est-à-dire le premier moment où la tension diminue significativement) est indépendante de la nature de la brisure ou du courant de brisure. Il semble qu'une tension autour de 10V soit nécessaire pour électroformer sous une polarité négative une couche mince se trouvant sous le fil de Pt. Une procédure d'électroformage, dont les données ne sont pas présentées, réalisée sous une polarité positive sur le même échantillon a plutôt donné lieu à une tension de brisure de 4V.

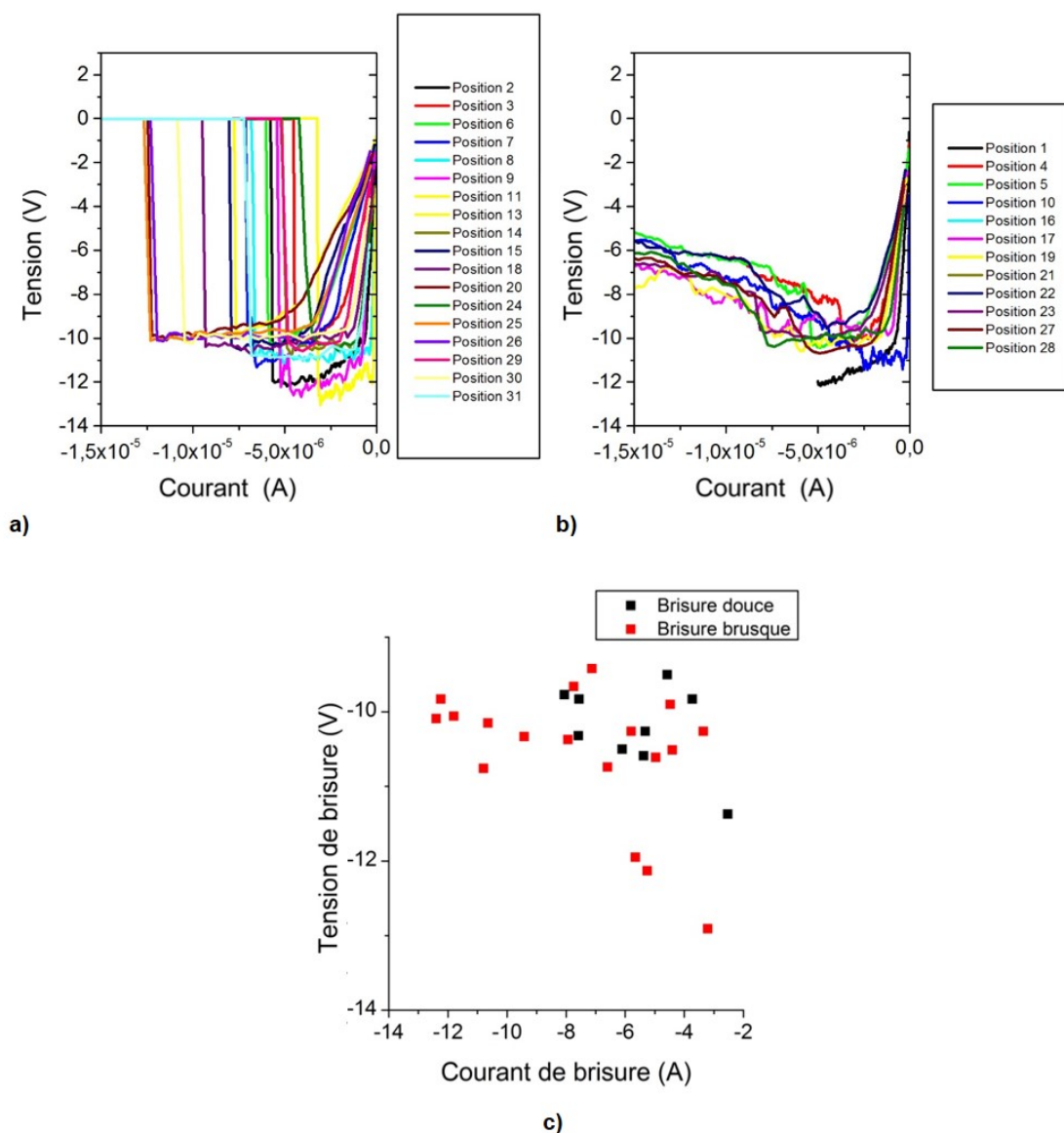


Fig. 3.24 – Résultats classés selon (a) les brisures brusques et (b) les brisures douces d’une série d’électroformages par balayages de courant sous une polarité négative sur des régions aléatoires de l’échantillon J30. (c) Tension au moment de la brisure en fonction du courant lors de la brisure provenant de (a-b).

Le système étudié offre plusieurs résistances en série sur lesquelles la tension peut chuter. Parmi celles-ci, il y a la résistance d’interface entre les électrodes et la couche mince ainsi que la résistance propre de la couche mince. Il apparaît certain qu’une partie du potentiel appliqué se doit d’être utilisée électrochimiquement pour activer la génération de lacunes d’oxygène et initier la croissance de filaments conducteurs de TiO_2 réduit. Cependant, il semble que la majorité de la tension aide à surmonter la résistance de l’interface. La tension restante chute sur la résistance intrinsèque du matériau. L’une des hypothèses est

que la décroissance graduelle de la résistance dans le scénario B correspond à la progression graduelle de la cathode virtuelle. Une autre hypothèse pourrait être que la décroissance draconienne de la résistance dans le scénario A correspond à un changement de la résistance de contact à l'une ou l'autre (ou les deux) des interfaces survenant, par exemple, lorsqu'un filament réussit à lier avec succès les deux interfaces.

La raison expliquant pourquoi un scénario d'électroformage serait privilégié n'est pas clairement définie, mais un examen local de la région électroformée par CAFM et par méthodes spectroscopiques pourrait sûrement offrir quelques pistes d'explications. Malheureusement, un biais de détection, sous des conditions de CAFM, favorise la détection de régions de brisures brusques puisqu'elles présentent un état de conduction presque métallique qui est facile à identifier. Par conséquent, le scénario B n'a pu être localisé par CAFM et la prochaine série de résultats concerne principalement le scénario A.

Une grande cartographie réalisée par CAFM avec une tension appliquée de 2V et une résistance de $10\text{M}\Omega$ agissant comme limite de courant a été effectuée sur une surface de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon S8I. Cet échantillon a été soumis à une étape d'électroformage *a priori*. Le résultat de cette étape a été identifié à celui du scénario A. Un fragment intéressant de chacune des cartographies de topographie et de courant est représenté en trois dimensions dans les figures 3.25 (a-b). Ces dernières figures mettent en évidence en particulier une bonne correspondance entre une bande de $1 \mu\text{m}$ de large formée de monticules nanométriques d'une hauteur allant jusqu'à 89 nm et une bande de régions très conductrices à l'endroit où l'électroformage était attendu. En réalité, les courants mesurés sur ces régions sont même plus importants que les 112 nA enregistrés lors de cette large cartographie puisque la durée pendant laquelle la pointe passe sur un point de mesure est considérablement plus petite que lors d'une mesure sur une région de petite superficie.

L'on pourrait ainsi faire valoir raisonnablement que c'est l'électroformage de type brusque qui a modifié intensément la morphologie de la couche mince. Par contre, ce qui est moins évident c'est pourquoi plusieurs filaments ont été générés simultanément. Une hypothèse pourrait être avancée soit que cela est reliée à la microstructure de l'électrode supérieure. Certaines régions du fil sont peut-être plus susceptibles d'engendrer de fortes modifications.

La figure 3.26 (a) présente une cartographie par AFM de la topographie de surface du fil de Pt sur une région de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Cette topographie est composée de filaments allongés et étirés selon la direction de la longueur du fil et de grains de platine d'une gamme de diamètres variables compris entre 50 et 200 nm. Les grains sont les détails topographiques les plus abruptes. Ainsi, d'après l'effet du paratonnerre, ceux-ci seront la source

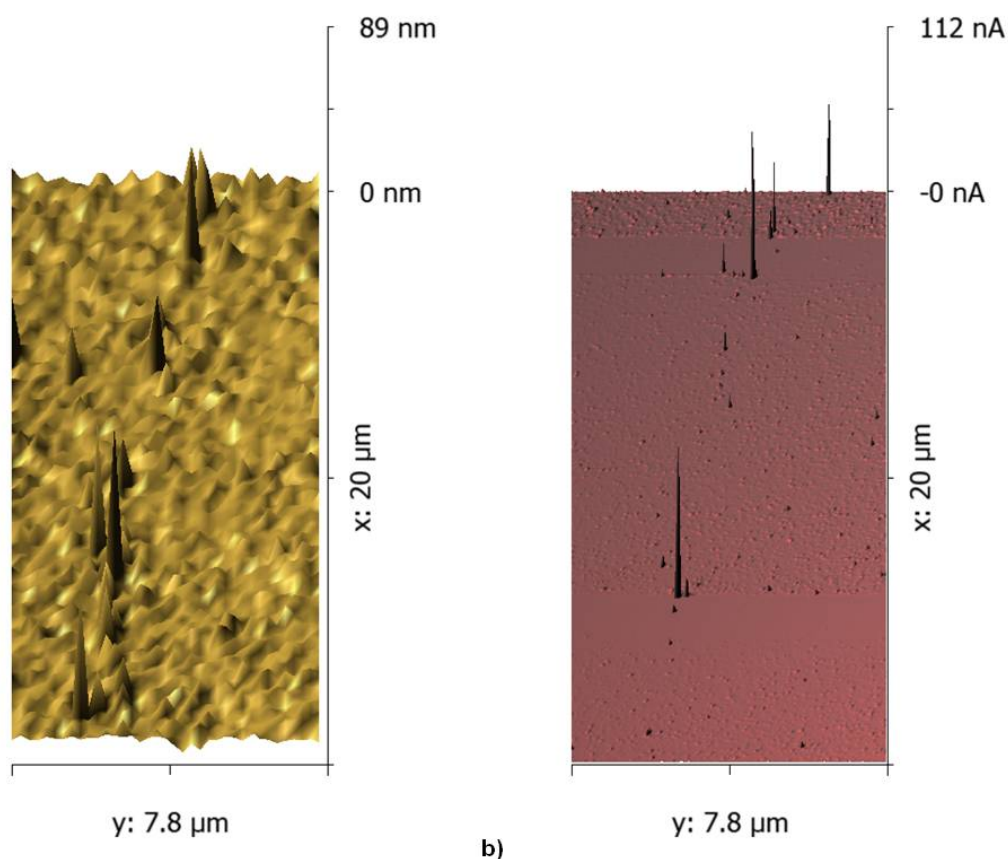


Fig. 3.25 – Représentations tridimensionnelles d'un fragment d'une cartographie de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ (a) de la topographie et (b) du courant réalisée avec une tension de 2V par CAFM.

des champs électriques les plus forts. Un calcul de la densité de grain étant en mesure d'être en contact avec la surface dans un rayon de $0,5 \mu\text{m}$ à partir de la partie la plus surélevée du fil a donné 38 grains par μm^2 (seuls les grains d'une hauteur de 10 nm et plus ont été comptés). Un calcul similaire a été effectué pour obtenir la densité de monticules nanométriques retrouvés dans la bande de $1 \mu\text{m}$ de large montrée sur la figure 3.25 (a). Le résultat est un ratio de 2,5 monticules nanométriques par μm^2 . Les deux valeurs ne diffèrent pas de manière significative. Si l'on avait considéré un cas idéal, c'est-à-dire si des monticules nanométriques d'une taille moyenne (200 nm) ne pouvant être superposés avaient été générés sous forme de matrice carrée (un remplissage hexagonal est le vrai cas idéal), les valeurs auraient été d'autant plus proches. Dans ce cas particulier, le ratio aurait été de 25 monticules nanométriques par μm^2 . Ce calcul est mise en image dans la figure 3.26 (b).

Une telle comparaison est certainement intéressante, mais n'est pas assez convaincante pour imputer uniquement la responsabilité de la croissance parallèle de plusieurs filaments conducteurs aux sources de forts champs contenus sur le fil, puisque les électrodes infé-

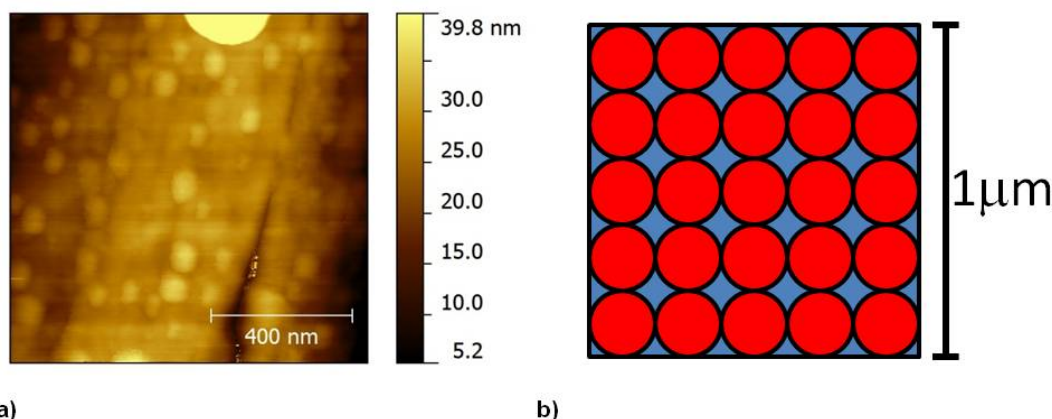


Fig. 3.26 – (a) Cartographie de la topographie par AFM de la surface du fil de Pt sur une région de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. (b) Représentation schématique du calcul effectué pour obtenir la densité de monticules nanométriques dans le cas idéal d'un remplissage carré.

rieures ont leurs propres sources de champs forts distribuées d'une manière différente. Des cartographies de la topographie par AFM des électrodes inférieures de Pt utilisées sont présentées dans les figures B.1 et B.2 de l'annexe B. En outre, la texture de la couche mince de TiO_2 n'est pas homogène puisqu'elle contient un mélange de grains et de joints de grains ce qui influence incontestablement la vitesse de croissance locale des filaments réduits de TiO_{2-x} .

Les figures 3.25 (a-b) ont démontré que de multiples filaments peuvent croître parallèlement tout en étant éloignés les uns des autres. Toutefois, on peut se demander à quoi ressembleraient-ils à l'échelle locale. Sont-ils constitués d'un seul gros filament ou d'une agglomération de petits filaments?

Plusieurs régions ayant subi un électroformage abrupt (scénario A) ont été étudiées par CAFM. La figure 3.27 (a) présente une mesure en gros plan de l'un des monticules nanométriques présentés dans la figure 3.25 (a). Les figures 3.27 (c-e) illustrent les répercussions d'un électroformage brusque sur l'échantillon J30. Les trois mesures de la topographie présentent des modifications topographiques majeures. La figure 3.27 (a) montre un monticule nanométrique considérable d'une taille de $300 \times 200 \times 100 \text{ nm}$. Les figures 3.27 (c) et (e) présentent toutes deux une morphologie s'apparentant à un cratère qui consiste en une agglomération de matière autour d'une cavité.

La présence d'une cavité située sous le monticule nanométrique montré dans la figure 3.27 (a) a été confirmée suite à une série de mesures effectuées sur celui-ci causant ainsi sa délamination. Cette cavité dont les dimensions sont de $200 \times 80 \times 40 \text{ nm}$ est exposée dans la figure 3.28 (a). La cavité présentée dans la figure 3.27 (c) s'étend sur 800 nm et, est d'une profondeur de 50 nm sous le niveau moyen de la surface de la couche mince tandis que

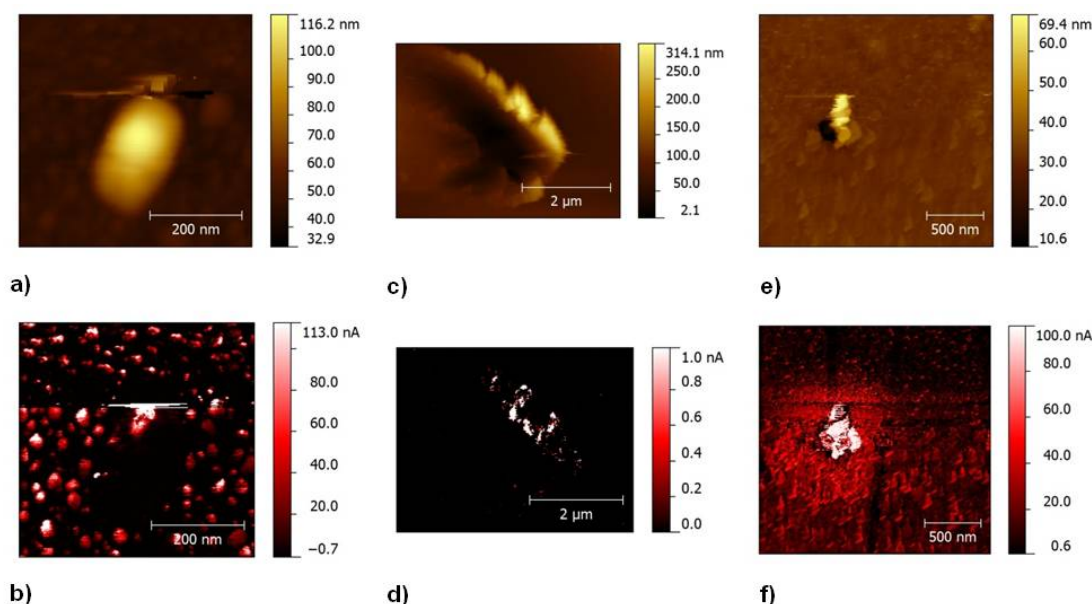


Fig. 3.27 – Cartographies (a-c-e) de la topographie et du courant réalisées par CAFM avec une résistance externe de $10\text{M}\Omega$, une tension de 2V et une échelle de courant de $10\ \mu\text{A}$ en (b), une tension de $0,5\text{V}$, une échelle de courant de $1\ \text{nA}$ en (d) et une tension de 1V et une échelle de courant de $100\ \text{nA}$ en (f). Les cartographies de courant ont été effectuées sur des régions des échantillons (b) S7E et (d-f) J30 ayant subi un électroformage abrupt. Une source d'instabilité a affecté la mesure en (b) et le revêtement métallique de Pt a laissé une empreinte sur la mesure en (f).

l'excédent de matière est empilé sur des dimensions de $800\ \text{nm}$ de largeur et de $120\ \text{nm}$ de hauteur. On se doit de rappeler que l'épaisseur de la couche mince est aux alentours de $30\ \text{nm}$, ce qui signifie que l'étape d'électroformage a creusé à l'intérieur de l'électrode inférieure de Pt. Dans la figure 3.27 (e), la cavité s'étend sur $170\ \text{nm}$ et a une profondeur de $25\ \text{nm}$ sous le niveau moyen de la surface de la couche mince. L'excédent de matière s'est réorganisé sur une largeur de $200\ \text{nm}$ et une hauteur de $40\ \text{nm}$.

Un calcul du volume de l'excédent de matière et de celui laissé par cet excédent (cavité) a été effectué avec les données de la figure 3.27 (c). Un histogramme fournissant la distribution en hauteur a été utilisé pour accomplir ce calcul. La somme du produit de l'aire associée à la taille des pixels de l'histogramme et de la hauteur de chaque pixel au-dessus et en dessous de la valeur de la hauteur moyenne fournie par le niveau moyen de la surface de la partie immaculée de la couche mince permet d'obtenir les volumes désirés. Un volume de $0,12\ \mu\text{m}^3$ et $0,37\ \mu\text{m}^3$ a été calculé respectivement pour la cavité et l'excédent. La principale source d'erreur provient du positionnement et de la mise à niveau du plan de coupe permettant d'obtenir la distinction entre les deux volumes. Une erreur de positionnement de $2\ \text{nm}$ a été considérée ce qui donne des volumes respectifs de $0,15$ and $0,35\ \mu\text{m}^3$ pour la cavité et l'excédent dans le cas où le plan de coupe est situé plus haut. Le volume de l'excédent de matière est significativement plus important que celui de la cavité laissée derrière par

250%. Cela correspond à une décroissance de la densité volumique d'un facteur un tiers.

Pour ce qui est du courant, les figures 3.27 (b-d-f) illustrent assez bien le spectre des cas observés. D'un côté de ce spectre de cas (figure 3.27 (b)), on retrouve l'excédent de matière qui affiche peu ou pas de signes de conduction à l'exception du bord supérieur où la mesure semble devenir instable. La figure 3.28 (a) révèle que l'excédent de matière recouvrait la cavité dont les bords présentent une conductivité améliorée par rapport à l'état vierge. Du côté opposé de ce spectre de cas (figure 3.27 (f)), on peut voir l'excédent de matière conductible sur l'intégralité de sa superficie. En outre, la couche mince non-endommagée qui entoure la région sous forme de cratère, démontre une conductivité améliorée par rapport à celle de l'état vierge. Dans le milieu du spectre de cas (figure 3.27 (d)), on retrouve l'excédent de matière possédant une conductivité très localisée entourée par de la matière isolante. Les régions conductrices décrites dans les deux cas précédents ont presque un caractère ohmique et leur courant n'est limité que par la limite d'échelle de l'amplificateur. La largeur des régions conductives dans la figure 3.27 (d) varie entre 10 et 300 nm.

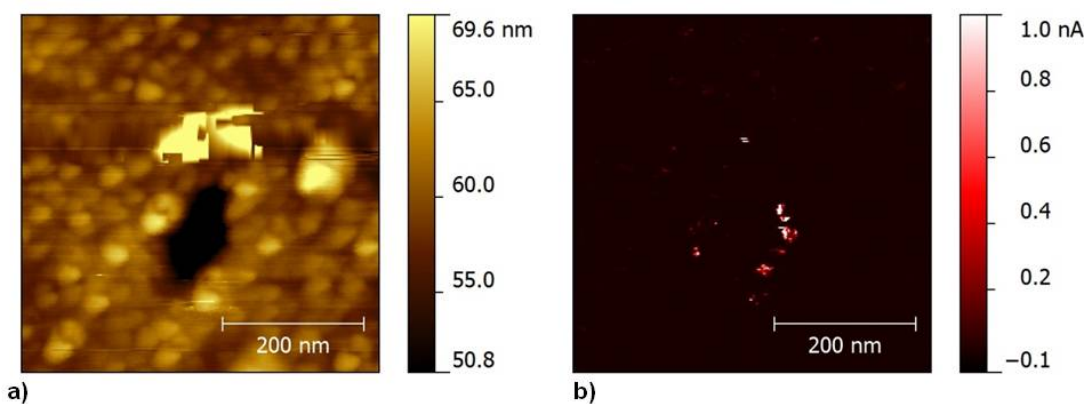


Fig. 3.28 – Cartographies (a) de la topographie et (b) du courant réalisées par CAFM sur la région électroformée montrée dans les figures 3.27 (a-b) suite au retrait du monticule nanométrique. Les conditions de cartographies du courant incluent l'utilisation d'une résistance externe de $10\text{M}\Omega$ comme limite de courant, d'une tension appliquée de $0,2\text{V}$ et d'une échelle de courant de 1 nA .

Des cartographies de mesures spectroscopiques comme la spectroscopie Raman ont été effectuées sur la structure présentée à la figure 3.27 (c) et comme la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons-X sur la structure présentée à la figure 3.27 (e).

La figure 3.29 (a) compare les signatures Raman provenant de la région électroformée et loin de celle-ci à la signature de la structure d'anatase. Trois pics additionnels centrés autour de 118 , 370 et 500 cm^{-1} apparaissent sur le spectre obtenu sur la région électroformée. Ces pics correspondent bien aux pics principaux de la structure cristalline d'anatase. Une

cartographie de l'intensité de la raie spectrale à 118 cm^{-1} illustrée sur la figure 3.29 (b) confirme la présence d'anatase dans le matériau formant l'excédent.

Les trois régions conductrices observées dans la figure 3.27 (f) ont été analysées par spectromicroscopie à rayons-X de photo-électrons. Une référence vers une description des paramètres expérimentaux et du montage utilisés est donnée dans la section 2.2.8. La figure 3.30 compare les spectres près des fronts d'absorptions L du Ti en (a) et K du O en (b) en établissant une moyenne des spectres individuels obtenus sur les régions identifiées dans la cartographie X-PEEM présentée dans la figure 3.30 (c). La cartographie exprime l'intensité autour de la raie spectrale à 459,2 eV.

L'analyse des deux composantes du spectre de l'état vierge (bleu) a été faite en les comparant avec les données NEXAFS provenant de la littérature réalisées sur du rutile et de l'anatase[140]. Les formes cristallines du TiO_2 , anatase et rutile, sont brièvement introduites à la section 1.5.1. La comparaison indique une assez bonne concordance entre la position des pics principaux. Toutefois, plusieurs différences existent dans l'allure générale du spectre bleu avec celles des spectres de rutile et d'anatase individuels. Par exemple, on constate une plus grande intensité pour le pic B comparativement au pic C et de même pour le pic H sur le pic I ce qui est une indication de la présence d'anatase plutôt que de celle du rutile. Néanmoins, la présence de trois pics distincts dans la gamme d'énergie allant de 535 à 545 eV plutôt que deux est une signature de la présence du rutile. Ces précédentes observations forcent l'interprétation d'un mélange de phase ce qui est confirmé par le spectre XRD de l'échantillon J30 présenté sur la figure 2.2 (a).

Les courbes rouges et noires correspondent aux spectres mesurés sur les régions les plus conductrices. L'hypothèse, ici, est qu'une conductivité augmentée est attribuable aux différents degrés de réduction locale des phases de TiO_2 . Pour le vérifier, une comparaison avec des spectres obtenus lors d'une étude sur des phases réduites du TiO_2 a été effectuée. Lors de cette étude, les phases réduites ont été générées par un retrait préférentiel des atomes d'oxygène en variant le temps d'exposition du TiO_2 à un faisceau d'ions d'argon[141].

En allant des spectres en bleu vers les spectres en noir, une tendance de lissage général peut être observée. De plus, les pics B et C ainsi que les pics K et L semblent fusionner pour devenir simplement les pics B'' et K'' sur la courbe en noir. Plus la conductivité d'une région augmente, plus la distinction entre les doublets de pics (A'',B''), (D'',E''), (H'',I'') et (J'',K'') semble devenir floue. La présence de cations réduits et d'un désordre partiel dans les régions en rouge, et encore plus en noir, est cohérente avec l'observation précédente couplée avec la disparition des pics F et G. Cependant, une bien meilleure résolution en énergie aurait été requise afin de fournir les valeurs quantitatives des ratios de Ti/O ou

des ratios entre les cations aux différents états d'oxydation (Ti^{3+} , Ti^{4+}) présents dans les régions analysées.

Il est important de mentionner que deux facteurs pourraient perturber l'interprétation précédente. Premièrement, Lusvardi et al. ont utilisé un échantillon d'anatase (100) uniquement et non un mélange de phase. Deuxièmement, le relief topographique important de la région en noir a probablement modifié le nombre d'électrons collectés et affecté la qualité des spectres mesurés à cet endroit. Néanmoins, on suppose que la tendance globale des spectres demeure comparable.

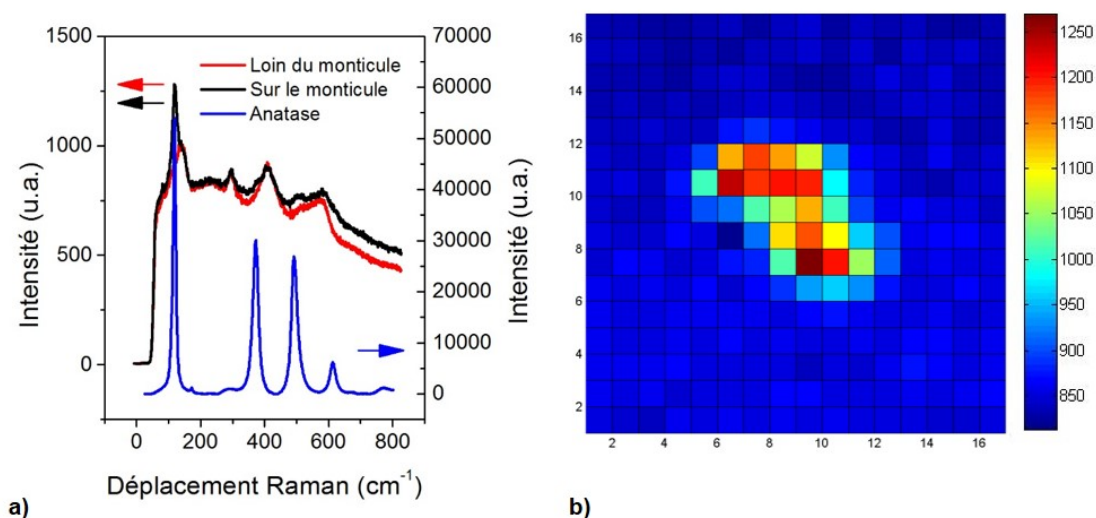


Fig. 3.29 – (a) Comparaison entre les spectres Raman réalisés sur la région électroformée (noir) et loin de celle-ci (rouge) avec le spectre Raman de l'anatase (bleu). La région électroformée est présentée dans les figures 3.27 (c-d). (b) Cartographie confocale Raman de 16×16 points ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de l'intensité de la raie spectrale à 118 cm^{-1} réalisée avec un temps d'intégration de 300 secondes et une illumination par laser vert centré autour de la structure montrée dans les figures 3.27 (c-d).

Les résultats illustrés dans les figures 3.25 à 3.30 sur l'étude locale de l'issue d'un électroformage par balayage de courant sous la polarité négative révèlent d'importants détails. Il s'est avéré que des procédures d'électroformage comparables ont produit des issues variables probablement reliées à la variabilité des conditions de température locale. De plus, il a été constaté que l'électroformage provoque l'éruption de matériau fondu. Cette éruption est probablement due à la formation de bulles d'oxygène à l'électrode inférieure qui s'échappent en se frayant un corridor au travers du matériau fondu. Il a aussi été observé que le matériau fondu peut se recristalliser sous forme d'anatase, mais la présence de canaux conducteurs, les spectres NEXAFS et le calcul d'un plus grand volume composant l'excédent de matière suggèrent aussi la coexistence d'une phase poreuse ou remplie de défauts. La présence de filaments conducteurs a été observée avec une distance interfila-

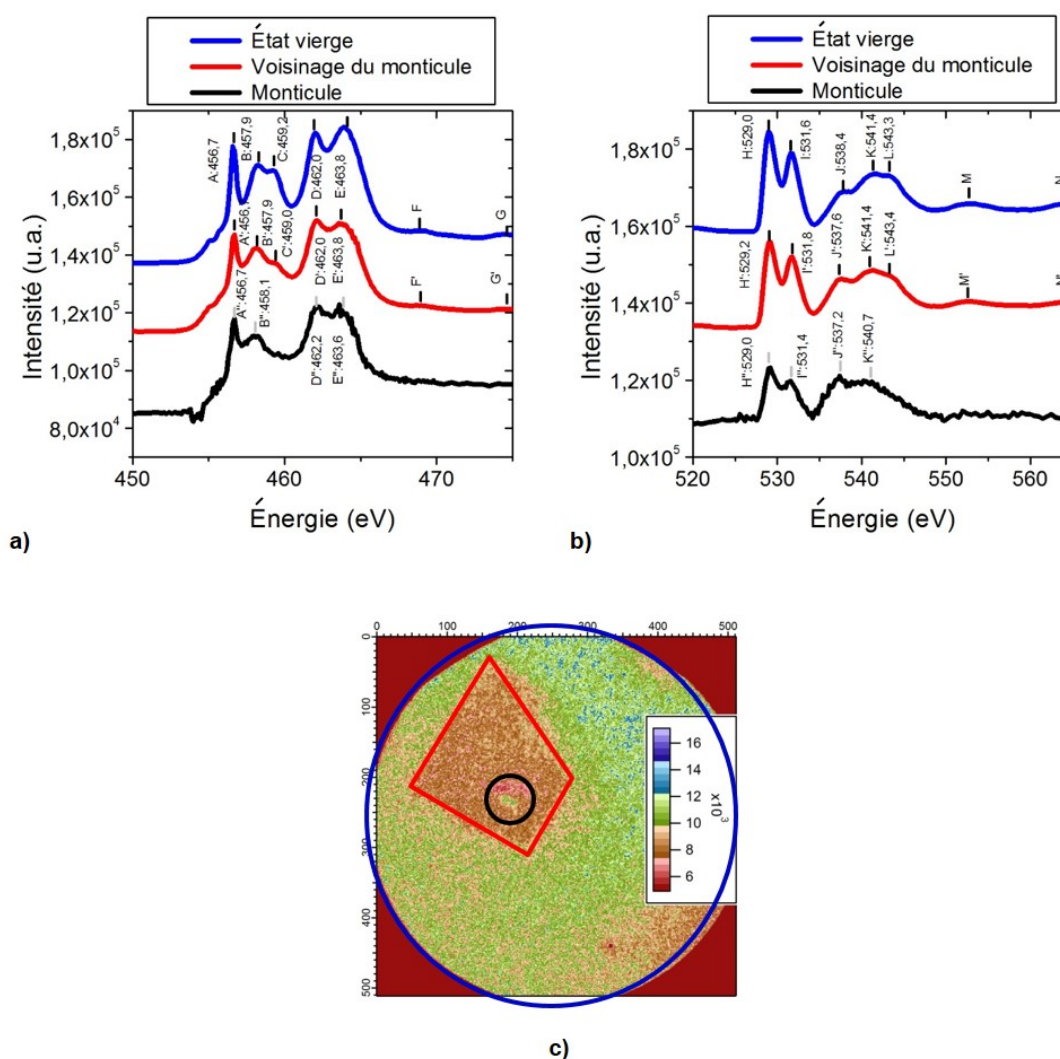


Fig. 3.30 – Spectres NEXAFS autour des fronts d’absorption (a) L du Ti et (b) K du O obtenus sur la région électroformée montrée dans les figures 3.27 (e-f). (c) Cartographie par X-PEEM de la raie spectrale à 459,2 eV réalisée avec un champ de vision de 5 μm de large affichant les régions utilisées pour effectuer l’intégration des spectres présentés en (a-b).

ment variable. Dans certains cas, une absence de filaments a aussi été identifiée lorsque le matériau fondu a recouvert la région électroformée.

La présence d’une région uniforme dont la surface contient plus de défauts que celle de l’état vierge a été découverte à très grande proximité d’un filament très conducteur. Cette région n’a démontré aucun signe de fusion. Cela suggère qu’un phénomène de réduction sur une grande surface agit en concurrence avec une réduction plus localisée du matériau. Si le deuxième phénomène l’emporte sur le premier, alors un électroformage comme celui du scénario A se produira, mais si c’est le premier phénomène, l’issue de l’électroformage sera comme celle du scénario B.

Des études locales par CAFM n'ont pu être effectuées sur les régions ayant subi un électroformage de type B. Néanmoins, la figure 3.31 révèle un comportement intéressant. Il y est montré qu'une succession de balayages de courant, dont le courant maximal est incrémenté à chacun des balayages, réalisés sous une polarité négative avec un fil de Pt sur l'échantillon J30, module de manière continue la résistance de la région électroformée. Le neuvième balayage indique qu'un incrément du courant maximal de balayage en balayage est requis afin de pouvoir faire décroître davantage la résistance. Une comparaison de la résistance mesurée à $4 \mu\text{A}$ entre le premier et le dernier balayage donne un petit ratio de 2.

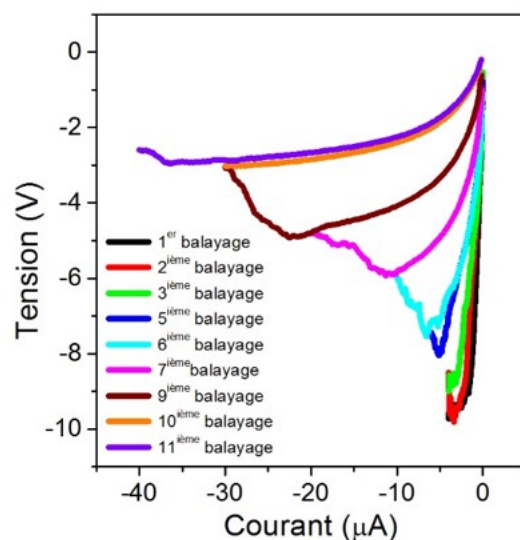


Fig. 3.31 – Succession de balayages de courant réalisés sous une polarité négative avec un fil de Pt sur l'échantillon J30. Le courant maximal a été incrémenté à chaque balayage à l'exception du neuvième.

Le fait que des courants aussi élevés ne provoquent pas d'électroformage brusque soulève un questionnement. Une hypothèse serait que la densité de courant est en fait très faible dans de cette situation. Un courant distribué sur une surface plus grande risque moins de causer un chauffage Joule localisé ce qui semble provoquer une brisure brusque.

Dans tous les cas, la prochaine section se consacre à l'étude des comportements de commutation qui suivent chaque type d'électroformage. Elle présente aussi les résultats de commutation obtenus par une pointe de CAFM sur une région électroformée de type A.

3.4 Commutation résistive

Selon la documentation retrouvée dans la littérature[81], l'électroformage de type A devrait mener vers la commutation résistive unipolaire et le type B mène vers la commutation résistive bipolaire.

Des tentatives afin d'observer des courbes d'hystérèse de commutation résistive avec le fil de Pt ont été effectuées sur les régions électroformées de deux différents façons.

Les conditions d'électroformage du scénario B ont été présentées dans la section précédente dans la figure 3.31. Pour ce qui est de la caractéristique initiale mesurée avant l'électroformage, elle est présentée dans la figure 3.32 (a). L'allure de la courbe initiale se compare adéquatement à n'importe quelle courbe mesurée sur l'échantillon J30. Une mesure d'hystérèse a été obtenue avec succès suite à une étape intermédiaire, connue sous le nom de seconde étape d'électroformage[82]. Cette dernière est une seconde décroissance draconienne de la résistance provoquée par un balayage de tension survenant suite à une première grande décroissance initiée soit par un premier balayage de courant ou un autre balayage de tension. Cette seconde étape d'électroformage, en noir dans la figure 3.32 (b), a été effectuée en balayant la tension avec une limite de courant de $100 \mu\text{A}$ sous la polarité où l'opération de réinitialisation est attendue. Une limite de courant de 1 mA a été imposée pour la mesure d'hystérèse. Cette mesure a été initiée par une opération d'initialisation qui consiste en un balayage aller-retour allant de 0V à $-0,7\text{V}$ et suivi d'une opération de réinitialisation sous la polarité positive avec un balayage aller-retour jusqu'à 1V . Des signes visibles de résistance différentielle négative furent perceptibles lors de l'opération de réinitialisation.

Comme on l'a vu, la première partie de l'électroformage était peu intense, puisque la résistance durant cette procédure n'a été réduite que d'un facteur 2. Pourtant, le deuxième électroformage a généré un niveau de résistance inférieur de trois ordres de grandeur à celui de la valeur initiale. Les courbes rouges dans la figure 3.32 (b) montrent clairement que la résistance est entièrement rétablie à la suite d'un cycle d'hystérèse. De plus, ce cycle semble être symétrique ce qui indique que le courant n'est pas limité par une interface spécifique. La différence de résistance entre les états ouvert (*ON*) et fermé (*OFF*) est environ d'un ordre de grandeur.

Les conditions d'électroformage du scénario A sont présentées dans la figure 3.33 (b) où l'on peut apercevoir une brisure brusque. Les études initiales, effectuées avant l'étape d'électroformage, montrées sur la figure 3.33 (a), présentent une caractéristique I-V symétrique ce qui est typique de l'échantillon S8E. Des efforts subséquents dans le but d'observer un

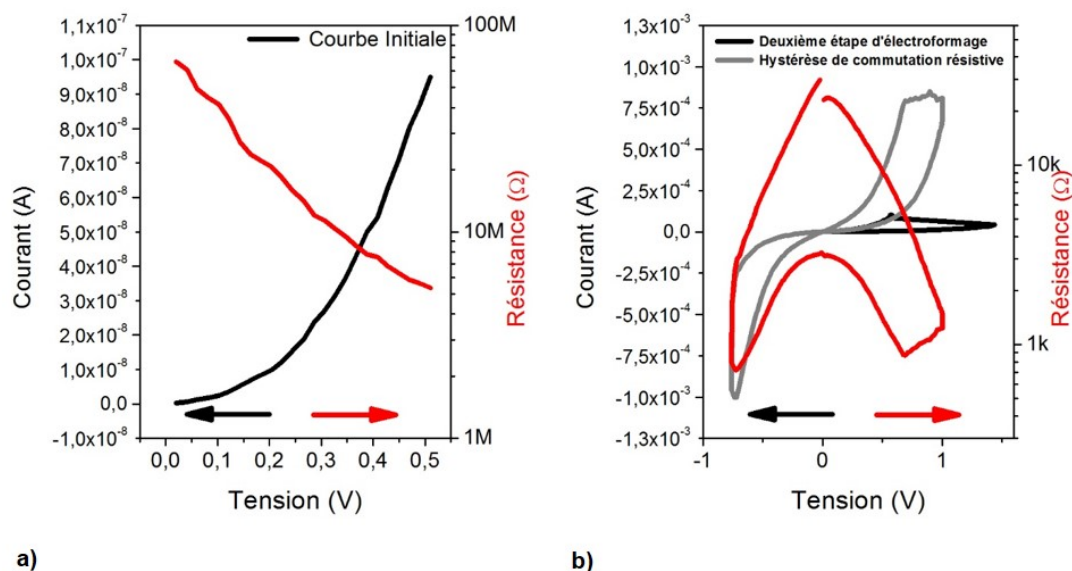


Fig. 3.32 – (a) Courbe initiale sous la polarité positive. (b) Séquence de commutation réalisée avec une limite de courant de $100 \mu\text{A}$ et un fil de Pt comme électrode supérieure sur une région électroformée de type B de l'échantillon J30. Une deuxième étape d'électroformage (noir) a été effectuée avant d'entreprendre la mesure d'hystérèse (gris).

comportement unipolaire ont plutôt révélé la présence d'un comportement bipolaire sous-jacent. La littérature nous enseigne[81, 142] qu'à la suite d'un électroformage brusque, un comportement potentiellement unipolaire peut être transformé en un comportement bipolaire en recourant à un choix particulier de paramètres pour effectuer le balayage de tension qui suivra. On peut reconnaître un tel exemple dans la figure 3.33 (c). Afin que la conversion puisse se produire, une étape intermédiaire obligatoire prenant la forme d'une première opération de réinitialisation (courbe noire dans la figure 3.33, (c)) sous une polarité négative, a été requise. Cette opération de réinitialisation joue un rôle opposé à celui que la deuxième étape d'électroformage a joué dans le cas précédent de commutation résistive. Au lieu d'être une opération d'initialisation où une opération de réinitialisation était attendue, c'est plutôt l'inverse qui s'est produit. Le cycle d'hystérèse subséquent a été enregistré, d'abord en balayant aller-retour de 0 à 1,5V pour effectuer une opération de réinitialisation. Par la suite, un balayage de tension de 0 à -1V a fait sauter le courant dans la limite établie à $-50 \mu\text{A}$ pour compléter l'opération d'initialisation.

La première opération de réinitialisation a augmenté d'un facteur 10 la résistance obtenue suite à l'électroformage. La suivante l'a davantage augmenté, la portant à un facteur 50. La courbe rouge dans la figure 3.33 (c) montre clairement que la dernière opération d'initialisation ramène la résistance au niveau où elle était avant la deuxième réinitialisation. Néanmoins, une asymétrie claire est perceptible sur ce cycle d'hystérèse puisque la polarité positive semble offrir une meilleure conduction et un ratio de résistance entre les

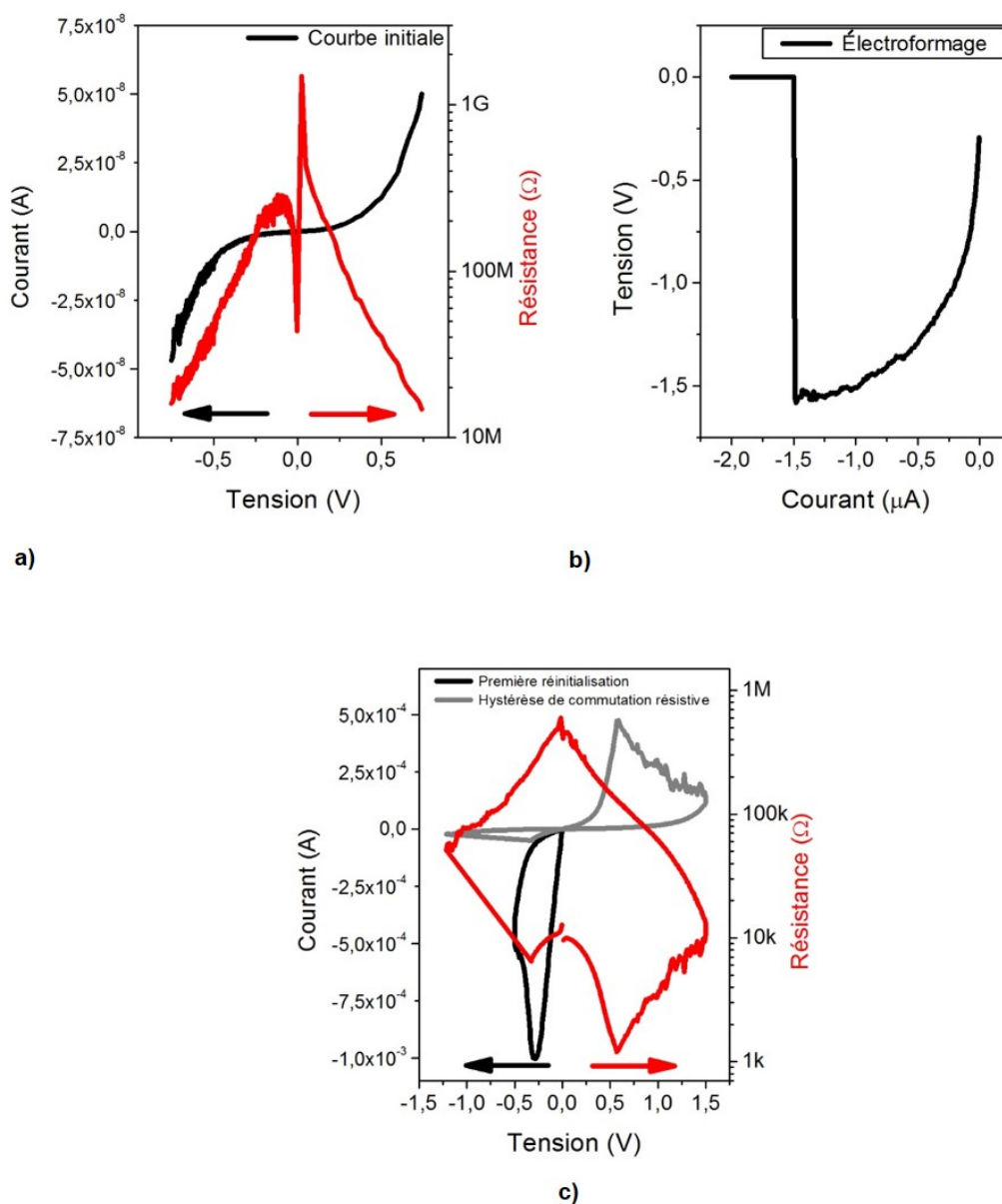


Fig. 3.33 – (a) Courbe initiale réalisée sous les deux polarités. (b) Procédure d'électroformage de type A effectuée par balayage de courant. (c) Séquence de commutation réalisée avec une limite de courant établie à 1 mA et un fil de Pt comme électrode supérieure sur l'échantillon S8E. Une première opération de réinitialisation (noir) a été effectuée avant la mesure du cycle d'hystérèse (gris).

états ouvert (*ON*) et fermé (*OFF*) plus importants. Cette asymétrie a été introduite par l'étape d'électroformage et la première opération de réinitialisation.

Les résultats précédents obtenus avec un fil robuste et mobile de Pt agissant comme électrode supérieure sont certainement prometteurs puisqu'ils servent de démonstration de faisabilité en ce qui a trait à l'étude des comportements de commutation résistive. Ce-

pendant, l'interprétation de tels comportements est beaucoup discuté dans la littérature scientifique. La motivation réelle derrière ce projet était d'étudier le phénomène de commutation résistive avec une pointe d'AFM dans le but d'obtenir une corrélation de celle-ci avec la morphologie locale du TiO_2 et d'établir la limite d'extensibilité de ce phénomène dans ce matériau. Toutefois, un problème évident a été découvert lorsqu'il a été constaté que l'étape d'électroformage avec une pointe d'AFM ne pouvait être franchie sans que cette dernière ne perde ses capacités de mesures, pourtant nécessaires pour les analyses qui suivent. Pour contourner ce problème, un fil de Pt a été introduit pour faire le travail d'électroformage. Il a déjà été démontré que la conduction de filaments générés lors d'électroformage abrupt peut être étudiée par CAFM sans dommages additionnels. Pourtant, la possibilité de moduler la résistance d'une région électroformée avec une tension appliquée avec un contact nanométrique reste à démontrer.

À cet effet, une région de l'échantillon S15E a été électroformée de façon abrupte. Les conditions d'électroformage furent similaires à celles présentées dans la figure 3.24 (a). Les figures 3.34 (a) et (b) montrent une représentation tridimensionnelle d'un balayage de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ effectué par CAFM avec une tension appliquée de 1V sur la région électroformée. Le courant a été mesuré exceptionnellement avec l'échelle de 2 mA du picoampèremètre sans la présence d'une résistance externe. Le picoampèremètre permet une cartographie de courants plus importants, mais sa résolution est limitée par un bruit qui embrouille tout signal en dessous de $1 \mu\text{A}$ à cette échelle. La figure 3.34 (a) met en relief comment l'électroformage a été extrêmement abrupt à l'endroit où une structure en forme de cratère a été repérée. Le résultat obtenu par cet électroformage a été particulièrement violent puisque la largeur de la cavité s'étend sur 800 nm et sa profondeur sur 70 nm. Une telle profondeur indique que l'électrode inférieure a été délaminiée et que celle-ci s'est peut-être retrouvée à l'intérieur de la matière fondue entourant la cavité. La figure 3.34 (b) met en lumière la présence de filaments extrêmement conducteurs contenus dans la matière fondue. Certains filaments offrent une résistance aussi faible que $1 \text{k}\Omega$.

Les capacités de commutation résistive du matériau fondu ont été sondées par deux méthodes. La première méthode utilisée a été l'application d'une séquence de commutation sur la région identifiée par le carré jaune dans la figure 3.34 (b). Cette séquence consiste à appliquer en alternance deux fois de suite une tension d'écriture de -1V et 1V. Entre les opérations d'écriture, des cartographies de lectures ont été effectuées avec une tension de lecture de 20mV appliquée à la pointe. Les figures 3.34 (c-f) présentent les changements occasionnés par la séquence de commutation.

On peut voir que l'écriture avec une tension négative réduit clairement la conductivité de certains filaments, au minimum par un facteur 4, et qu'avec une tension positive, elle

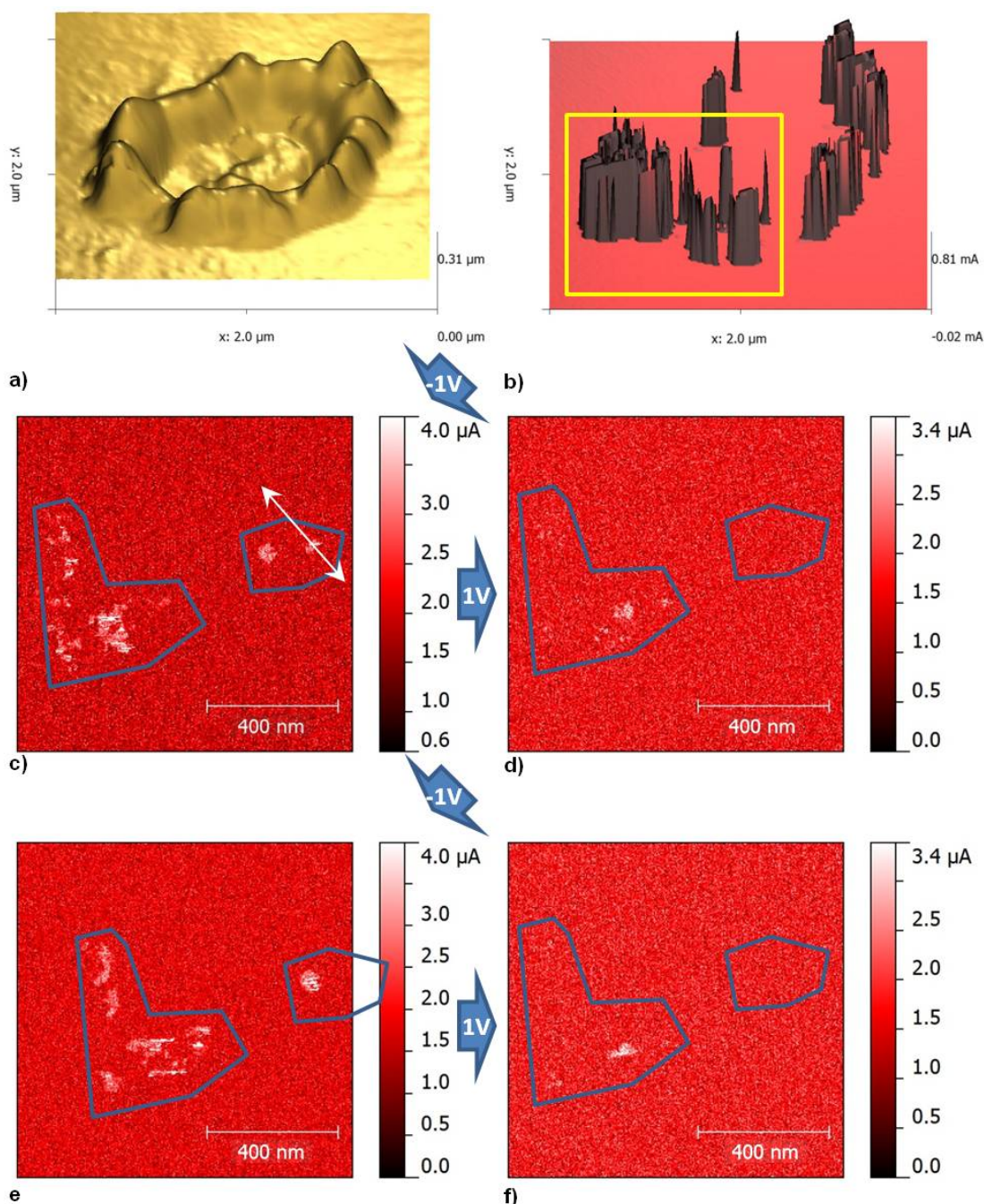


Fig. 3.34 – Représentations tridimensionnelles de cartographies (a) de la topographie et (b) du courant réalisées par CAFM et mesurées avec l'échelle de 2 mA d'un picoampèremètre sans résistance externe sur une surface de l'échantillon S15E électroformée abruptement. (c-f) Cartographies du courant enregistrées avec une tension de lecture de 20mV sur la région identifiée par un carré jaune en (b) après des opérations d'écriture dont la tension et l'ordre dans lequel celles-ci ont été effectuées est indiquée par les flèches bleues. La flèche blanche à double sens est la position de la section transversale montrée dans la figure 3.35 (a).

réanime certains de ces filaments. Une fois de plus, un comportement de commutation bipolaire a été observé alors qu'un comportement unipolaire était attendu. La vraie nature de l'effet provoqué par l'application d'une tension négative est difficile à évaluer à cause d'un manque de précision en courant. La variabilité de la position de certains filaments entre les opérations d'écriture suggère que le chemin emprunté par le filament à l'intérieur du matériau peut être modifié. En même temps, certains filaments réapparaissent toujours au même endroit suggérant ainsi que seule la conductivité du filament est modifiée, mais qu'elle ne peut être mesurée à l'intérieur du bruit.

La seconde méthode a consisté à influencer directement un filament conducteur en le soumettant à un balayage de tension sous les deux polarités afin d'obtenir un cycle d'hystérèse. La figure 3.35 (b) affiche un cycle d'hystérèse mesuré avec succès ce qui valide le comportement observé durant la séquence de commutation. Une différence de quelques centaines d'Ohms sépare les états ouvert (*ON*) et fermé (*OFF*). Des courants considérables allant jusque dans la gamme des mA ont été mesurés. Étonnamment, cela n'a pas empêché la pointe de continuer à mesurer.

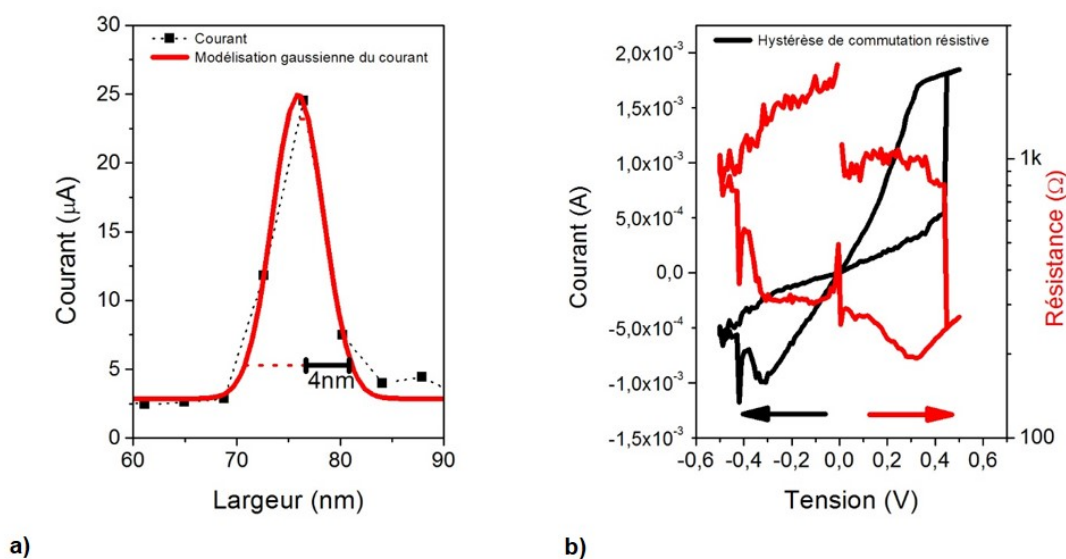


Fig. 3.35 – (a) Section transversale du courant prise sur un filament conducteur mesuré dans la figure 3.34 (c). (b) Cycle d'hystérèse ponctuel enregistré sur un filament conducteur de la figure 3.34 (b).

Une section transversale prise sur un filament conducteur identifiée par une flèche blanche à double sens dans la figure 3.34 (c) est montrée dans la figure 3.35 (a). Le même critère ayant été utilisé dans les figures 3.3 (a-b) a été employé. Il y est indiqué qu'un filament d'un rayon à l'interface supérieure de 4 nm peut être détecté. Ce dernier calcul présente une résolution améliorée sur ce qui a été mesuré dans les sections précédentes.

Dans cette section (3.4), il fut démontré que des régions ayant été électroformées abruptement avec un fil de Pt mènent à une commutation résistive bipolaire. De plus, il a été montré que ces régions composées de filaments conducteurs ayant un rayon aussi petit que 4 nm peuvent être influencées directement par une pointe de CAFM. À savoir si le rayon demeure 4 nm sur toute l'épaisseur de la couche mince, cela ne peut être prouvé avec cette méthode. En plus, aucune modification morphologique du matériau électroformé n'a été observée suite à l'application d'une tension. C'est peut être la raison pour laquelle la pointe a réussi à rester indemne à d'aussi forts courants.

Même si l'interprétation de certains résultats a été fournie *in situ* dans les sections qui ont précédé, la section 5.1 essaiera de combiner les résultats obtenus afin de fournir une image globale des phénomènes observés et étudiés.

3.5 Influence d'une compression mécanique sur la commutation résistive engendrée par une brève tension

La présente section a pour but de rapporter une observation intéressante en lien avec la commutation résistive engendrée par une brève tension, mais ne suit pas exactement les lignes directrices du présent travail.

Jusqu'à maintenant, toutes les déformations morphologiques ont été considérées comme étant des conséquences et des produits dérivés des changements de conductivité provoqués par l'application d'une tension. L'expérience qui suit essaie de vérifier les implications que peuvent avoir un renversement de la relation de cause à effets entre les déformations et la conductivité. Cela est réalisé en provoquant une compression localisée intentionnelle et contrôlée de l'état vierge de l'échantillon J30 et en mesurant son effet sur la conductivité de deux LRS créés en appliquant une tension avec deux potentiels différents.

Le prochain paragraphe décrit les conditions expérimentales dont les trois étapes sont résumées sur la légende présentée dans la figure 3.36 (d). Dans la figure 3.36 (a), une cartographie de la topographie par AFM de la région comprimée de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ est montrée, tout comme l'est la mesure des forces de friction dans la figure 3.36 (b). La première étape, la compression de la couche mince, a été effectuée en martelant en mode non-contact (*tapping*) la surface avec une pointe d'AFM en silicium et en utilisant une forte oscillation de $1 \mu\text{m}$ d'amplitude pic-à-pic. L'étape suivante, l'écriture de deux LRS, a été effectuée en appliquant une tension de 3V (coin inférieur droit) et de 6V (coin inférieur gauche) sur deux régions de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ à l'intersection des régions comprimée et vierge. La dernière

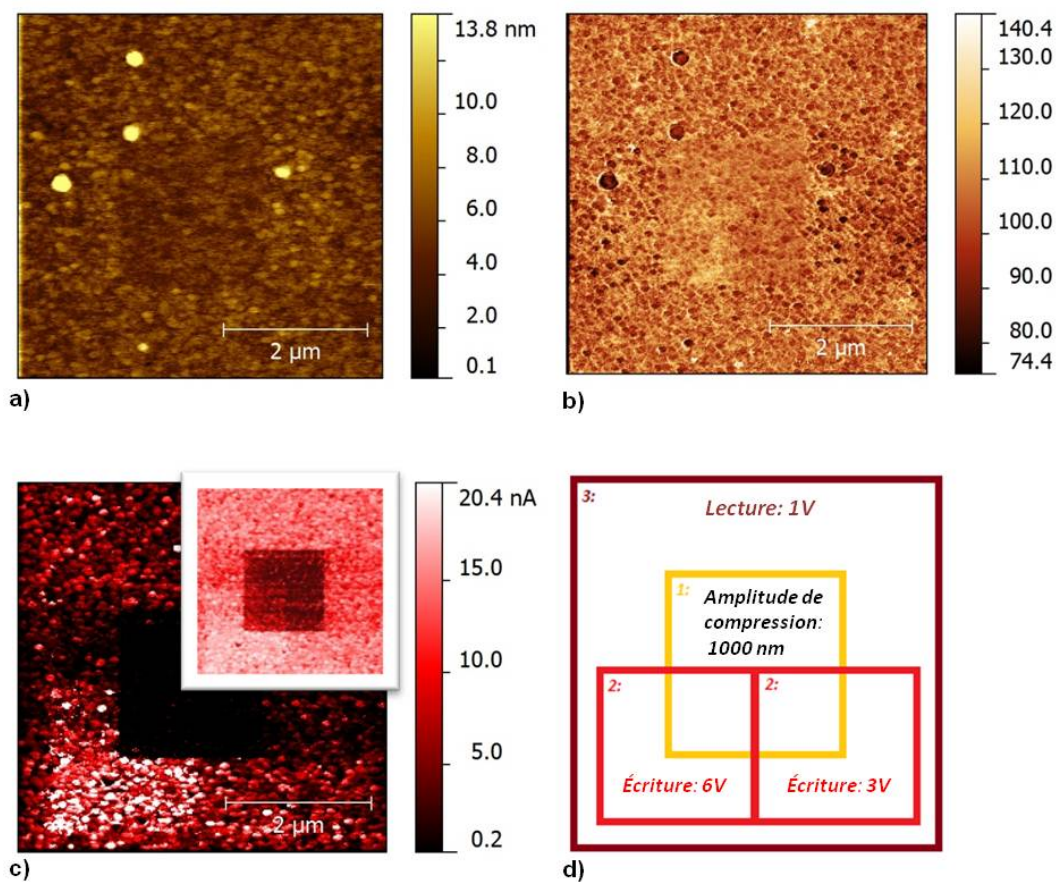


Fig. 3.36 – Images réalisées par CAFM (a) de la topographie, (b) des forces de frictions et (c) du courant obtenu avec une tension de lecture de 1V sur une région comprimée. L'image en médaillon en (c) est le logarithme du courant. (d) Légende explicative détaillant l'ordre et la position où les étapes expérimentales ont été effectuées.

étape, la lecture de la région entière ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$), a été faite avec une tension de lecture de 1V.

En utilisant l'hypothèse que l'électrode inférieure est incompressible, une réduction moyenne approximative de la hauteur de 1 nm (3% de l'épaisseur de la couche mince) sur la région comprimée a été calculée. Un contraste clair mettant en évidence une réduction des forces de frictions sur la région comprimée a été observé dans la figure 3.36 (b). De plus, des réductions de la rugosité de surface et de la taille moyenne des grains ont été déduites. Cinq différents ratios de résistances ont été compilés à partir de la figure 3.36 (c). Ceux-ci sont (a) les régions non-comprimées écrites avec +6V versus celles non-écrites ($R_{OFF}/R_{ON}=3.3$), (b) les régions comprimées écrites avec +6V versus celles non-écrites ($R_{OFF}/R_{ON}=4.0$), les régions non-comprimées écrites avec +3V versus celles non-écrites ($R_{OFF}/R_{ON}=1.3$), (d) les régions comprimées écrites avec +3V versus celles non-écrites ($R_{OFF}/R_{ON}=2.6$) et (e) les régions vierges mais comprimées versus les régions vierges

non-comprimées ($R_{\text{vierge,comp.}}/R_{\text{vierge,non-comp}}=40$).

Ces constatations suggèrent qu'une modulation à l'interface (par exemple, la barrière de Schottky) est à l'origine de la commutation résistive sans électroformage. Ces résultats sont publiés par Mathieu Moretti, Mischa Nicklaus, Christian Nauenheim et Andreas Ruediger dans le *International Journal of Nanoscience* Vol. 11, No. 4 (2012) 1240025 (3 pages).

Chapitre 4

Effet photovoltaïque de volume dans le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$

Le chapitre suivant présente les résultats obtenus par suite de l'étude locale de l'effet photovoltaïque de volume (BPVE) sur des échantillons de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO) réalisée avec la microscopie à force atomique en mode photoconduction (PCAFM). Ces résultats sont présentés selon l'ordre des conditions nécessaires à l'observation de l'effet photovoltaïque de volume et son optimisation.

La section 4.1 décrit la morphologie et les propriétés ferroélectriques des échantillons analysés. La section suivante (4.2) met en évidence divers processus physiques impliqués dans les propriétés photoinduites observées. Des mesures d'absorption macroscopiques ont été utilisées pour interpréter les trouvailles photoinduites. La section qui suit (4.3) propose certains facteurs pouvant influencer le degré de corrélation entre le courant de court-circuit et les domaines ferroélectriques. La dernière section (4.4) décrit le développement d'un nouvel outil scientifique permettant de cartographier des quantités photovoltaïques et révèle les résultats obtenus lors de son implémentation sur un autre échantillon ferroélectrique, le PbTiO_3 .

4.1 Caractéristiques initiales

Ultimement, l'intention générale est d'observer l'effet photovoltaïque dans des couches minces de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ en fonction de la distribution de leurs domaines ferroélectriques. Même si l'effet global a déjà été démontré avec des électrodes macroscopiques[38], le pre-

mier défi consiste à l'identification d'un quelconque effet photovoltaïque par la technique expérimentale du PCAFM dont la taille des électrodes (pointes) est inférieure de plusieurs ordres de grandeur. En ce moment, il n'y aucune certitude permettant de savoir si cet effet peut générer un courant suffisamment grand et pouvant être mesuré.

Stratégiquement, une sélection de trois échantillons a été retenue pour cette étude. La stratégie de sélection consiste à utiliser des échantillons synthétisés avec différentes conditions de dépôt sur des substrats ayant diverses orientations cristallines dans l'espoir que des conditions favorables de ferroélectricité, mais aussi d'absorption soient remplies. Les trois échantillons choisis ont été synthétisés par ablation laser puisque cette technique possède l'avantage d'offrir un très bon transfert stoechiométrique de la cible vers la couche mince. L'orientation du substrat et les paramètres de dépôt pour chaque échantillon ainsi que la méthode de dépôt en elle-même sont décrits à la section 2.1.2. De plus, l'obtention de phases voulues de pur $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ a été confirmée par la figure 2.3 présentée à la section 2.1.2. Il est prévu que chaque échantillon soit déposé épitaixialement puisque cela permet d'avoir le système le mieux défini pour y effectuer des mesures.

Le début de l'étude vise à évaluer les morphologies de surface des échantillons sélectionnés et leur degré d'épitaxie. Cette tâche a été accomplie en effectuant des cartographies de la topographie sur des régions aléatoires de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ en mode contact par AFM. Les morphologies des échantillons A, B et C tels que synthétisés sont respectivement montrées dans les figures 4.1 (a-b-c).

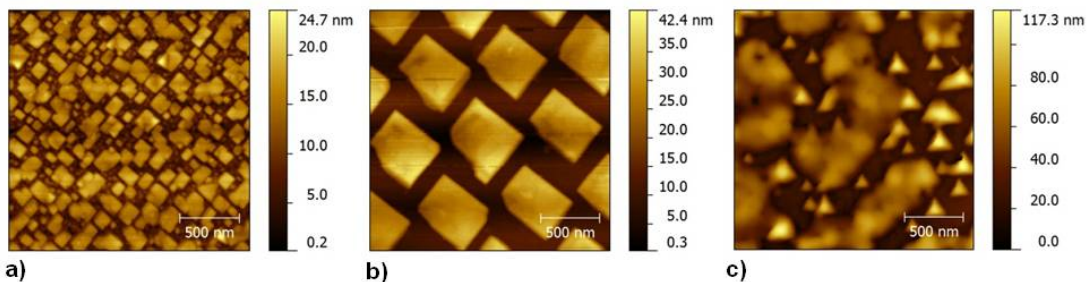


Fig. 4.1 – (a-b-c) Cartographies de la topographie des échantillons A, B et C réalisées par AFM sur une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

L'image topographique de l'échantillon A (figure 4.1 (a)) révèle une croissance auto-assemblée organisée d'îlots carrés nanogranulaires de tailles diverses. Ces îlots se déclinent en un amalgame de tailles, mais deux gammes de tailles semblent dominer. Il y a donc de larges îlots dont la largeur varie entre 50 et 250 nm et d'autres, dont la largeur est de beaucoup inférieure à 50 nm, remplissant ainsi les vides laissés par les plus gros îlots. Les grains les plus larges s'élèvent en moyenne à plus de 10 nm au-dessus des plus petits créant ainsi une rugosité de surface (RMS) établie à 3,9 nm. Une excroissance de symétrie

triangulaire est visible sur quelques coins d'îlots carrés.

La figure 4.1 (b) illustre que la croissance imposée[121] a été une réussite. Une grille d'îlots rectangulaires quasi-identiques de dimension de 600x430x20 nm a été observée. Des traces de croissance entre les grains ont été détectées suggérant ainsi la présence d'une couche de mouillage amorphe.

Dans la figure 4.1 (c), on voit que la croissance auto-assemblée sur un substrat orienté selon la direction (111) mène à la formation de deux types de structure. Des triangles isolés et orientés de façon identique sont l'une des structures, l'autre est une agglomération de grains mal définis. En moyenne, les îlots triangulaires sont équilatéraux avec des côtés de 150 nm et une hauteur de 80 nm. La présence de détails pointus dans les agglomérations indique que celles-ci découlent peut-être de la coalescence de plusieurs grains triangulaires. Cela s'appuie surtout par le fait que la hauteur moyenne des régions agglomérées est comparable à celle des îlots individuels. La rugosité de surface quantifiée par une valeur RMS d'une région agglomérée est aux alentours de 8 nm. Les régions entre ces structures présentent aussi une certaine rugosité ce qui montre la présence d'une couche de mouillage au-dessus du substrat.

Ces trois morphologies présentent des signes reflétant une croissance épitaxiale. L'orientation identique de toutes les structures mesurées dans les figures 4.1 (a-b) combinée avec une symétrie d'ordre quatre confirme que l'orientation, selon le plan de Miller [100], des substrats de SrTiO_3 a dicté une croissance épitaxiale. Un argumentaire similaire exposant l'influence de l'orientation du substrat selon le plan de Miller [111] peut être fait en impliquant, cette fois-ci, une symétrie d'ordre trois selon les résultats de la figure 4.1 (c).

La propriété ferroïque qu'est la ferroélectricité a été démontrée dans divers échantillons de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, tant macroscopiquement que nanoscopiquement. Cependant, afin de s'assurer de l'éventuelle réussite du projet, la présence de cette propriété dans des échantillons sélectionnés de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ a dû être confirmée. Il faut souligner que l'existence d'une polarisation interne résultant de la pyroélectricité ou de la piézoélectricité peut aussi générer un effet photovoltaïque de volume.

Pour vérifier la présence de cette propriété, une combinaison de cartographies par PFM et de cycles d'hystérèse localisée de la phase a été utilisée. Une description de ces procédures se trouve à la section 2.2.5. Chaque cartographie ou cycle d'hystérèse présentés dans ce chapitre ont été produits, sauf mention contraire, en mode contact avec des pointes de la série ANSCM-PT ($k=1-5$ N/m) par AppNano ayant un rayon de courbure inférieur à 30 nm et un revêtement conducteur de Pt/Ir, avec une fréquence de balayage de 0,4 Hz et une

fréquence d'intégration du *lock-in* de de 0,1 kHz. Pour une cartographie de 256x256 points, cette fréquence de balayage est un compromis entre la résolution latérale et un contrôle de la dérive de l'échantillon. Des conditions de résonance ont été employées afin d'améliorer la sensibilité de la mesure et d'éviter l'usage de hautes tensions d'excitation dommageables. En l'absence d'un système de suivi de la résonance dans le microscope SmartSPM 1000 de AIST-NT , une fréquence située à l'extrémité gauche de la courbe de résonance, elle-même centrée autour de la fréquence de résonance de la première harmonique de contact du cantilever, a été utilisée pour les mesures du signal dans la direction normale à moins de mention contraire. Pour ce qui est des mesures dans la direction parallèle au plan, une fréquence près du premier mode de torsion latérale du cantilever a été utilisée.

Une illustration des structures de domaines piézoélectriques hors plan (d-i) et parallèle au plan (j-o) contenues dans les échantillons A, B et C est présentée dans la figure 4.2 ainsi que leurs topographies respectives (a-c). Les mesures de domaines dans la direction parallèle au plan peuvent être pertinentes pour l'étude de l'effet photovoltaïque de volume dans le cas de jeux d'électrodes interpénétrées[36]. Aucune corrélation faisant appel à celles-ci n'ayant été observée dans le cadre de cette étude, elles seront donc omises, mais néanmoins présentées dans la figure 4.2 afin d'offrir une vision plus globale de la complexité de la structure de domaines ainsi que leurs orientations réelles. Les cycles d'hystérèse ponctuels montrés dans les figures 4.3 (a-c) et réalisés sur des domaines individuels de chaque échantillon confirment que ces domaines piézoélectriques sont aussi des domaines ferroélectriques. La polarité du champ coercitif requis pour inverser la polarisation d'un domaine donné a permis l'identification de l'orientation de ce domaine et a soustrait tout arbitraire dans l'interprétation d'une valeur de phase. Une calibration de la phase a été effectuée pour que toutes les images de phases contenues dans ce document associent les phases en bleu au domaine orienté vers le bas et vice-versa pour les phases en rouge.

La structure de domaine intrinsèque dans la direction hors plan de l'échantillon A (figures 4.2 (d-g)) suggère qu'il est composé principalement de domaines polarisés vers le bas à l'exception de quelques petits domaines se trouvant le long du périmètre des îlots les plus larges. Les petits îlots semblent ne pas répondre ou très peu. Un patron plus complexe peut être aperçu sur l'image de phase latérale (figure 4.2 (m)), ce qui indique que la polarisation ferroélectrique n'est pas entièrement orientée le long de la direction normale. Cela est attendu pour des couches minces de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ déposées sur un substrat orienté selon la direction (100). La figure 4.3 (a) présente un cycle d'hystérèse asymétrique mesuré sur un domaine initialement polarisé vers le bas. Les tensions coercitives de -1,3 V et 3,8 V indiquent qu'une transition est prédominante.

La réponse piézoélectrique de l'échantillon B dans la direction hors plan correspond à

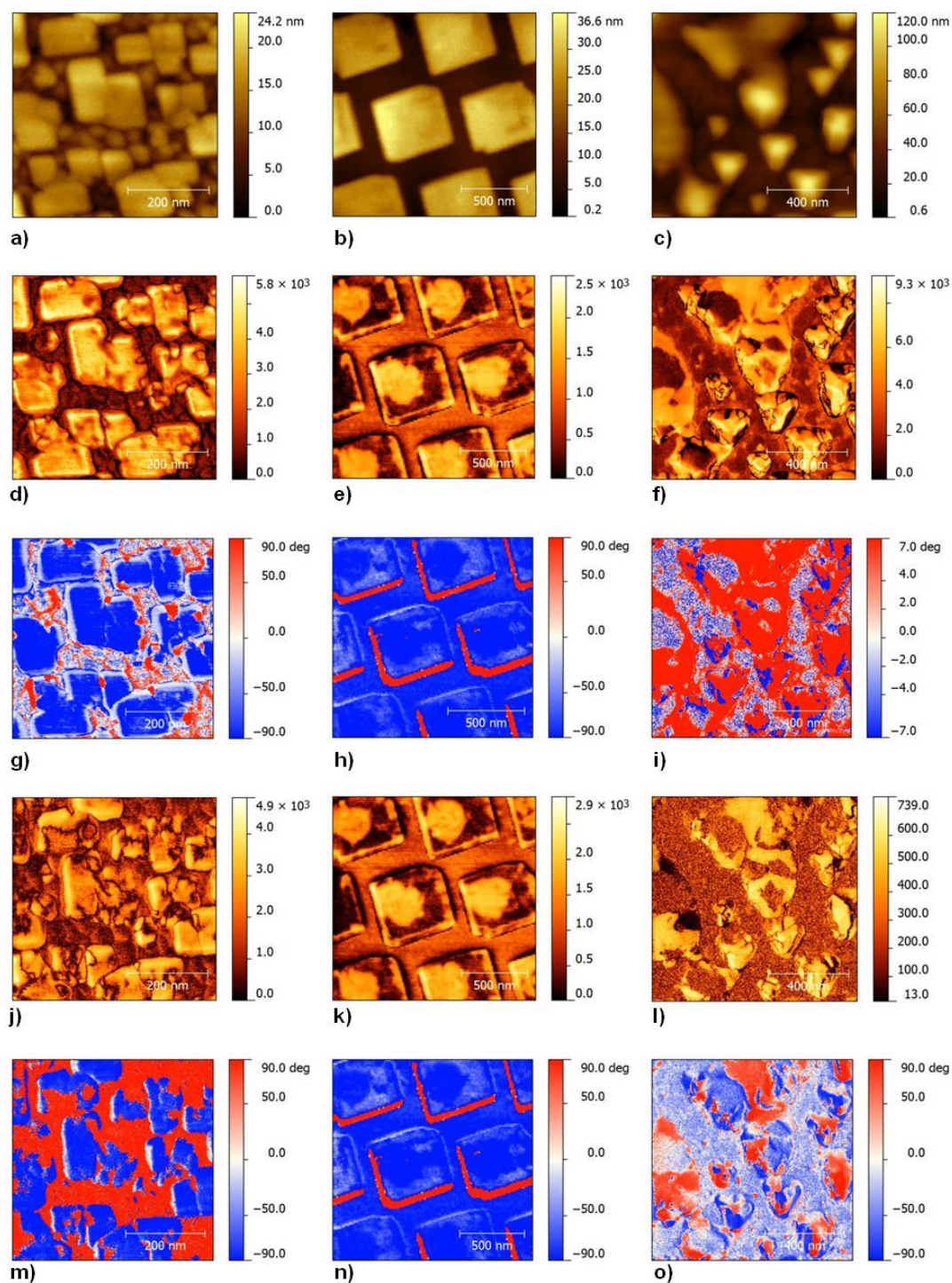


Fig. 4.2 – Cartographies (a-b-c) de la topographie par AFM, (d-e-f) de la magnitude et (g-h-i) de la phase dans la direction normale au plan, (j-k-l) de la magnitude et (m-n-o) de la phase dans la direction parallèle au plan mesurées respectivement sur les échantillons A, B et C. Ces cartographies de la magnitude et de la phase ont été réalisées par PFM sous des conditions de résonance avec une tension d'excitation de 1V.

un cercle ayant une grande sensibilité à la tension d'excitation inscrit à l'intérieur d'un carré inerte. Le rayon de ce cercle est approximativement de 200 nm ce qui corrèle avec les dimensions du masque utilisé pour fabriquer les nanostructures. Il est fort probable que la présence d'un gradient de température autour des trous du masque a favorisé un ordre cationique différent à l'intérieur de ceux-ci ($Cr^{3+}-Fe^{3+}$) et à l'extérieur ($Cr^{4+}-Fe^{2+}$). Tout comme l'échantillon A, l'échantillon B possède une polarisation ferroélectrique prédominante vers le bas. Bien que les côtés des îlots semblent avoir une forte réponse à la tension d'excitation d'une phase opposée, on peut affirmer avec certitude que l'augmentation en magnitude est attribuable à un couplage réciproque topographique survenant le long des côtés. Une orientation différente de balayage modifierait la position de cette réponse artificielle. La couche de mouillage possède aussi une polarisation orientée vers le bas, mais plus faible. On ne peut rien dire à propos de la structure de domaine latéral. Malheureusement, elle a été mesurée avec un microscope dont l'angle d'alignement cantilever-laser-photodiode n'était pas assez prononcé ce qui introduit un large couplage réciproque entre les canaux de détection. La figure 4.3 (b) affiche un cycle d'hystérèse relativement comparable à celui de l'échantillon A. Des tensions coercitives de -2,2 V et 3,0 V ont été déterminées.

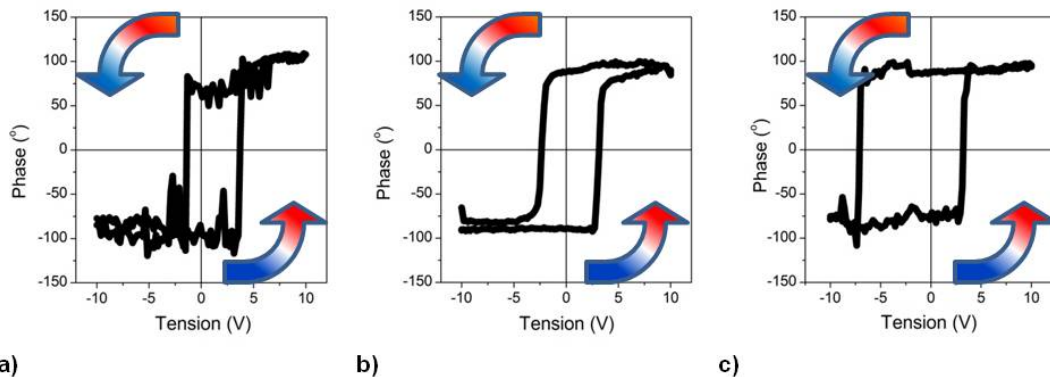


Fig. 4.3 – (a-b-c) Cycles d'hystérèse par PFM réalisés sous des conditions de résonance respectivement sur les échantillons A, B et C. Le cycle de l'échantillon C a été effectué sur un îlot triangulaire et initié sur un domaine polarisé vers le bas.

Contrairement aux échantillons A et B, il a été constaté que la polarisation de l'échantillon C dans la direction normale est orientée majoritairement vers le haut. Cela est présenté dans la figure 4.2 (i). Le choix d'une petite gamme de phases (-7° à 7°) a été volontairement fait pour accentuer les différents domaines dont la présence est brouillée par des artefacts émergeant de divers couplages réciproques. Le facteur discriminant permettant le choix de cette gamme est l'extinction de la magnitude (figure 4.2 (f)) aux frontières de domaines. Ces artefacts sont mis en lumière et mieux décrits à la section 4.2. L'identification de l'orientation de la polarisation a été faite par l'acquisition d'un cycle d'hystérèse (figure 4.3 (c)) initié sous la polarité négative sur un domaine orienté vers le bas. Les me-

sures d'hystérèse sur des domaines polarisés vers le haut ont été plus difficiles à réaliser. Il semblerait que ces domaines soient extrêmement stables et que des tensions excédant la zone d'action du microscope sont nécessaires afin d'inverser leur polarisation. L'asymétrie présente dans la figure 4.3 (c) tend vers cette hypothèse puisqu'un champ coercitif beaucoup plus grand est requis pour inverser une polarisation allant vers le haut (-7,1 V) qu'à l'inverse (3,2 V). Des domaines ont aussi été visualisés dans l'orientation parallèle au plan ce qui est surprenant puisque les couches minces de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ ne devraient posséder qu'une polarisation normalement orientée lorsque synthétisées sur des substrats orientés dans la direction [111]. Encore une fois, cela peut être l'impact d'une géométrie à facettes escarpées.

Puisque la condition de ferroélectricité a été remplie, la section suivante (4.2) s'interroge à savoir s'il existe une corrélation entre les mesures de photocourant et les domaines ferroélectriques et quels sont les facteurs qui peuvent influencer celle-ci.

4.2 Propriétés photoinduites

L'inversion de la polarisation dans un oxyde ferroélectrique requiert obligatoirement que ce matériau soit hautement isolant. Par conséquent, des mesures de courant de court-circuit (I_{sc}), par microscopie à force atomique en mode photoconduction, pourraient s'avérer passablement difficiles à cause de la taille miniature du contact métallique supérieur. Si les courants sont trop faibles, une corrélation adéquate est alors potentiellement inatteignable. Il s'ensuit que des mesures des caractéristiques J-V sans et sous illumination sont essentielles afin d'évaluer la viabilité de cette étude.

Toutes les mesures de photocourant présentées dans ce chapitre ont été effectuées, à moins de mention contraire, avec des pointes de la série ANSCM-PT (k=1-5 N/m) par AppNano ayant un rayon de courbure inférieur à 30 nm et un revêtement conducteur de Pt/Ir, avec une fréquence de balayage de 1 Hz et un potentiel électrique appliqué à la pointe, si potentiel appliqué il y a. L'illumination a été réalisée avec un laser rouge (633 nm), vert (532 nm) ou UV (355 nm) ayant une tache focale de $4 \mu\text{m}^2$ de superficie, une puissance mesurée (estimée pour le laser UV) de 10 mW et en les alignant sur une pointe d'AFM. La procédure d'alignement est expliquée dans la section 2.2.4 et les particularités des systèmes optiques utilisés sont décrites dans la section 2.2.7.

Pour ce qui est des calculs d'efficacité photovoltaïques et des densités de courants de court-circuit (J_{sc}), un cas idéal où le photocourant ne proviendrait que d'une région

de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ directement sous la pointe a été considéré. En général, les courants de diffusion peuvent provenir de n'importe quel endroit à l'intérieur de la région illuminée, mais leur champ d'action est difficile à quantifier. Il a été démontré par Alexe *et al.*[143] que l'utilisation d'une pointe provoque un effet photovoltaïque anormal dont l'efficacité quantique et la collecte des porteurs de charge photoinduits sont amplifiées par plusieurs ordres de grandeur. Bien qu'ils aient estimé leur rayon de collecte comme étant trois fois plus large que l'aire de contact entre la pointe et la surface, les calculs inclus dans ce document ont été faits en fonction du cas choisi pour des raisons de simplicité. Par conséquent, les efficacités calculées peuvent faire l'objet de discussions; toutefois les valeurs relatives entre les échantillons demeureront les mêmes.

La conductivité sans et sous illumination (figures 4.4 (a-c)) ainsi que la réponse photovoltaïque (figures 4.4 (d-f)) ont été sondées en déposant une pointe d'AFM sur le dessus des structures carrées (échantillons A et B), triangulaires et agglomérées (échantillon C) et en les illuminant avec un laser rouge.

Les mesures de conductivité sans illumination sur les échantillons A et C présentent une asymétrie claire où l'interface supérieure est rectifiante et l'interface inférieure est non étanche électriquement. La conductivité sans illumination de l'échantillon C et sous la polarité positive est significativement plus importante que celle de l'échantillon A, particulièrement sur les régions agglomérées où la dépendance des courbes J-V est presque linéaire. Cette non-étanchéité peut être partiellement expliquée à partir des observations précédentes qui révélaient que la polarisation était difficile à inverser. Il n'est pas tout à fait clair pourquoi la conductivité de l'échantillon B est inexistante alors qu'elle devrait ressembler à celle de l'échantillon A. Une explication possible pourrait provenir de la courbe J-V réalisée sous illumination. Celle-ci dévoile une photoconductivité acceptable sous la polarité négative et des signes de résistance différentielle négative sous la polarité positive. Cette grande augmentation de la résistance est en accord avec des observations effectuées par CAFM (non présentées) où l'on pouvait voir qu'une déformation topographique isolante se trouvant sur le dessus d'une nanostructure carrée résultait d'une longue exposition à une tension positive appliquée.

La caractéristique de photoconductivité de l'échantillon A, illustrée dans la figure 4.4 (a), indique qu'il existe une faible injection de porteurs de charge photoinduits quoique perceptibles. D'un autre côté, il est montré sur la figure 4.4 (c) que la conductivité de l'échantillon C est significativement améliorée par l'illumination au laser rouge sous les deux polarités sur les deux types de structures.

En plus d'une conductivité améliorée, les échantillons A et C possèdent clairement une

activité photovoltaïque. Les quantités photovoltaïques de l'échantillon A contenues dans la figure 4.4 (d) sont un $J_{sc}=-19 \text{ A/cm}^2$, un $V_{oc}=1,1\text{V}$, un $\text{FF}= 29,4\%$ et un $\eta=0,002\%$. Les quantités calculées sur les deux types de structures que l'on retrouve dans l'échantillon C à partir de la figure 4.4 (f) sont un $J_{sc}=-50 \text{ A/cm}^2$, un $V_{oc}=0,73\text{V}$, un $\text{FF}=26,7\%$ et un $\eta=0,004\%$ pour les îlots triangulaires et un $J_{sc}=-340 \text{ A/cm}^2$, un $V_{oc}=0,78\text{V}$, un $\text{FF}= 29,4\%$ et un $\eta=0,022\%$ pour les régions agglomérées. Les propriétés de l'échantillon B n'ont pu être déduites pour les raisons mentionnées précédemment. Le simulacre d'un effet photovoltaïque est simplement dû à un artéfact de mesure, probablement capacitif, provenant de l'amplificateur lors de balayages de tension.

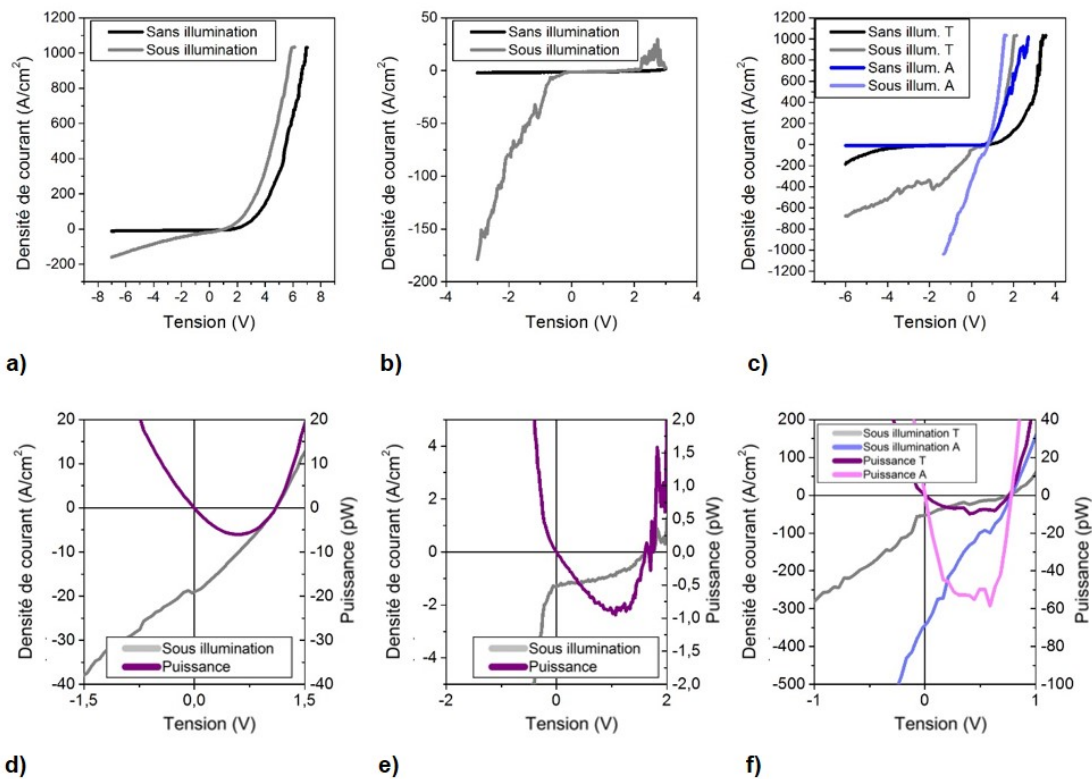


Fig. 4.4 – (a-b-c) Caractéristiques J-V sans (noir et bleu foncé) et sous illumination (gris et bleu pâle) réalisées sur les structures présentes respectivement dans les échantillons A, B et C avec les conditions d'illumination du laser rouge. Pour l'échantillon C, les courbes noires proviennent des îlots triangulaires et les courbes bleues, des régions agglomérées. Les courbes de puissance générée en mauve ou en rose sont représentées graphiquement afin d'identifier les V_m et les J_m .

Une efficacité photovoltaïque significativement supérieure a été obtenue sur les régions agglomérées de l'échantillon C que sur les îlots triangulaires. L'efficacité de ces derniers étaient quant à elles meilleures que celle des îlots carrés de l'échantillon A. Au contraire, un classement inverse est obtenu en comparant les tensions à circuit ouvert pour chaque structure. L'effet photovoltaïque de volume produit généralement des V_{oc} beaucoup plus

larges ce qui suggère que l'effet photovoltaïque mesuré ne tient son origine que de l'interface. D'un autre côté, la linéarité des relations présentées dans le quatrième quadrant a généré de petits FF qui ne sont pas caractéristiques des diodes de Schottky et indique la présence soit d'une faible résistance parallèle externe, soit d'une large résistance en série.

Habituellement, les caractéristiques J-V locales fournissent une bonne vue d'ensemble des tendances générales. Néanmoins, à l'échelle nanométrique, une caractéristique J-V complètement différente pourrait être mesurée à quelques nanomètres d'une structure donnée. Afin de vérifier si de telles disparités potentielles existent dans la réponse du courant sous illumination par laser rouge, des régions de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ (échantillons A et B) et de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (échantillon C) ont été sondées avec trois tensions différentes (0,1,-1V). Les figures 4.5 (a-c) dévoilent les résultats de cette expérience.

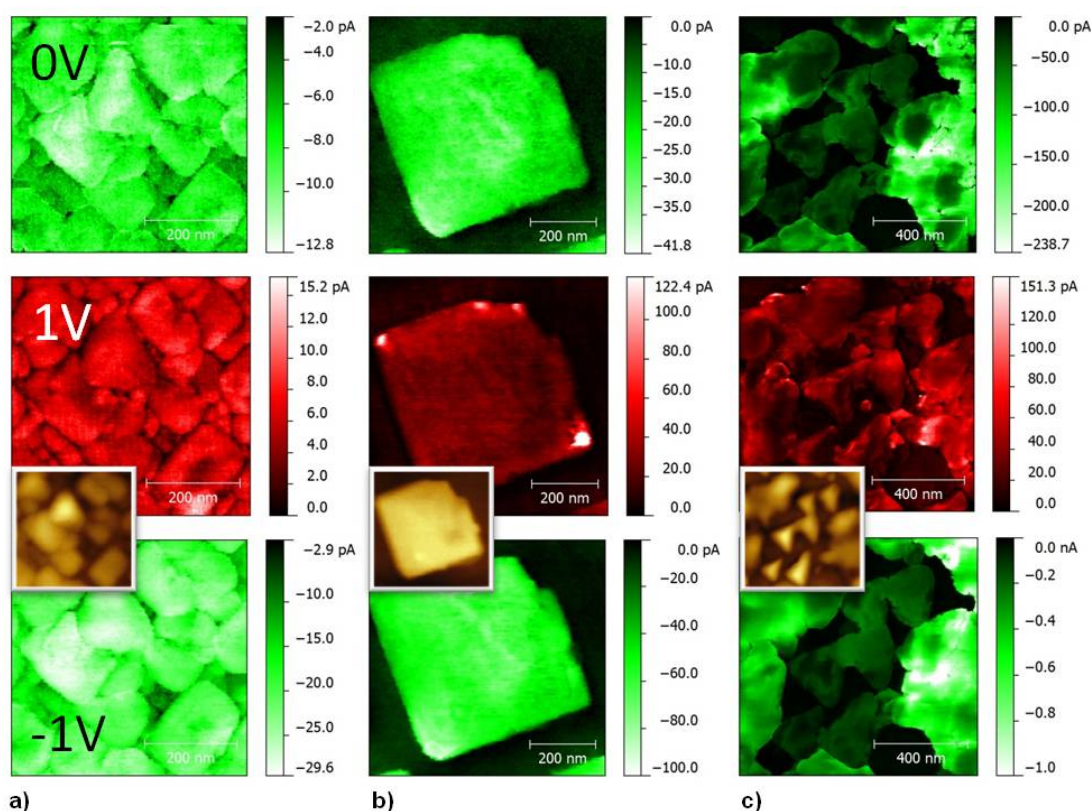


Fig. 4.5 – (a-b-c) Ensemble de cartographies par PCAFM réalisées avec une tension de 0, 1 et -1V sous les conditions d'illumination du laser rouge, respectivement sur les échantillons A, B et C. Les images en médaillon fournissent la topographie de chaque échantillon mesuré.

On peut voir que la tendance générale des caractéristiques J-V a été suivie. Toutefois, l'augmentation du niveau de détails met en évidence le caractère non uniforme de la conductivité des structures individuelles. Dans la figure 4.5 (a), les cartographies par PCAFM soulignent le fait que même les plus petites structures produisent une activité

photovoltaïque. Cela est immédiatement perçu par la réponse inexistante des joints de grains. Les structures individuelles les plus larges semblent conduire moins bien en leur centre. Fait intéressant, ce sont les excroissances triangulaires qui affichent la meilleure conductivité. La figure 4.5 (b) révèle des disparités par rapport à sa courbe J-V correspondante simplement parce que le court temps d'exposition à la tension appliquée a permis d'effectuer des mesures non destructrices des propriétés de conduction des nanostructures individuelles. La cartographie du courant de court-circuit témoigne d'une activité photovoltaïque ayant une J_{sc} plus forte et d'une conductivité générale plus importante que ce qui a été mesuré sur l'échantillon A. En outre, la cartographie positive révèle une certaine granularité contenue à l'intérieur de la structure et il s'est avéré de plus que la couche de mouillage est complètement isolante. La figure 4.5 (c) démontre que la couche de mouillage faisant partie de l'échantillon C est faiblement, mais assurément active photovoltaïquement. De plus, cette figure a confirmé une plus grande non-étanchéité électrique provenant des régions agglomérées que celle des îlots individuels, mais a également mis en évidence un contraste de courant à l'intérieur de chaque structure affichant la présence de régions discrètes dépendantes de la polarité.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette observation. Parmi les scénarios les plus probables, on retrouve l'effet photovoltaïque de volume ainsi que des variations locales de la composition, du niveau d'oxydation et du dopage. L'effet photovoltaïque de volume modifierait l'orientation globale et l'intensité du champ séparateur de charges photoinduites. La variation de la composition modifierait conjointement l'énergie de la bande interdite, la hauteur de la barrière de Schottky et le coefficient d'absorption. La prochaine série de résultats vise à explorer ces hypothèses.

Afin de vérifier l'hypothèse du photovoltaïque de volume, un patron de tension, consistant en trois carrés de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ entrelacés au coin inférieur droit l'un de l'autre, a été appliqué à l'échantillon A pour induire la polarisation ferroélectrique désirée sur une région définie. Un exemple d'un tel patron réalisé sur une région de l'échantillon A est illustré sur la figure 4.6 (b). Un patron identique, mais avec des proportions autres que celles du patron dans la figure 4.6 (b), produit sur la région apparaissant sur la figure 4.6 (a), a été mesuré par PCAFM sous les conditions d'illumination du laser rouge. La procédure permettant de créer le patron est semblable à celle utilisée pour étudier la commutation résistive sans procédure d'électroformage. Un exemple supplémentaire est présenté à la section 2.2.5. Il y a lieu de noter que ce protocole n'a pu être appliqué que sur l'échantillon A puisque la commutation ferroélectrique est destructrice sur l'échantillon B et limitée sur des régions spécifiques de l'échantillon C par la gamme de tensions applicables du microscope.

La figure 4.6 (c) affiche l'effet qu'a eu le renversement de la polarisation sur le courant

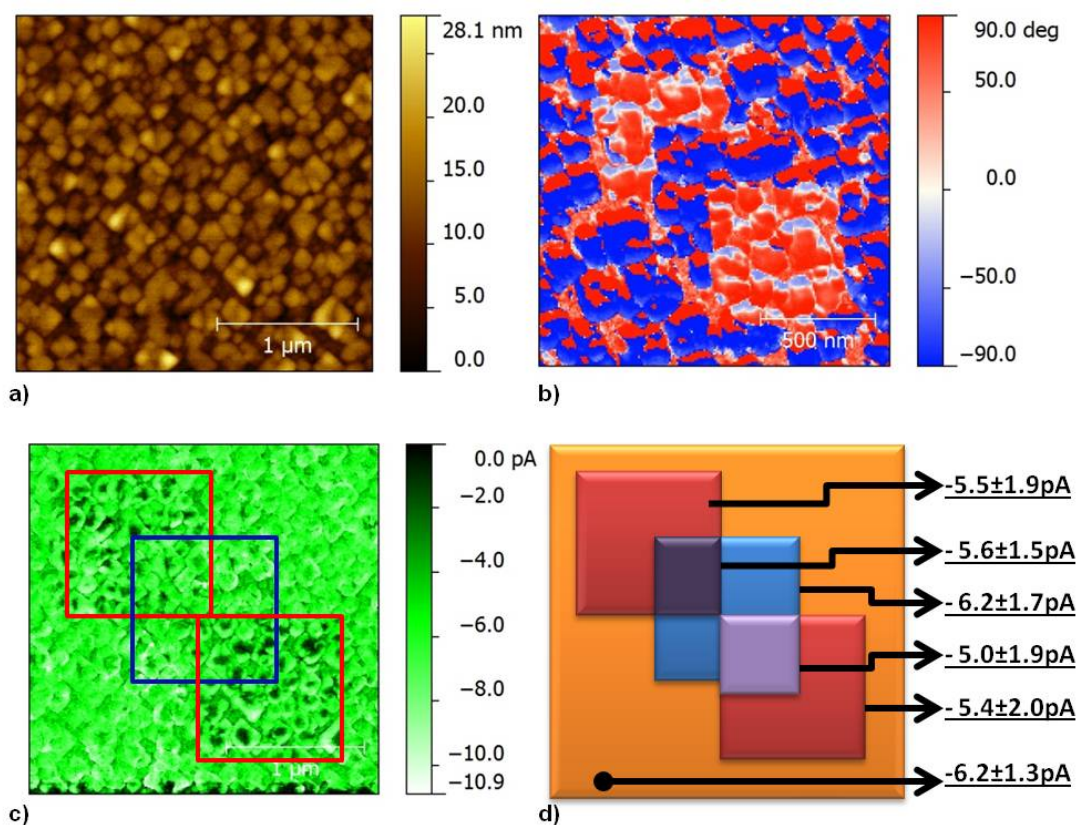


Fig. 4.6 – Cartographies (a) de la topographie par AFM et (b) de la phase dans la direction normale au plan par PFM à l’endroit où un patron de tension a été appliqué avec une tension de 7V , -7V et 7V en allant du carré supérieur gauche vers le carré inférieur droit. (c) Cartographie du courant de court-circuit par PCAFM réalisée sous les conditions d’illumination du laser rouge sur une région de l’échantillon A façonnée similairement comme dans la figure 4.6 (b). Légende explicative des courants de court-circuit moyens mesurés.

de court-circuit, et la figure 4.6 (d) fournit le courant moyen recueilli sur les régions différemment polarisées. La valeur RMS a été utilisée pour une estimation de l’erreur. Le I_{sc} moyen sur les régions polarisées vers le haut (carrés rouges) se maintient entre $-5,0$ et $-5,5$ pA, et $-5,6$ et $-6,2$ pA sur les régions polarisées inversement ce qui inclut l’état vierge. En comparant l’écart des valeurs moyennes ($0,6$ pA) à celles des autres régions polarisées vers le bas, la région entrelacée du haut (carré mauve foncé) ne parvient pas à prouver qu’une inversion complète de sa polarisation interne a eu lieu. En fait, les différences de courant entre les régions rouges et bleues ne sont pas plus significatives puisque ces valeurs sont contenues à l’intérieur des marges d’erreurs. Néanmoins, des réductions de courant apparentes sont visibles vers le centre des îlots carrés contenus à l’intérieur des carrés rouges où la polarisation est parallèle aux champs électriques émergeant de l’interface supérieure de Schottky. Cela suggère que le courant moyen n’est peut-être pas la meilleure quantité pour évaluer l’étendue des changements survenus. D’un autre côté, la valeur RMS est une

bonne mesure de l'uniformité. Les valeurs RMS des carrés rouges sont regroupées autour de $\pm 2,0$ pA, ce qui est une indication de changement, comparativement aux valeurs allant de $\pm 1,3$ pA à $\pm 1,7$ pA dans les carrés bleus incluant la région en mauve. La valeur RMS de la région mauve suggère qu'elle contient une uniformité moindre pouvant être due à une inversion incomplète de la polarité sur l'intégralité de la région.

En supposant que la modulation du courant est due à l'effet photovoltaïque de volume, cela voudrait dire qu'un champ d'une direction opposée à la polarisation ferroélectrique serait responsable de la réduction du courant puisque la polarisation ferroélectrique et le champ à l'interface sont tous deux alignés. Il est proposé, dans la littérature scientifique, que le champ de dépolarisation pourrait jouer ce rôle ce qui serait conforme à l'expérience précédente[37, 144]. Il est à noter que la magnitude de ce champ de dépolarisation est proportionnelle à celle de la polarisation ferroélectrique.

L'influence de la polarisation fut perceptible, mais plutôt limitée lors de l'expérience précédente. Afin de valider avec certitude l'hypothèse du BPVE, il serait essentiel d'obtenir des indications plus explicites comme un renversement total du flux de courant ou, du moins, de plus imposantes modifications de la magnitude du courant. Pour observer une telle inversion, une plus forte polarisation est peut-être requise. En fait, la polarisation interne des couches minces de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ n'est pas orientée le long de la direction [100], mais bien selon la direction [111]. Par conséquent, dans l'échantillon A, puisque celle-ci n'est pas parallèle à la normale, elle est perçue comme étant relativement faible.

Afin de s'attaquer aux problèmes soulevés, il a été décidé d'utiliser l'échantillon C dont la polarisation est forte dans la direction normale sous une illumination par un laser vert pour améliorer l'absorption et augmenter le débit de sortie du photocourant. Cependant, comme il a été mentionné précédemment, la procédure permettant d'écrire un patron de phase n'a pu être effectuée sur l'échantillon C. Pour cette raison, une différente approche doit être envisagée soit d'obtenir subséquemment, selon un ordre arbitraire et sur un endroit commun, une cartographie en résonance par PFM et une cartographie par PCAFM dans le but de corrélérer la réponse en photocourant avec la structure de domaines ferroélectriques sous-jacente. Les signaux à comparer (topographie, courant de court-circuit, magnitude et phase provenant du PFM) sont respectivement exposés dans les figures 4.7 (a) à (d).

La figure 4.7 (b) dévoile un contraste intéressant de courant structuré contenant des courants bipolaires allant jusqu'à 60 pA. Les courants positifs ont été principalement observés dans le milieu des structures agglomérées, mais sont aussi présents sur les îlots triangulaires distribués de manière clairsemée sous forme de bande. La bipolarité du courant n'a pas été mesurée avec l'illumination par laser rouge. Même si cette bipolarité était voulue et at-

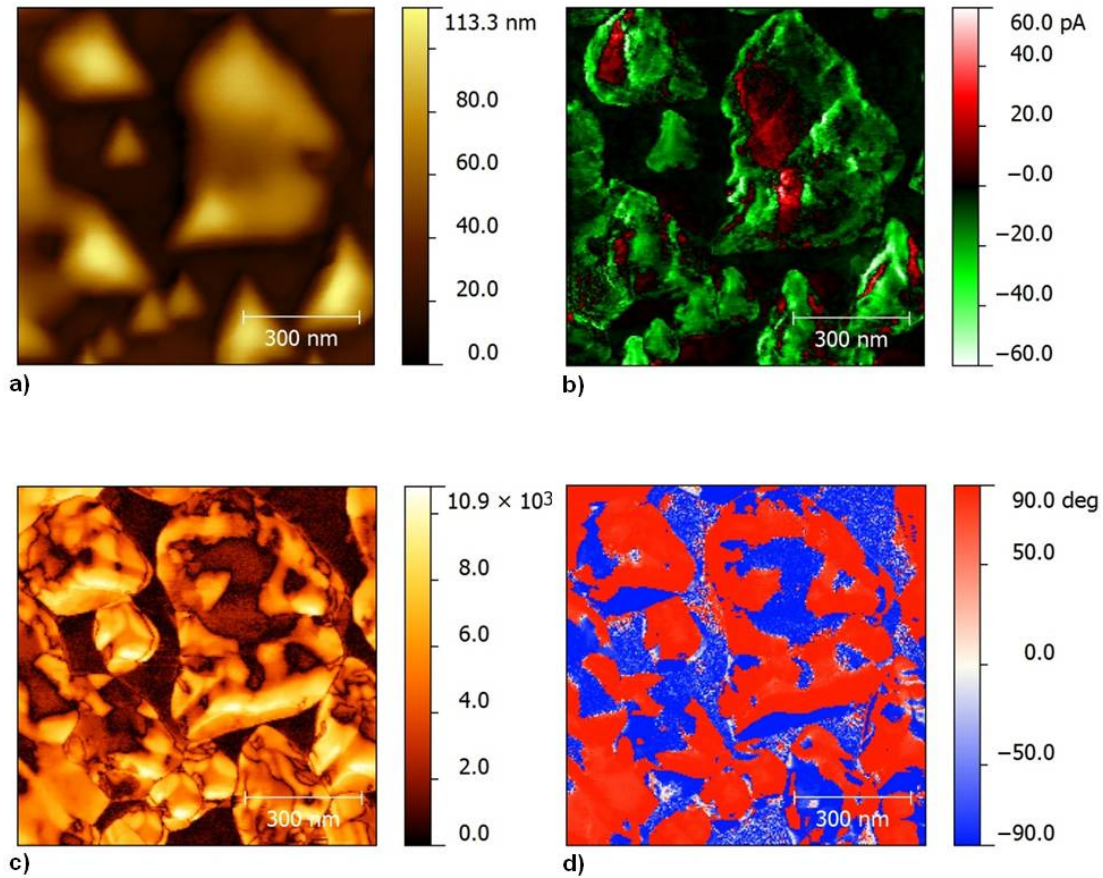


Fig. 4.7 – Cartographies (a) de la topographie par AFM et (b) du courant de court-circuit par PCAFM réalisées sous les conditions d’illumination du laser vert sur l’échantillon C. Cartographies par PFM, (c) de la magnitude et (d) de la phase dans la direction normale au plan, réalisées sous des conditions de résonance sur la même région mesurée par PCAFM.

tendue, aucune corrélation convaincante n’a été trouvée pour les domaines ferroélectriques montrés sur la figure 4.7 (d), dont le champ de dépolarisation pointe vers le bas. À dire vrai, une plus grande proportion de courants positifs semble être appariée aux régions de phase bleue dont le champ de dépolarisation pointe vers le haut ou aux régions en bleu ayant un signal bruyant n’affichant aucune polarisation. Plusieurs explications peuvent être invoquées pour expliquer cette faible corrélation.

Premièrement, le fait que la bipolarité du courant n’ait été détectée que sous un laser vert donne lieu à l’hypothèse que l’effet observé dépend de la longueur d’onde. Cette dépendance peut provenir d’une hétérogénéité entre les barrières de Schottky, l’énergie de la bande interdite et le coefficient d’absorption locaux, quantités toutes interreliées. La figure 4.8 présente la dépendance en longueur d’onde de la réponse photovoltaïque en plus des deux principaux régimes d’absorption: la photoémission provenant du métal et la transition électronique bande-bande. Si l’énergie d’excitation est sous l’énergie de la bande interdite

du matériau, le premier mécanisme est dominant, mais dans le cas opposé, ce sera le second. Par conséquent, des variations de la barrière locale ou de l'énergie de bande interdite locale peuvent possiblement faire en sorte que ces mécanismes pourront être activés. De plus, la présence d'imposantes barrières nécessite que la polarisation interne antiparallèle soit elle-même plus large que le champ induit de celles-ci afin de provoquer une courbure de bandes à l'interface qui permette une détection de courant positif.

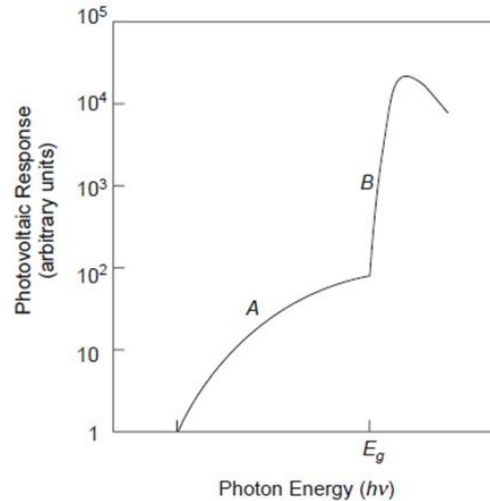


Fig. 4.8 – Représentation graphique de la réponse photovoltaïque en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Reproduite à partir de la référence [7] (figure 3-60).

Afin de vérifier les arguments précédents, une région de $400 \times 400 \text{ nm}^2$ de l'échantillon C (figure 4.9 (a)), où la polarité du courant de court-circuit est principalement négative, a été sondée par PCAFM sous des conditions d'illumination par laser rouge et par laser vert. Les cartographies de courant de court-circuit produites avec un laser rouge et un laser vert sont respectivement présentées dans les figures 4.9 (c) et (d) ainsi que leur différence dans la figure 4.9 (b). Une différence négative indique qu'une plus forte réponse a été mesurée sous une illumination verte plutôt qu'en rouge et une différence positive reflète l'opposé.

En moyenne, lors d'une illumination par laser vert, une réponse de courant plus importante a été mesurée sur les îlots triangulaires et les régions agglomérées à l'exception des zones où aucun courant n'a pu être collecté à cause d'un retrait partiel du revêtement conducteur de la pointe. Cependant, on peut percevoir un patron zébré sur l'image de la différence de courant soulignant ainsi une réponse hétérogène face aux différentes longueurs d'onde. L'utilisation du laser vert a permis de dévoiler des détails jusqu'alors cachés impliquant des joints de grains rappelant les domaines ferroélectriques. Bien qu'il soit possible qu'une différence positive soit attribuable à une erreur de superposition d'images, particulièrement le long des côtés de grains, il n'est pas clair pourquoi ces détails sont apparus

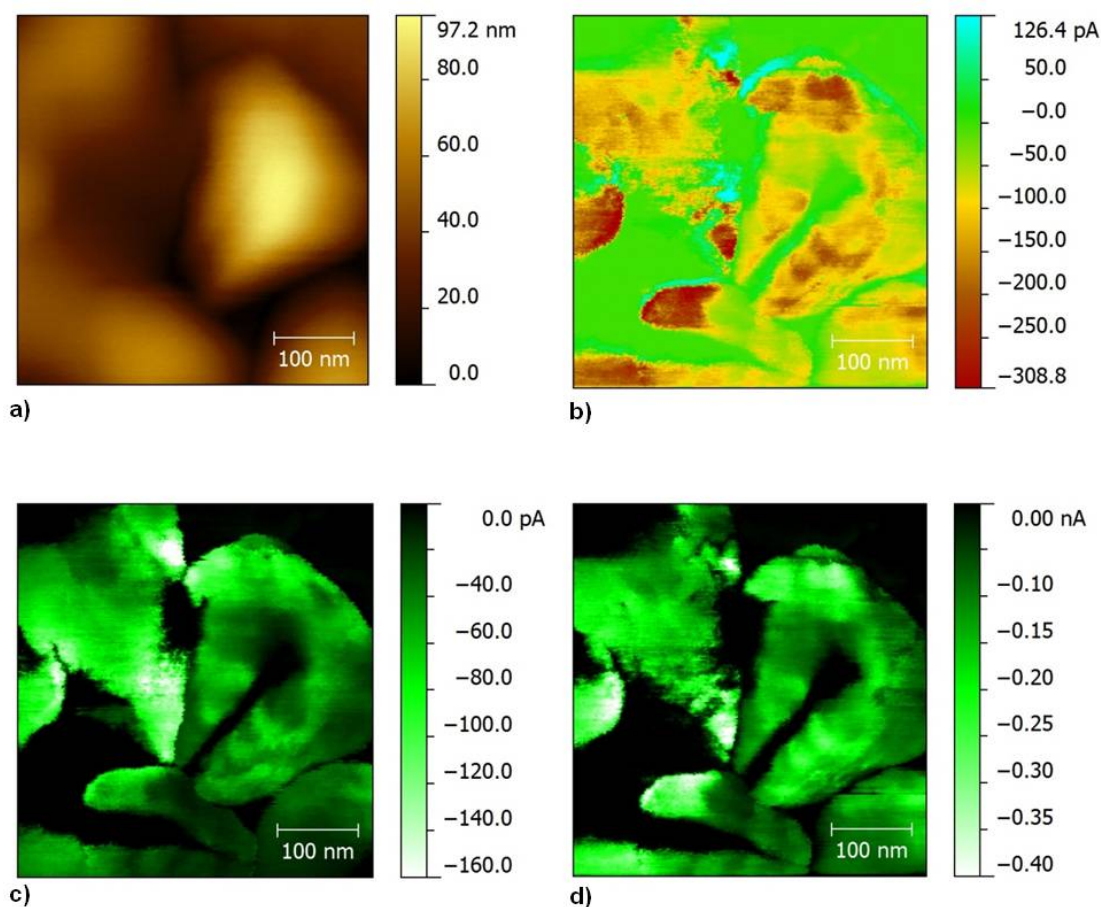


Fig. 4.9 – Cartographies (a) de la topographie par AFM et du courant de court-circuit par PCAFM réalisées sous des conditions d’illumination (c) par laser rouge et (d) par laser vert sur une région commune de l’échantillon C. (b) La différence de courant entre (c) et (d).

sous cette longueur d’onde. Une simple analogie avec la configuration des domaines ferroélectriques de l’échantillon C est suffisante pour soupçonner l’implication de ceux-ci dans la modulation de la réponse en photocourant.

Tout en gardant à l’esprit que la ferroélectricité est en mesure de modifier la hauteur de la barrière de Schottky, d’autres facteurs comme la structure, la composition et la densité de dopants locaux peuvent provoquer un changement de la hauteur de la barrière et de la largeur de bande interdite. En supposant que la ferroélectricité ne soit pas entièrement responsable de la réponse modulée du courant, et ce, puisque les régions affichant une polarité de courants positifs sont particulièrement rares, une modification locale du coefficient d’absorption et sa nature doivent être prises en considération.

Afin d’illustrer ce concept, un calcul utilisant les valeurs de photocourant illustrées dans les figures 4.9 (c-d), estimant les énergies de la hauteur de barrière (figure 4.10 (a))

et de bande interdite locales (Figure 4.10 (b)) retrouvées sur l'échantillon C, a été entrepris. Pour ce calcul, une proportionnalité directe entre la magnitude du photocourant, I_{sc} , et du coefficient d'absorption, α a été considérée. Les réponses du photocourant ont été corrélées avec la dépendance en longueur d'onde des deux régimes illustrés dans la figure 4.8. L'utilisation d'un ensemble commun de valeurs pour calculer deux quantités différentes est justifiée par une connaissance imparfaite de la structure de bande exacte de la jonction Pt/ $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ / SrTiO_3 , ou de n'importe quelle jonction métal/ferroélectrique/métal en général, combinée avec une valeur inconnue de la largeur de bande interdite du $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$. La relation entre la longueur d'onde utilisée (633 et 532 nm) et la largeur de bande interdite alloue trois scénarios possibles. Dans le scénario 1, les deux longueurs d'onde sont moins énergétiques que la largeur de bande interdite. D'après la théorie de Fowler, on n'a que $I_{sc} = C(h\nu - \phi_B)$ pour $E_g \geq h\nu \geq \phi_B$ [145]. Dans ce cas, une simple interpolation vers l'axe des x fournit la hauteur de la barrière ce qui signifie que le calcul de la largeur de bande est erroné. Dans le scénario 2, les deux longueurs d'onde sont plus énergétiques que la largeur de bande interdite. Dans ce cas, on n'a que $\alpha = \sqrt{h\nu - E_g}$ et la largeur de bande interdite peut être déduite en effectuant une interpolation de la réponse en photocourant jusqu'à l'axe contenant la longueur d'onde. Ainsi, le calcul de la hauteur de la barrière sera erroné [146]. Dans le scénario 3, les longueurs d'onde sont, de part et d'autre de la largeur de bande interdite et, par conséquent, les deux calculs sont erronés. Ces calculs ont été effectués avec un script Matlab fourni dans l'annexe D.

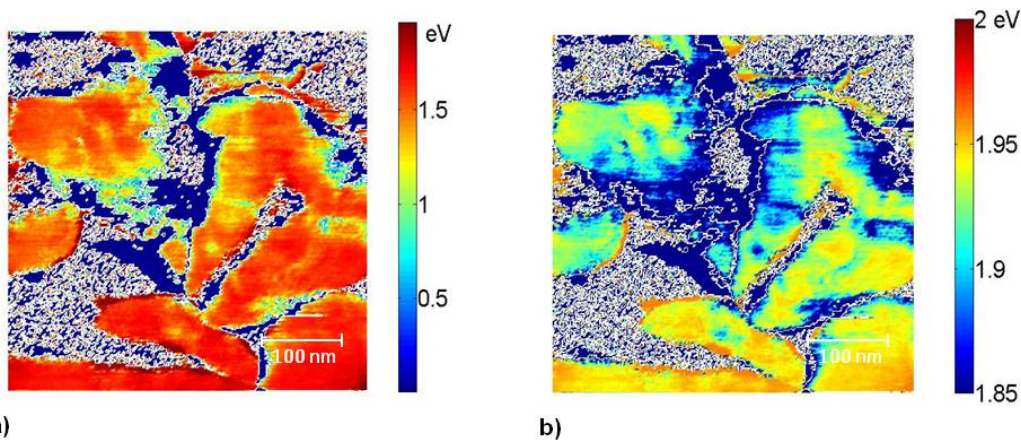


Fig. 4.10 – Estimations (a) de la hauteur de la barrière de Schottky et (b) de la largeur de bande interdite réalisées avec les valeurs présentées dans les figures 4.9 (c-d) et calculées avec Matlab (voir Annexe D).

Les deux calculs montrent un contraste presque équivalent en énergie puisque le même ensemble de données a été utilisé. Dans les deux cas, les énergies aberrantes provenant de régions bruyantes ont été filtrées et apparaissent blanches. Les énergies négatives ont aussi été filtrées et mises à zéro. Les hauteurs de barrière ou de largeurs de bande interdite mises

à zéro sont attribuées à une modulation générée par la polarisation ferroélectrique. Dans les régions non-nulles, des zones bien définies sont identifiables. D'un côté, les hauteurs de barrières calculées sont comprises entre 0,5 et 2 eV. D'un autre côté, les énergies de largeur de bande sont comprises dans une gamme plus restreinte allant de 1,85 à 2 eV. Toutefois, ces valeurs ne veulent rien dire sans avoir identifié le bon scénario.

Pour ce faire, des mesures macroscopiques d'absorption spectroscopique ont été effectuées sur l'échantillon C ainsi que sur les autres. La description de ces mesures est fournie dans la section 2.2.10.

La figure 4.11 (a) présente les spectres d'absorption des échantillons A, B et C et la 4.11 (b) compare la potentielle dépendance du spectre d'absorption obtenu sur l'échantillon C à la racine carrée ou au carré de la longueur d'onde. En général, la nature de la largeur de bande (directe ou indirecte) peut être déduite de telles mesures[146]. La courbe de l'échantillon A exhibe trois différentes pentes correspondant à trois différents régimes allant de moins de 1,6 eV, de 1,6 à 2,8 eV et de 2,8 eV et plus. L'absorption de l'échantillon B révèle l'existence de deux différentes bandes d'absorption dont la première est centrée autour de 2,6 eV et l'autre débute au-dessus de 3,0 eV. Le spectre d'absorption de l'échantillon C contient un point d'inflexion autour de 2,2 eV séparant deux différentes pentes.

L'illumination par laser rouge n'est presque pas absorbée par les échantillons A et B, ce qui semble être le début du régime de transition bande-bande et pourrait expliquer pourquoi il est si difficile d'observer une séparation de charge provenant du volume de ces échantillons. Le grand coefficient d'absorption du premier régime provenant du spectre de l'échantillon C suggère que cette absorption est de nature bande-bande, invalidant ainsi le calcul de la figure 4.10 (a). L'énergie du laser vert croise le spectre d'absorption de l'échantillon C dans le second régime. La nature exacte du mécanisme d'absorption dans ce régime est inconnue, mais il se peut très bien qu'elle soit responsable de la bipolarité du courant de court-circuit. Une hypothèse pouvant peut-être expliquer la présence de différents régimes d'absorption dans l'échantillon C, et également dans les autres, serait que ceux-ci sont dus à la coexistence de différents ordres cationiques ($\text{Cr}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ et $\text{Cr}^{4+}\text{-Fe}^{2+}$) à l'intérieur d'un même échantillon. On sait que l'alternance des cations de Fe et de Cr dans le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ est responsable pour son énergie de largeur de bande inférieure à la moyenne des matériaux ferroélectriques. Le processus proposé derrière cet abaissement de l'énergie de la largeur de bande interdite est l'interaction de superéchange entre les deux cations. Ceci est peut être hypothétique, mais la source de la bipolarité du courant de court-circuit est peut-être l'ordre cationique. Cette hypothèse reste toutefois à vérifier.

L'inflexion de la courbe noire est assez importante pour affirmer que cela est dû à une

différence dans la nature de l'absorption, mais assez petite pour ne pas affecter l'estimation de la largeur de bande directe. L'extrapolation vers l'axe de l'énergie des photons du coefficient d'absorption au carré fournit une énergie moyenne de la bande interdite directe de 1,8 eV ce qui valide le calcul de la figure 4.10 (b). L'absorption n'est pas due à une largeur de bande interdite indirecte puisque la racine carrée du coefficient d'absorption ne dépend pas linéairement de la longueur d'onde d'excitation. L'exactitude relative des valeurs obtenues dans la cartographie de la largeur de bande interdite locale est surprenante puisque l'utilisation de seulement deux longueurs d'onde aurait dû induire des incertitudes énormes.

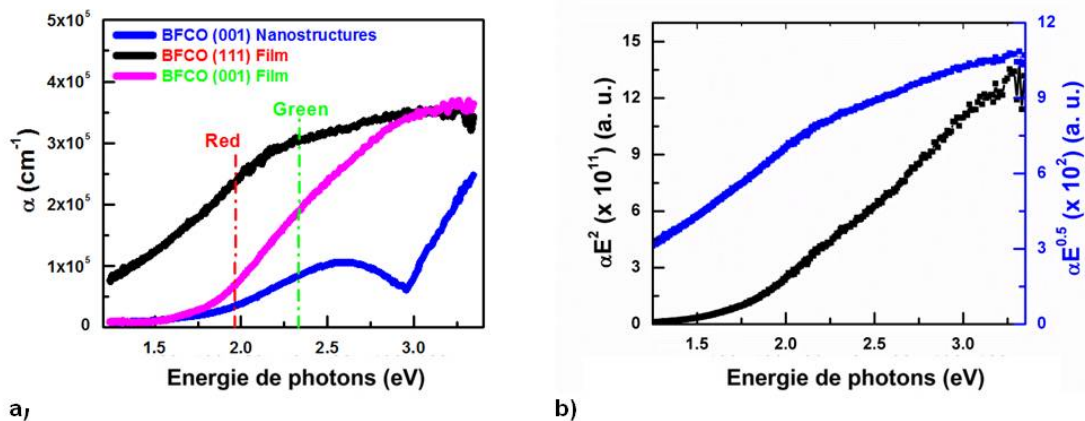


Fig. 4.11 – (a) Mesures d'absorption en fonction de la longueur d'excitation réalisées sur les échantillons A, B et C (mauve, bleu, noir)[8]. (b) Estimations de la largeur de bande interdite[8].

Dans le scénario où le champ interne a une magnitude du même ordre de grandeur que celle du champ généré à l'interface, tantôt plus large, tantôt plus petite, il est possible qu'une modulation de la largeur de bande interdite locale telle que présentée dans la figure 4.10 (b) puisse embrouiller les démarcations où une certaine polarité de photocourant est attendue d'après l'imagerie des domaines par PFM. Dans ce dernier cas, une corrélation entre la polarité du courant de court-circuit et de la polarisation ferroélectrique serait indétectable.

Deuxièmement, la mauvaise corrélation peut aussi provenir de l'autre signal soit les signaux du PFM. Jusqu'à maintenant, le microscope (AFM) utilisé n'a pas satisfait toutes les exigences en matière de qualité et de sensibilité lors des mesures de PFM. En fait, la distribution de la phase peut parfois apparaître aléatoire. Même si cela est une source connue de préoccupation, la nature exacte de celle-ci n'a toujours pas été découverte et demeure un sujet à approfondir. Un regard sur l'histogramme de la distribution de phases contenu dans les figures 2.9 (c), 4.6 (b) et 4.7 (d) et montré dans la figure 4.12 est un bon point de départ. Idéalement, on devrait retrouver des pics à 180 degrés d'écart pour chaque

mesure, mais cela n'est pas le cas présentement. Chaque courbe montre un étalement des pics attribuable à des pertes mécaniques. Ces pertes altèrent les conditions de contact ce qui modifie les conditions de résonance et génère des artéfacts visibles tant sur les images de magnitude que sur celles de phase. Cet effet, et la façon de le corriger, sont décrits dans la littérature scientifique[147, 148]. Ce qui est le plus inquiétant est la forme de l'histogramme en noir qui contient des crevasses où les pics sont attendus. L'on suppose que cette suppression de phase provient du *lock-in* digital. Bien que ces effets soient indésirables et peuvent nuire à l'identification de la phase, aucun doute ne subsiste lorsque des domaines de phases opposées sont séparés par une chute de magnitude indiquant la présence d'une frontière de domaines bien définie. Conséquemment, une meilleure détection de la phase n'améliorerait que faiblement les chances d'observer la corrélation attendue.

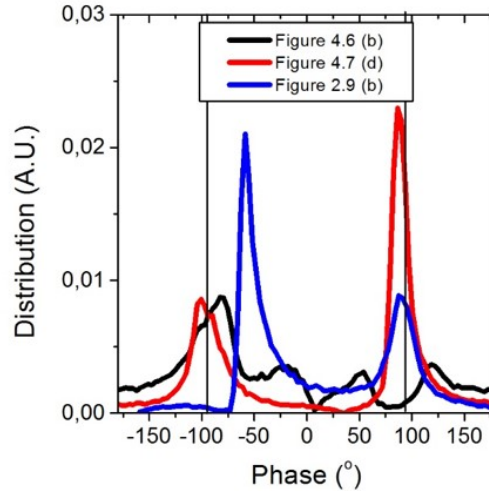


Fig. 4.12 – Histogramme des phases dans la direction hors plan mesurées lors des expériences par PFM montrées dans les figures 4.6 (b), 4.7 (d) et 2.9 (b).

Troisièmement, la modulation de la magnitude de la polarisation ferroélectrique déteriorerait les chances d'observer une bonne corrélation entre la phase mesurée par PFM et la polarité de la même manière qu'une modulation du champ présent à une interface de Schottky le ferait. Bien évidemment, la solution pour résoudre cette mauvaise corrélation serait que le champ interne soit beaucoup plus imposant que le champ à l'interface provenant du contact de Schottky. La section 4.3 explore cette solution.

4.3 Amélioration de la réponse photovoltaïque de volume

Cette section met en évidence deux cas où la réponse photovoltaïque de volume a été amplifiée.

Comme précédemment mentionné, on a supposé qu'une polarisation interne amplifiée de quelconque façon améliorerait la réponse photovoltaïque de volume. En général, pour optimiser les propriétés ferroélectriques d'un matériau, il faut se soumettre à des sessions intenses de dépôts de couches minces et de caractérisations. Dans le cas présent, des sessions intenses de mesures par AFM ont été nécessaires pour trouver une région où la polarisation était extraordinairement forte.

La figure 4.13 (a) montre une région de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon C où une polarisation ferroélectrique anormalement forte a été caractérisée par des cartographies par PFM (figure 4.13 (b)) et par PCAFM (figure 4.13 (c)). Il faut bien comprendre que ni la polarisation, ni le courant de court-circuit ne sont plus faibles qu'à l'habitude en-dehors de la zone d'intérêt. Ces quantités apparaissent plus faibles seulement parce qu'un balayage réalisé avec une vitesse usuelle sur une grande région a réduit le temps pour le *lock-in* et le préamplificateur d'intégrer leur signaux respectifs. Alors que la raison pour laquelle cette région jouit d'une polarisation plus importante est inconnue, il est évident qu'une corrélation ressort entre la magnitude améliorée dans la direction normale et le photocourant lorsque l'on compare les deux cartographies. Une hypothèse probable, outre celle de la présence d'un matériau de composition distincte, est que la couche d'adsorbat servant d'écran générant habituellement un diviseur de tension a été retirée ou s'est amenuisée localement de telle sorte qu'une polarisation améliorée a été détectée.

Une deuxième tentative d'établir une corrélation entre les domaines ferroélectriques et les polarités du courant de court-circuit a été entreprise sur une région de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ comprise à l'intérieur de la région spéciale à l'aide des méthodes précédemment utilisées. La figure 4.13 (d) illustre la topographie de la région comparée, alors que les figures 4.13 (e) et (f) dévoilent la configuration de domaine local et la cartographie de courant de court-circuit. Le contraste de ces deux dernières figures a été délibérément ajusté pour faciliter la comparaison ce qui explique le choix des gammes de -2 à 2 degrés et de -1 à 1 pA. La cartographie utilisant l'échelle de phase complète est compromise par des artéfacts de topographie. Dans tous les cas, la majorité des domaines mesurés pointent vers le haut. On trouve une forte corrélation de ces domaines avec le courant de court-circuit positif sur les régions agglomérées seulement, ce qui correspond à ce qui a été observé sur l'échantillon A. Par contre, cette corrélation ne tient plus sur les îlots triangulaires où le photocourant

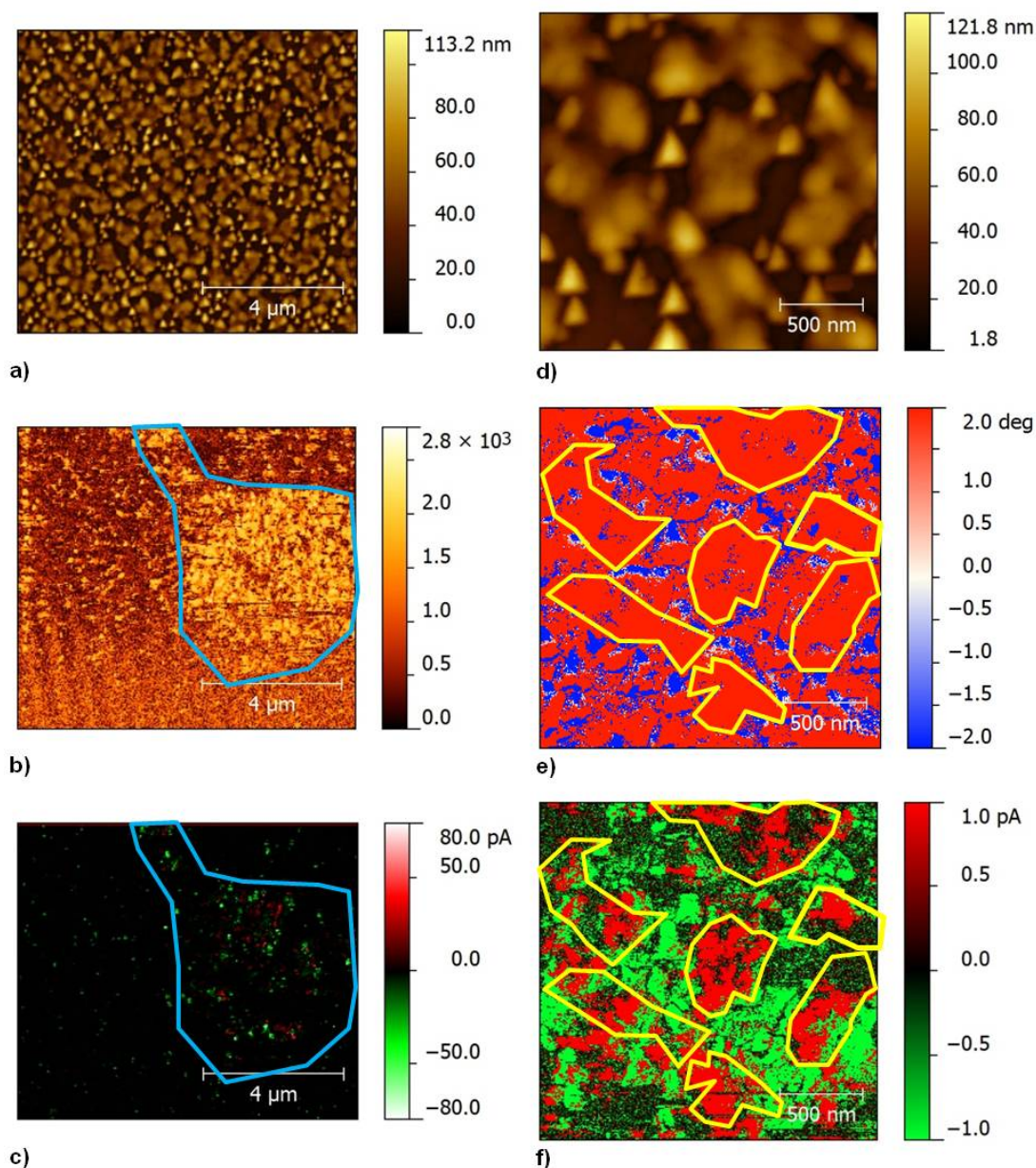


Fig. 4.13 – Cartographies (a) de la topographie par AFM et (b) de la magnitude dans la direction normale au plan par PFM réalisées sous des conditions de résonance sur une région de l'échantillon C. (c) Cartographie du courant de court-circuit par PCAFM sous les conditions d'illumination du laser vert sur la région présentée en (a). Cartographies (d) de la topographie par AFM, (e) de la phase dans la direction normale au plan par PFM et (f) du courant de court-circuit réalisées sous les conditions énoncées précédemment sur une région focalisée provenant de l'intérieur du polygone bleu. Les marqueurs jaunes sur les images en (e) et en (f) servent de guide visuel pour mettre en évidence la corrélation entre la phase et le courant.

est principalement négatif et entrelacé de bandes de courant positif.

Mises à part les techniques permettant de configurer la composition des matériaux, une

augmentation du champ interne peut aussi être générée au travers de l'effet piézoélectrique direct. Si la polarité de la polarisation joue un rôle dans le BPVE, l'application d'une contrainte mécanique devrait alors améliorer la réponse du courant de court-circuit sous chaque polarité également.

Une expérience permettant de vérifier l'hypothèse précédente a été effectuée en balayant par AFM une région de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon C à l'aide d'une pointe à l'extrémité arrondie dont le diamètre est d'environ de 100 nm tout en variant la force normale appliquée après quelques lignes de mesures. Une topographie approximative de la région étudiée est présentée dans la figure 4.14 (a) accompagnée des forces normales appliquées dans la figure 4.14 (b) et des courants de court-circuit mesurés correspondant dans la figure 4.14 (c). L'empreinte triangulaire visible dans l'image du courant est le résultat d'un revêtement métallique compressé ardemment. Quatre forces normales distinctes ont été utilisées sur quatre zones: 5063 nN (-4075 a.u.) sur la zone 1, 3555 nN (-3070 a.u.) sur la zone 2, 2063 nN (-2073 a.u.) sur la zone 3 et 566 nN (-1077 a.u.) sur la zone 4. Ces forces ont été calculées à partir des valeurs de flexion du cantilever mesurées en unité arbitraire (a.u.) par la photodiode du microscope à la figure 4.14 (b) ainsi qu'avec une constante de rappel du cantilever de 3 N/m et une valeur de flexion nulle établit à -700 a.u .

Un calcul approximatif de l'ordre de grandeur de la modulation du champ électrique qu'engendre une pointe d'AFM arrondie par l'effet piézoélectrique direct lorsqu'elle appuie sur un échantillon avec une force d'environ 5000 nN peut être fait pour justifier cette hypothèse. La plus grande source d'erreur est l'imprécision sur l'aire de contact. Les quantités diélectriques du PbTiO_3 sont utilisées car elles sont mieux connues et s'apparentent à celles du $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$.

En considérant une susceptibilité électrique de 100[149], un coefficient piézoélectrique de 11,7 pm/V[118] et une aire de contact de $100 \times 100 \text{ nm}^2$, on obtient à partir de l'équation 1.13 une induction électrique de 0,6 C/m² et à partir de l'équation 1.14 une magnitude de modulation du champ électrique de l'ordre de $7 \times 10^8 \text{ N/C}$. En général, la magnitude des champs électriques provenant d'une jonction de Schottky est comprise entre 1×10^6 à $1 \times 10^9 \text{ N/C}$ [41]. Il est donc raisonnable de penser que des pressions appliquées de 500 MPa sont suffisantes pour altérer la contribution du champ électrique intégré de Schottky.

Des changements de courant sont perceptibles de zone en zone puisque l'on peut voir que la pression appliquée a permis une détection soudaine de photocourant positif qui était caché lors des pressions plus faibles. Ces observations sont décrites par l'histogramme de distribution du courant de court-circuit calculé pour chaque zone montrée dans la figure 4.14 (d). Dans les zones 3 et 4, la pression appliquée n'est pas suffisante pour altérer la

polarisation de telle sorte qu'elle surpasse le champ provenant de la barrière. L'augmentation de courant de la zone 4 vers la zone 3 est attribuable à une augmentation de la surface de contact. Dans les zones 1 et 2, la pression appliquée est suffisamment forte pour augmenter la polarisation interne pour qu'elle surpasse l'influence de la barrière d'interface dans certaines régions. On estime que cet effet correspond à un effet piézoélectrique tel que décrit dans la littérature scientifique[150]. Les histogrammes des zones 1 et 2 indiquent que la polarisation interne a été augmentée pour les deux polarités tout comme pour le photocourant. Le photocourant négatif a augmenté d'un facteur 4 alors que le photocourant positif a gagné 25 pA de la pression la plus faible jusqu'à la plus forte.

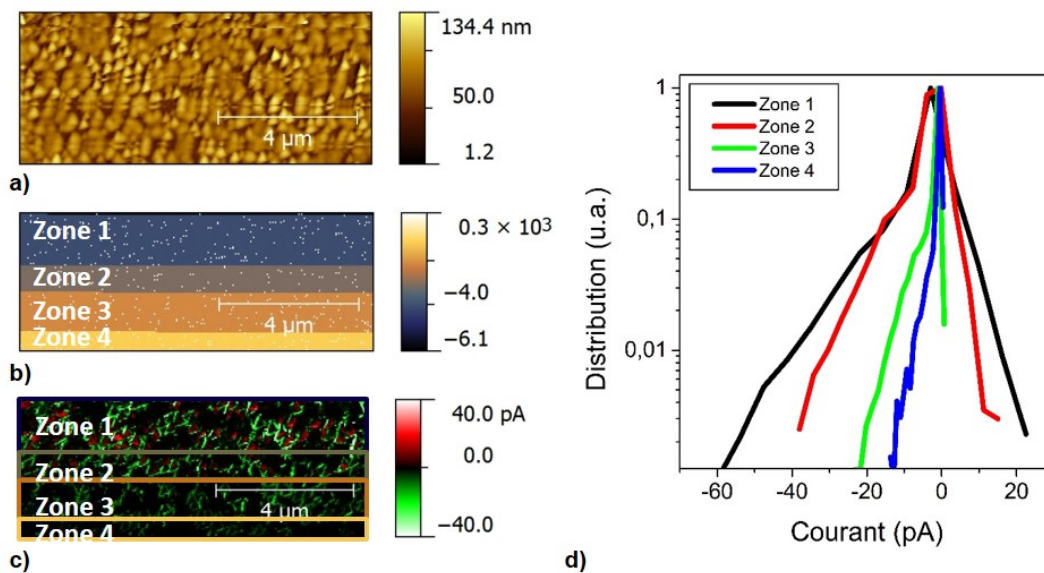


Fig. 4.14 – Cartographies (a) de la topographie par AFM, (b) de la force normale appliquée et (c) du courant de court-circuit par PCAFM sous les conditions d'illumination du laser vert sur une région de l'échantillon C. (d) Histogrammes de la distribution des courants mesurés en (c) sur chaque zone individuelle.

Ces deux résultats mettent en évidence le rôle indéniable que joue la polarisation interne dans l'effet photovoltaïque observé. Cependant, même si une forte corrélation a été trouvée entre le photocourant et les domaines ferroélectriques sur certaines structures, les résultats mitigés obtenus sur les îlots triangulaires empêchent l'identification d'un unique phénomène responsable, incluant le BPVE, de la bipolarité du courant de court-circuit.

Même si l'interprétation de ces résultats a été fournie dans ces dernières sections, la section 5.2 combinera les résultats obtenus pour donner une vision plus globale des phénomènes observés.

4.4 Cartographie de quantités photovoltaïques

Cette section présente un outil innovant développé dans le cours de ce projet permettant de mesurer localement des propriétés photovoltaïques et décrit les résultats obtenus avec celui-ci sur deux matériaux ferroélectriques différents. Avec cet outil, des quantités photovoltaïques comme le courant de court-circuit (I_{sc}), la tension à circuit ouvert (V_{oc}), le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité de conversion (η) sont mesurées localement avec une pointe d'AFM illuminée par laser, ce qui permet d'établir une corrélation directe avec la topographie ou d'autres propriétés mesurables par AFM. L'annexe E détaille les étapes menant à la réalisation de cet outil.

Avant de présenter les données obtenues, il convient de mentionner qu'une convention de signes est utilisée pour différencier les FF et les η calculés dans différents quadrants. Les FF et les η provenant du deuxième quadrant sont dénotés positivement et ceux du quatrième quadrant le sont négativement. Il convient également d'être conscient qu'une efficacité négative ne correspond pas à une émission de lumière par une photodiode, mais assure une distinction entre deux polarités dans le cas particulier qu'est l'effet photovoltaïque de volume dont le photocourant peut circuler dans les deux directions à l'intérieur d'un même échantillon.

La bipolarité simultanée du I_{sc} de l'échantillon a fait de lui un intéressant candidat à examiner avec ce nouvel outil. Toutefois, le manque de cartographie par PFM concomitante réduit toute interprétation impliquant le BPVE à de la spéculation. Les figures 4.15 (a;c-f) illustrent les quatre propriétés calculées accompagnées de leur topographie respective (figure 4.15 (a)). Un exemple d'une bonne et d'une mauvaise modélisation des courbes I-V générées sur un point unique est présenté sur la figure 4.15 (b), question d'illustrer les succès et les faiblesses de cette méthode.

La cartographie du I_{sc} suit la tendance générale montrée dans les sections précédentes où le courant positif peut être trouvé, principalement dans les régions agglomérées, alors que le courant négatif est principalement situé sur les îlots triangulaires. Des photovoltages allant de -3V à 3V ont été calculés ce qui porte à croire que le BPVE est impliqué, lui, dont les V_{oc} supérieurs à la largeur de bande interdite sont fréquentes. Un impressionnant nombre de détails ressort des cartographies du V_{oc} , du FF et du η où des frontières franches séparant des régions possédant des propriétés polarisées inversement ne sont pas sans rappeler les patrons trouvés dans les cartographies par PFM du même échantillon. Les FF et les η calculés sont comparables aux faibles quantités mesurées à la section 4.2. Il est clair que les quatre signaux affichent des similarités puisque les conditions de frontières imposées sur

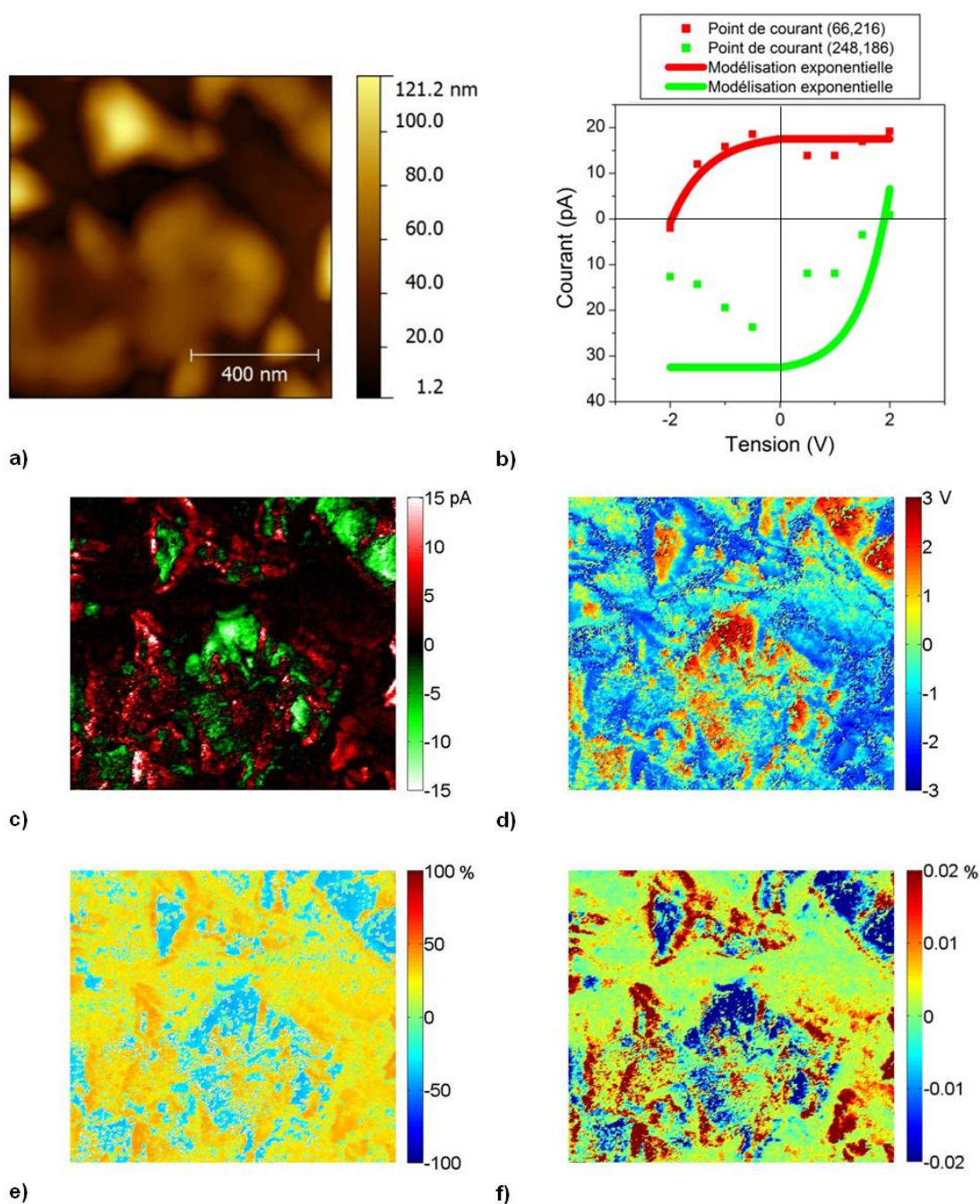


Fig. 4.15 – Cartographies (a) de la topographie par AFM, (c) du courant de court-circuit, (d) de la tension à circuit ouvert, (e) du facteur de remplissage et (f) de l'efficacité réalisées sous les conditions d'illumination du laser vert sur une région de l'échantillon C. (b) Exemple de courbes I-V modélisées avec des fonctions exponentielles sur deux différentes régions exhibant des polarités de I_{sc} opposées.

les modélisations exponentielles propagent l'empreinte du I_{sc} . Ces conditions de frontières introduisent parfois d'importantes erreurs dans l'évaluation de ces quantités comme le

démontre la courbe verte; toutefois plusieurs modélisations adéquates (comme le montre la courbe rouge) ont aussi été générées. Une version de l'algorithme de modélisation qui inclurait une libéralisation des conditions de modélisation aiderait à broser un tableau plus réaliste de ces quantités, ce qui découplerait le V_{oc} et le I_{sc} et fournirait une plus grande variété de profils de courbes.

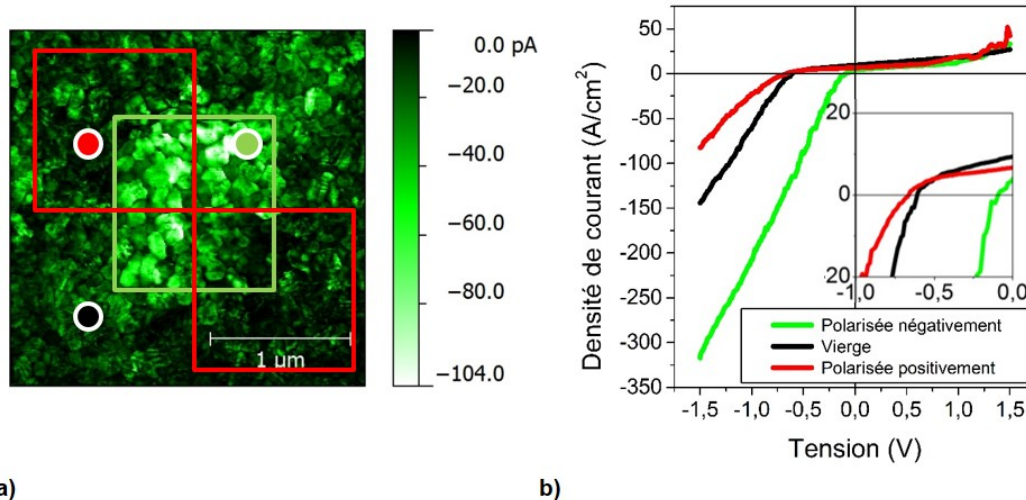


Fig. 4.16 – (a) Cartographie du photocourant réalisée avec une tension de -1V sous les conditions d'illumination du laser UV sur une couche mince de PbTiO_3 où un patron de tension a été appliqué préalablement. (b) Courbes J-V sous illumination sur des régions polarisées négativement (vert) et positivement (rouge) ainsi que sur une région telle que déposée.

Quoiqu'il en soit, il a été décidé que cette technique serait mise à l'épreuve pour vérifier une corrélation probable entre les domaines ferroélectriques et les quantités photovoltaïques. Pour ce faire, un autre échantillon avec des propriétés ferroélectriques bien définies a été sélectionné. Cet échantillon est une couche mince de PbTiO_3 dont les conditions de synthèse et les propriétés générales sont décrites respectivement aux sections 2.1.3 et 1.5.3.

Pour s'assurer d'un haut niveau de convergence, des signes d'un probable effet photovoltaïque de volume ou de n'importe quel effet photovoltaïque se devaient d'être monitorés ce qui n'est pas une mince tâche sur un si bon isolant. Afin de valider la présence d'un BPVE dans le PbTiO_3 , l'expérience effectuée sur l'échantillon A et montrée dans la figure 4.6 a été répétée. Elle consiste à cartographier le courant de court-circuit réalisé sous des conditions d'illumination par laser UV (le PbTiO_3 a une importante largeur de bande interdite) sur une région dont un patron prédéfini de tension a été préalablement appliqué. La préparation de ce patron est illustrée dans la figure 2.9 (b) de la section 2.2.5.

Cette expérience a produit un très faible I_{sc} positif sur l'intégralité de la cartographie ne laissant que très peu de chances de distinguer un effet provenant de la polarisation interne

(la figure 4.17 appuie cette affirmation). Afin de faire ressortir l'effet de cette dernière sur le photocourant, la figure 4.16 (a) illustre le résultat de la même expérience, mais en utilisant une tension appliquée de -1V . De plus, des courbes J-V sous illumination prises sur des régions polarisées de manière opposée, ainsi que sur le matériau à l'état vierge, sont présentées dans la figure 4.16 (b).

Un contraste clair de photocourant négatif superbement apparié avec les régions prédéfinies ne laisse aucun doute sur l'impact de la polarisation ferroélectrique sur la magnitude du photocourant. Des courants moyens de $-12,5$, $-45,0$ et $-17,1$ pA ont été mesurés sur les régions allant respectivement du coin supérieur gauche au coin inférieur droit. Tout comme pour l'échantillon A, une polarisation pointant vers le haut bloque le photocourant négatif par opposition à une polarisation pointant vers le bas qui facilite le flux de courant négatif. Des preuves additionnelles de l'influence interne de la polarisation ferroélectrique proviennent du patron rayé retrouvé sur certains grains qui corrélerent aussi avec le contraste de domaines identifiés par PFM.

Toutes les courbes J-V indiquent la présence d'un contact supérieur plus perméable et d'un contact inférieur rectifiant malgré que le matériau soit une structure MIM symétrique en terme de matériau d'électrodes. Cette asymétrie suggère une hétérogénéité verticale dans la concentration des dopants et le courant de court-circuit suggère quant à lui que le champ intégré pointe surtout vers le bas. Les courbes J-V sur des régions entièrement polarisées indiquent que la polarisation ferroélectrique affecte non seulement le photocourant négatif, mais modifie l'asymétrie en général. Cela signifie que le flux de courant positif est favorisé lorsqu'un flux de courant négatif est réduit et vice-versa.

La confirmation de l'effet photovoltaïque a permis une comparaison directe entre la configuration des domaines ferroélectriques et les quantités photovoltaïques à l'aide de la nouvelle méthode de cartographie. Les figures 4.17 (a;c-h) décrivent cette comparaison; la figure 4.17 (b) présente une courbe I-V servant d'exemple pour les quantités calculées.

Une corrélation subtile peut être établie entre les magnitudes des signaux I_{sc} et V_{oc} et la distribution de phase mesurée par PFM reflétant l'asymétrie décrite dans les résultats précédents. Un domaine pointant vers le bas possède un I_{sc} plus important et un V_{oc} plus large par opposition à un domaine pointant vers le haut qui exhibe des I_{sc} et V_{oc} pratiquement nuls. Les grains possédant un patron rayé mesuré par PFM et identifié par des cercles pointillés blancs affichent une phototension possédant un comportement sous-jacent identique mis en évidence par le cercle pointillé noir. Cette corrélation n'a pu être établie pour les deux autres propriétés puisque le photocourant était généralement trop faible pour fournir des efficacités assez importantes à des fins de comparaison.

Bien que la contribution de l'interface soit trop importante pour observer une bipolarité du I_{sc} , il semble que la ferroélectricité influence les quantités photovoltaïques au travers du BPVE.

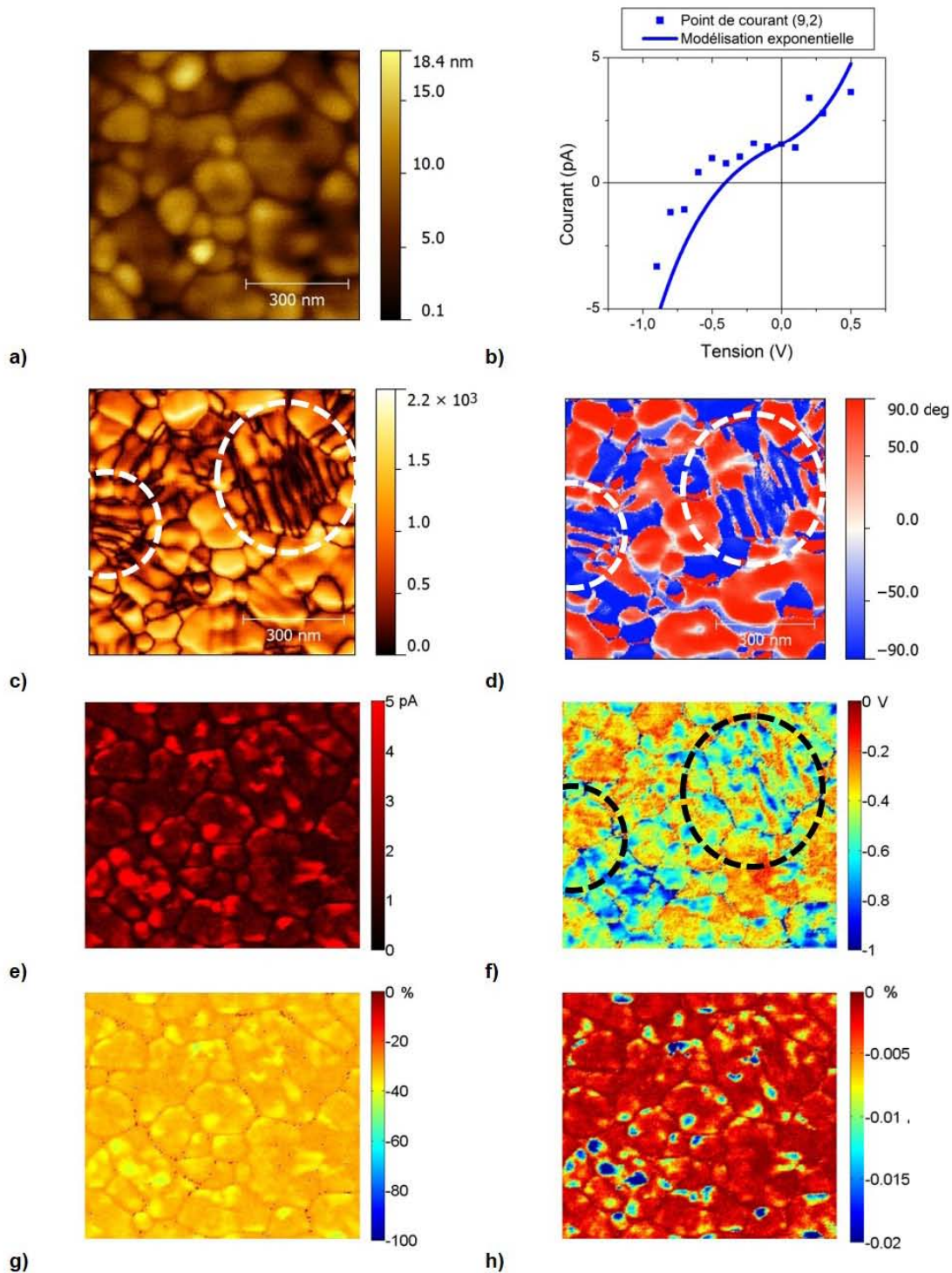


Fig. 4.17 – Cartographies (a) de la topographie par AFM, (e) du courant de court-circuit, (f) de la tension à circuit ouvert, (g) du facteur de remplissage et (h) de l'efficacité réalisées sous les conditions d'illumination du laser UV sur une région de la couche mince de PbTiO_3 . Cartographies (c) de la magnitude et (d) de la phase dans la direction normale au plan réalisées par PFM sous des conditions de résonance. (b) Exemple d'une courbe I-V modélisée par des fonctions exponentielles. Les cercles pointillés des figures (c), (d) et (f) mettent l'emphase sur le patron rayé.

Chapitre 5

Conclusions

Le présent chapitre présente les conclusions et l'interprétation globale tirées des résultats décrits dans les chapitres 3 et 4.

5.1 Étude de la conduction locale dans les couches minces de TiO_2

Pour cette étude, l'intention fut d'utiliser un microscope à force atomique en mode conduction (CAFM) afin d'établir les limites d'extensibilité des modifications structurelles et électriques se produisant à la suite de l'étape d'électroformage et des opérations de commutation résistive. Les changements induits par des stimuli externes survenant lors des différentes étapes menant à la commutation résistive (c'est-à-dire caractéristique initiale, étude de l'impact d'une tension brève, électroformage et commutation résistive) ont été analysés par des techniques de spectroscopie, des courbes J-V locales et des cartographies par CAFM.

5.1.1 Caractéristiques initiales

Les propriétés de conduction de deux échantillons principaux (J30 et S30U) ont été étudiées par CAFM et des techniques macroscopiques (voir section 2.2.9). Une comparaison entre ces deux méthodes d'analyse n'a pu être établie puisque les courbes J-V mesurées à partir de celles-ci présentent une asymétrie opposée due aux différences d'empilement dans les matériaux sous étude. Néanmoins, l'avantage que représente la précision latérale

accrue du CAFM s'est avéré utile pour permettre des comparaisons avec les topographies mesurées. Les deux échantillons possèdent des asymétries similaires provenant d'un contact supérieur limitant entre la pointe de Pt et un TiO_2 très oxydé et d'une interface inférieure électriquement perméable entre l'électrode de Pt et un TiO_{2-x} dopé par des lacunes d'oxygène. Les différentes quantités de lacunes introduites naturellement, x , pour chacun des échantillons expliquent les disparités entre la conductivité de leur état vierge.

5.1.2 Influence d'une brève tension appliquée sur l'état vierge

Une modulation de la résistance, dépendant du temps d'application d'une tension et de son amplitude, d'une région à l'état vierge n'ayant pas encore été électroformée a été observée à la suite d'une brève mise en tension de celle-ci. Un effet équivalent a été observé sur un point unique lors d'un balayage de tension. L'absence d'une étape d'électroformage indique que le niveau de lacunes (dopants) est conservé et la réversibilité de l'effet suggère qu'une modulation verticale de la distribution de ces lacunes se produit. La résistance modulée est attribuée à un mouvement d'ions (lacunes). Lorsqu'une tension positive est appliquée à la pointe, les lacunes d'oxygène chargées positivement dérivent vers l'électrode inférieure, dopant ainsi l'interface inférieure ce qui produit une réduction de la hauteur et de la largeur de la barrière de Schottky. Par conséquent, l'augmentation de la probabilité d'effet tunnel et l'émission thermionique facilitée induisent une augmentation de la conductivité. Dans le cas inverse, les lacunes sont repoussées de l'interface inférieure ce qui provoque une augmentation de la largeur et de la hauteur de la barrière renforçant la résistivité. L'interface inférieure est l'interface active lors de cet effet de commutation résistive non conventionnelle.

De plus, une relaxation des états résistifs après 16 heures révèle que les lacunes ne sont pas piégées de façon permanente. Les états résistifs ont été identifiés comme étant des états semiconducteurs ayant une barrière de conduction de 100 ± 100 , 140 ± 80 et 500 ± 200 meV respectivement pour les LRS, les états vierges et les HRS. Les ratios de résistance entre chacun des états mesurés sous illumination et sous compression mécanique supportent la thèse d'une commutation se produisant à l'interface.

5.1.3 Electroformage

Effectuer un électroformage avec une pointe de Pt s'est avéré pratiquement irréalisable puisque le revêtement métallique de la pointe en ressort détruit ou délaminé. Le chauffage Joule généré lors de cette procédure s'est révélé la cause principale de la destruction du

revêtement. Toutefois, il a été constaté qu'une électrode supérieure amovible, comme un fil de Pt ayant une meilleure capacité thermique, est mieux adaptée pour réaliser cette étape expérimentale et qu'une pointe peut être utilisée pour caractériser les modifications structurales occasionnées par l'électroformage. L'étape d'électroformage peut être comprise comme étant une injection de lacunes d'oxygène et une réorganisation de celles-ci assistée par un champ électrique. Dans la présente étude, une procédure d'électroformage par balayage de courant a été exécutée en appliquant un potentiel négatif au fil de Pt. Par conséquent, les lacunes d'oxygène ont été injectées à l'interface inférieure relâchant ainsi de l'oxygène gazeux et ont dérivé suivant le champ électrique vers l'électrode supérieure initiant la cathode virtuelle. Seules deux issues à l'électroformage ont été détectées: une brisure brusque et une brisure douce. Cela conduit à l'hypothèse que seulement deux profils de distribution de lacunes sont possibles. Lors d'une brisure brusque, les lacunes se sont réorganisées le long d'une colonne effectuant un pont entre les deux interfaces créant ainsi un chemin très conducteur. Lors d'une brisure douce, les lacunes d'oxygène s'accumulent de manière plutôt homogène le long de l'interface supérieure en progressant lentement vers l'interface inférieure tout en laissant une colonne inachevée. La présence d'anatase recristallisée, de matière fondue non condensée et de cavités, le tout laissant présumer un relâchement plus aisé de l'oxygène au travers de la matière fondue mélangée à des filaments hautement conducteurs, suggère que la chaleur est le point critique entre les deux types d'électroformage. On ne sait trop ce qui amène les conditions de température à changer lors de la procédure d'électroformage utilisant des paramètres identiques, mais la variabilité de la surface de contact et sa perméabilité à l'atmosphère ambiante sont certainement des causes de variabilité.

5.1.4 Commutation résistive

Les deux types d'électroformage ont été étudiés à l'aide de fil de Pt. Une commutation résistive unipolaire était attendue à la suite d'une brisure brusque et une commutation bipolaire après une brisure douce; cependant, seule une commutation résistive bipolaire a été observée à la suite de ces deux scénarios. Dans le cas d'une brisure brusque, une opération sous une polarité négative permettant de « guérir » thermiquement le filament conducteur a été requise afin d'observer l'effet bipolaire. Dans le second cas, une opération sous une polarité positive causant une dérive des lacunes vers l'interface opposée afin de compléter le filament existant a été nécessaire pour observer une hystérèse de commutation bipolaire. Bien que ceci n'ait pas été observé directement, on soupçonne que ces opérations intermédiaires ont dû provoquer des changements morphologiques additionnels comme ceux observés par suite d'un électroformage résultant en une brisure brusque.

De toutes ces observations de modifications morphologiques, deux questions se posent: Pourquoi l'électroformage de grands micro-dispositifs, tels ceux étudiés par Doo Soek Jeong, génère-t'il des modifications structurelles de taille supérieure à celle d'un nano-dispositif opérationnel?[11, 67, 72] Pourquoi des nano-dispositifs, tels ceux étudiés par le groupe de Stanley Williams, peuvent-ils être opérés (c'est-à-dire électroformage et commutation) sans être détruits?[77]

Un élément de réponse provient de l'explication à la question « Pourquoi ces micro-dispositifs sont-ils toujours fonctionnels? » Il a été observé qu'une brisure brusque crée des filaments contenus à l'intérieur de la région détruite, et parmi ceux-ci, certains ont un rayon aussi petit que 4 nm pouvant commuter à l'aide d'une pointe d'AFM. Conséquemment, la destruction n'affecte pas les capacités de commutation. Les grands changements morphologiques sont des conséquences d'un chauffage intense et d'une éruption d'oxygène gazeux. Si le chauffage est réduit, des changements nanoscopiques surviennent comme ceux se produisant durant l'électroformage doux ou lors du cas parfait d'électroformage pratiqué avec une pointe d'AFM. De plus, un chauffage restreint ne produit pas de matériau en fusion servant de voie d'évacuation rapide pour l'oxygène gazeux. Il semblerait que les nano-dispositifs conçus par le groupe de Stanley Williams exercent un meilleur contrôle de chaleur de sorte que l'électroformage doux de petits filaments a une meilleure probabilité de se produire qu'un électroformage brusque. De plus, ceux-ci sont aussi plus perméables à l'oxygène. Aussi, il est considéré que ceux-ci restreignent moins l'oxygène gazeux que les micro-dispositifs.

5.2 Effet photovoltaïque de volume dans le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$

Dans cette partie de l'étude, l'intention fut d'approfondir la connaissance des mécanismes régissant l'effet photovoltaïque de volume (BPVE) à l'échelle locale dans les couches de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ où cet effet avait déjà été étudié macroscopiquement. Les études projetées ont utilisé principalement une combinaison de méthodes d'AFM (PFM et PCAFM) pour tenter de corrélérer les domaines ferroélectriques intrinsèques ou induits contenus dans les couches minces de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ avec la polarité du courant de court-circuit mesurée localement. Cette étude a mené au développement d'une technique innovante pour cartographier des quantités photovoltaïques, laquelle a été testée avec succès sur deux matériaux différents incluant le PbTiO_3 .

5.2.1 Caractéristiques initiales

Trois échantillons ont été choisis pour cette étude: l'échantillon A, une couche mince auto-assemblée sur un substrat orienté selon la direction (100); l'échantillon B, une grille de nanostructures tridimensionnelles imposées; et l'échantillon C, une couche mince auto-assemblée sur un substrat orienté selon la direction (111). La caractérisation de tous les échantillons a déterminé qu'ils ont été réalisés par croissance épitaxiale puisque les structures mesurées sur les échantillons A et B exhibent une symétrie d'ordre quatre et celles sur l'échantillon C, une symétrie d'ordre trois. Deux types de structure offrant différentes propriétés physiques ont été retrouvés sur l'échantillon C, soit les nano-îlots triangulaires et les îlots agglomérés. Des comportements hystérétiques de ferroélectricité ont été enregistrés sur les trois échantillons, tous trois possédant des configurations de domaines disparates. Les domaines ferroélectriques, dont la composante principale est orientée parallèlement au plan mais préférentiellement polarisée vers le bas dans la direction normale au plan, ont dominé dans les échantillons A et B. Au contraire, les types de domaines dominants de l'échantillon C recouvrant la plupart des deux structures furent ceux orientés normalement et polarisés vers le haut.

5.2.2 Propriétés photoinduites

Les propriétés photoinduites de chaque échantillon ont été étudiées; tous les échantillons ont exhibé un effet photovoltaïque d'une intensité variable même si l'échantillon B a été jugé comme étant inapproprié pour l'étude du BPVE. Des explications possibles, en ce qui à trait à l'origine et aux mécanismes derrière les magnitudes et les polarités du courant de court-circuit mesurées sur les échantillons A et C, peuvent être trouvées dans le modèle suivant. Ce modèle est inspiré de celui de Zheng *et al.*[111], présenté dans la section 1.4.3, mais adapté pour des échantillons moins épais, en incluant les effets décrits par Ge *et al.*, qu'ont les paramètres ferroélectriques sur les diodes ferroélectriques [151]. Dans le modèle de Zheng, les trois champs, deux champs provenant des contacts aux interfaces et un champ de dépolarisation, contribuent indépendamment à la séparation de charge. Dans le cas présent, l'effet photovoltaïque interfaciale des diodes de Schottky ainsi que le BPVE ne peuvent être découplés. Au lieu de cela, le modèle proposé considère deux diodes Schottky mises bout-à-bout dont les hauteurs de barrière de Schottky, Φ_{sup} et Φ_{inf} , et les champs intégrés correspondants, E_{bi-sup} et E_{bi-inf} , sont modulés par la magnitude et l'orientation du champ de dépolarisation, P_D , ne laissant que le rôle d'absorbant au restant du volume. Puisque les largeurs des barrières se chevauchent, un champ électrique intégré, E_{bi} , composé de la superposition des champs individuels des deux barrières, peut

être attribué à l'intégralité de la structure. Ce modèle assume une absorption uniforme le long de l'épaisseur du film, ce qui engendre la présence de quatre processus photovoltaïques concurrentiels comme il est montré dans la figure 5.1 (a). Les processus 1 et 4 sont dominants lorsque l'énergie de la lumière incidente est plus petite que la largeur de la bande interdite, mais plus grande que la hauteur des deux barrières. Toutefois, ils deviennent négligeables comparativement aux processus 2 et 3 lorsque l'énergie de la lumière incidente est plus grande que celle de la bande interdite. Cette dernière hypothèse permet une corrélation directe entre la direction du courant de court-circuit et celle du champ électrique intégré total.

En moyenne, il a été déduit des courbes J-V sous illumination sur chaque échantillon que ceux-ci forment des systèmes ayant des barrières asymétriques où $\Phi_{sup} \geq \Phi_{inf}$. En supposant une telle asymétrie, les figures 5.1 (b-f) illustrent cinq différents cas reflétant les diverses conditions d'amplitude et d'orientation de la polarisation ainsi que le désalignement des barrières. Les observations obtenues sur l'échantillon A sont analysées dans les cas 1 et 2 alors que les cas 3, 4 et 5 décrivent celles obtenues sur l'échantillon C.

Le cas 1 (figure 5.1 (b)) représente l'état naturel de l'échantillon A avec une faible polarisation ferroélectrique pointant vers le bas augmentant l'asymétrie en faveur de la barrière supérieure générant ainsi un courant de court-circuit négatif. Le cas 2 (Figure 5.1 (c)) montre la polarisation ferroélectrique qui est renversée dans l'échantillon A. La faible polarisation ferroélectrique décroît à peine la hauteur de la barrière supérieure et augmente légèrement la hauteur de la barrière inférieure, laissant le champ intégré pointé vers le bas ce qui résulte en un courant de court-circuit négatif légèrement réduit. Avec l'échantillon C, une configuration artificielle des domaines ferroélectriques n'a pas été techniquement réalisable. Une tentative de corrélérer les domaines ferroélectriques intrinsèques à la polarité du courant de court-circuit n'a pas été convaincante même si la polarisation de l'échantillon C est plus fortement orientée dans la direction perpendiculaire au plan. Une fluctuation locale de la largeur de bande interdite, modifiant ainsi l'absorption locale et les hauteurs des barrières de Schottky, a été observée tout comme celle de la magnitude de polarisation ferroélectrique. Ces fluctuations donnent lieu à une variété de scénarios de courbure de bandes résumés dans les cas 3, 4 et 5 qui expliquent la mauvaise corrélation. Le cas 3 (figure 5.1 (d)) est une version extrême du cas 1 puisqu'une forte polarisation ferroélectrique engendre un fort courant de court-circuit négatif. Les cas 4 et 5 (figures 5.1 (e-f)) ont tous deux une forte polarisation pointant vers le haut. Cependant, le cas 5 correspond à un ensemble de conditions où le désalignement des barrières est moins important que dans le cas 4. Même si les deux polarisations ferroélectriques sont fortes, seule celle du cas 5 renverse le désalignement des barrières permettant ainsi un courant de court-circuit

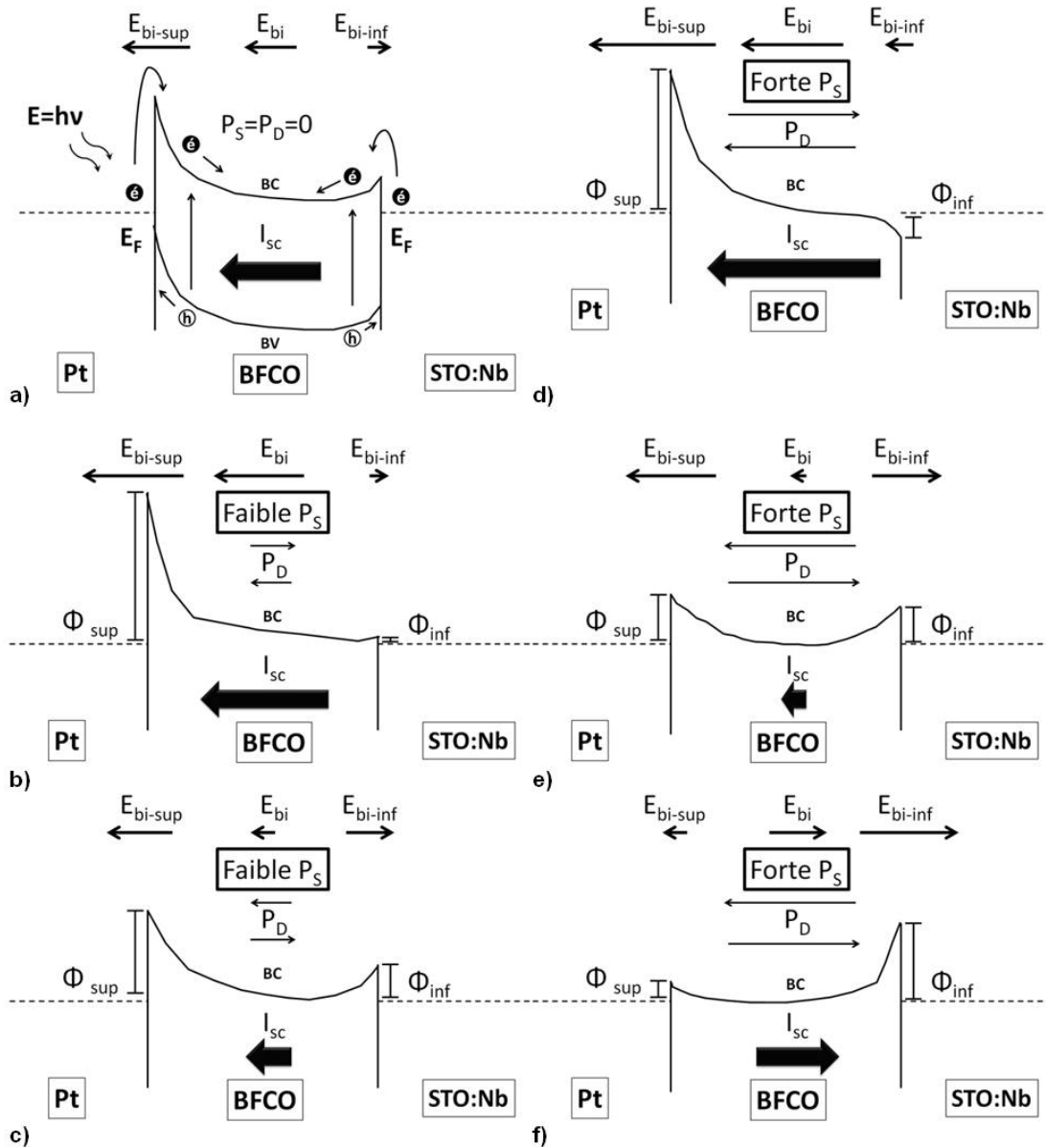


Fig. 5.1 – (a) Représentation schématique des mécanismes de séparation de charge présents dans une structure MIM. (b-f) Diagramme de bandes illustrant respectivement les cas 1 à 5 développés dans le cadre du modèle de BPVE proposé. Les cas sont décrits dans le texte.

positif. Conséquemment, le cas 3 offre une corrélation parfaite entre les I_{sc} négatifs et les domaines pointant vers le bas. Toutefois, le mélange des cas 4 et 5 engendre une mauvaise corrélation entre les domaines pointant vers le haut et les I_{sc} positifs. On avait supposé que les domaines où le champ de dépolérisation pointait vers le bas fourniraient un courant de court-circuit positif, mais les cas 2 et 4 illustrent que l'inverse est aussi possible.

Une version du modèle précédent sans une absorption uniforme est nécessaire pour

expliquer la dépendance en longueur d'onde de la bipolarité du I_{sc} . Les mesures d'absorption macroscopiques ont révélé différents processus d'absorption pour la lumière rouge et la lumière verte. Les différences d'absorption peuvent être le résultat de disparités dans l'ordre cationique entre les ions de Fe et de Cr le long de l'épaisseur. Il est connu que l'ordre cationique est dépendant de l'épaisseur et des forces de contraintes, ce qui pourrait expliquer une variation dans sa distribution verticale.

D'autre part, une méthode permettant de cartographier localement les énergies des bandes interdites a été implémentée avec succès, mais nécessite une batterie de tests additionnels avec un nombre augmenté de longueur d'onde et des matériaux moins complexes possédant des largeurs de bandes interdites directes pour confirmer sa validité comme outil de caractérisation.

5.2.3 Amélioration de la réponse photovoltaïque de volume

Des régions munies d'une magnitude de polarisation interne plus grande que la normale ont généré une augmentation proportionnelle de la réponse photovoltaïque dans les deux polarités. Une observation similaire a été faite sous une pression appliquée accrue. L'effet piézoélectrique direct a été jugé responsable de l'accroissement du champ interne. L'augmentation de courant sous la polarité positive correspond à un renversement de l'asymétrie des hauteurs de barrière initiale par un champ de dépolarisation intense. En d'autres mots, cela correspond à un cas numéro 4 encore plus radical. L'augmentation de courant sous la polarité négative correspond, cette fois, à un cas numéro 3 plus draconien où le champ de dépolarisation a sévèrement courbé chacune des bandes à chaque interface. Une seconde corrélation entre les domaines ferroélectriques et le courant de court-circuit a été tentée sur la région ayant une polarisation accrue. La corrélation a été un succès dans les régions agglomérées où la polarisation est fortement orientée vers le haut et où le désalignement des barrières est moins important que sur les îlots triangulaires. Par contre, sur les îlots, la corrélation est demeurée médiocre.

5.2.4 Cartographie des propriétés photovoltaïques

Une méthode pour cartographier les propriétés photovoltaïques a été développée et testée sur deux échantillons ferroélectriques. Une démonstration du concept a été réalisée, mais une libéralisation des paramètres de modélisation est nécessaire afin de diversifier l'allure des courbes modélisées et d'enlever l'empreinte du I_{sc} sur le V_{oc} . Un effet photovoltaïque a été mesuré sur une couche mince de $PbTiO_3$, mais le manque de connaissance du

type de dopants empêche toute conclusion selon les cas élaborés avec le modèle. De toute manière, une corrélation entre les propriétés photovoltaïques (I_{sc} et V_{oc}) de cet échantillon et sa configuration de domaines intrinsèques a été réalisée avec cette méthode nouvellement implémentée démontrant l'implication de la polarisation ferroélectrique dans les effets photovoltaïques mesurés dans les couches minces ferroélectriques.

Perspectives

À la lumière des résultats de ce travail, quelques perspectives sont offertes. Les voici:

Jusqu'à présent, la méthode du CAFM ne convient pas nécessairement au déclenchement de l'électroformage et de la commutation résistive, et ce, à cause des difficultés de gestion thermique. Cependant, elle convient pour mesurer l'état du matériau par suite des processus précédents. Les recommandations suivantes permettraient d'optimiser les conditions d'étude sur la commutation résistive.

D'un côté, la conception et l'utilisation d'un montage expérimental professionnalisé, incluant un système pouvant alterner entre deux types de sondes, dont une sonde personnalisée à l'épreuve des surchauffes (par exemple: fil de Pt) permettant d'effectuer les opérations d'électroformage et de commutation et une autre, une pointe d'AFM métallique conventionnelle pouvant effectuer des mesures de conductivité intermédiaires, serait particulièrement bien adapté pour étudier les phénomènes de commutation résistive localisée et les propriétés de vieillissement de celle-ci. Par contre, un tel système devrait inclure un circuit de limitation du courant ayant un temps de réaction dans la gamme des nanosecondes et devrait permettre d'effectuer des opérations pulsées.

D'un autre côté, des matériaux mieux adaptés conçus selon les principes de l'ingénierie de défauts (« *defect engineering* ») faciliteraient toutes les études sur la commutation résistive.

De plus, quelque soit la taille des modifications morphologiques observées, des filaments conducteurs de 4 nm de rayon ont été mesurés. Par conséquent, on peut penser qu'il est possible dans un avenir rapproché de concevoir des architectures RRAM possédant une largeur de cellule minimum de 4 nm.

Des résultats intéressants furent obtenus par PCAFM sur des couches minces de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ concernant une probable corrélation entre l'effet photovoltaïque de volume et leur configuration intrinsèque de domaines. Toutefois, une étude plus approfondie de leurs propriétés

optiques est nécessaire afin de mieux comprendre les mécanismes de génération et de séparation de charges dans ce composé.

Des outils prometteurs pour la mesure de la largeur de bande interdite locale (ou des hauteurs de barrières interfaciales), ainsi que des quantités photovoltaïques en fonction de la topographie, ont été développés. Un accès à un plus large spectre de longueurs d'onde combiné avec des échantillons ayant déjà été étudiés extensivement seraient requis afin de vérifier la validité de ces nouveaux outils.

Annexe A

Identification des échantillons

Cette annexe contient deux tableaux répertoriant les noms de code des échantillons utilisés dans ce document ainsi que quelques informations complémentaires permettant de les distinguer les uns des autres. Les échantillons de TiO_2 se trouvent dans le tableau [A.1](#) et ceux de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, dans le tableau [A.2](#).

Code	Méthode de synthèse	Épaisseur (nm)	Commentaires
J30 (Julich)	Pulvérisation réactive	30	Aucun
S30U(F925C)	Pulvérisation	30	Non-poli
S30P(F925C)	Pulvérisation	30	Poli
S30E(F925D)	Pulvérisation	30	Électrode supérieure
S8I(F925S)	Oxydation par plasma	8	Empilement inversé
S15E(F925X)	Pulvérisation RF	15	Électrode supérieure
S7E(F925Y)	Pulvérisation RF	7	Électrode supérieure
S7(F925Z)	Pulvérisation RF	7	Aucun

Tableau A.1 – Description générale des couches minces de TiO_2 utilisées pour cette étude.

Code	Méthode de synthèse	Épaisseur (nm)	Substrat	Commentaires
A	PLD	45	$\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ (100)	Auto-assemblé
B	PLD avec masque	40	$\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ (100)	Croissance modelée
C	PLD	20	$\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ (111)	Auto-assemblé

Tableau A.2 – Description générale des couches minces de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ utilisées pour cette étude.

Annexe B

Préparation et fabrication de substrat

Cette annexe porte sur la pulvérisation DC des électrodes inférieures de Pt pour l'étude de couches minces fonctionnelles de TiO_2 dans le cadre de ce mémoire ainsi que sur l'évaporation thermique de métaux pour synthétiser celles-ci. Bien que huit différentes couches minces de TiO_2 aient été préparées avec deux techniques de pulvérisation différentes dans deux laboratoires différents, chaque substrat consiste généralement en une électrode de Pt montée sur du silicium oxydé. Puisque ces deux ensembles d'échantillons proviennent de laboratoires différents, les électrodes de ceux-ci diffèrent de par leurs procédés de fabrication et leurs propriétés.

B.1 Électrodes inférieures synthétisées par pulvérisation DC

Premièrement, la méthode de pulvérisation se doit d'être décrite. La pulvérisation appartient à la classe des techniques de dépôt en phase vapeur (PVD), puisque la couche mince est déposée après à une condensation de la phase vapeur du matériau désiré. Cette méthode en mode DC est adéquate pour des cibles de métaux purs.

Le procédé est effectué à l'intérieur d'une chambre sous vide contenant une pression d'environ 10^{-6} mbar. Les substrats sont fixés légèrement sur une plaque métallique qui sert d'anode et qui, typiquement, est mise à la terre tout comme l'est la chambre. La cathode est positionnée à une distance d'environ 50 mm des substrats. Elle est souvent constituée d'un simple disque planaire portant la cible. Dans le présent cas, le Pt, est monté sur le plafond

de la chambre faisant face au substrat. Cependant, pour optimiser l'efficacité, une cathode au magnétron (dont l'avantage est décrit ci-bas) a été utilisée. Pour protéger la cible et la chambre de toute contamination provenant de l'atmosphère ambiante, les installations sont munies d'un sas pour transférer les échantillons vers la chambre. Malgré tout, une étape de pré-pulvérisation est recommandée pour nettoyer les cibles, les oxydations et la maigre contamination provenant des procédés précédents.

Le procédé de pulvérisation est exécuté par l'entremise d'une décharge lumineuse à faible pression. Par conséquent, un gaz noble, typiquement l'argon, est injecté dans la chambre augmentant la pression de quelques millibar qui est maintenu par un clapet anti-retour pour étrangler la pression d'opération alors que les pompes fonctionnent à leur capacité maximale. Le choix du gaz inerte dépend du matériau à pulvériser. Le plus grand taux de pulvérisation est généralement atteint avec des gaz de masse atomique comparable à celle des atomes contenus dans la cible. Les matériaux les plus légers sont, par exemple, pulvérisés avec du néon et les éléments les plus lourds requièrent du krypton, ou encore, du xénon. Un gaz inerte est essentiel puisqu'il ne réagit pas chimiquement avec la cible ou le matériau composant le substrat.

Le plasma est généralement activé par une charge d'espace initiale occasionnée par une haute pression et un haute tension, ce qui permet aussi une émission initiale d'électrons froids amorçant l'ionisation. Par la suite, les paramètres du processus sont ajustés pour obtenir un effet de pulvérisation. La décharge lumineuse est située au centre de la cathode et de l'anode. À proximité des électrodes, des espaces sombres s'installent, appelés espace sombre de la cathode et gaine de l'anode. À mesure que les deux types de porteurs de charge s'accumulent dans la zone lumineuse centrale, la différence de potentiel demeure relativement faible. La majeure partie de la tension générée entre la cathode et l'anode chute le long des espaces sombres. Cela est provoqué par la mobilité supérieure des électrons comparativement à celle des ions. Les premiers compensent beaucoup plus facilement la différence de potentiel entre la région lumineuse et l'anode.

À l'intérieur du plasma, les électrons primaires entrent en collision avec les atomes du gaz d'opération (Ar) et les ionisent. Ceux-ci diffusent en dehors de la région lumineuse vers l'espace sombre de la cathode où ils sont ensuite accélérés vers la cathode, donc vers la cible. De grandes fractions d'ions sont neutralisés à l'intérieur de l'espace sombre de la cathode par des électrons provenant d'atomes du gaz noble neutre. Les ions ayant été neutralisés conservent leur vitesse mais ne sont plus accélérés, alors que les nouveaux ions le sont sur une courte distance. Conséquemment, beaucoup plus d'ions et d'atomes font impact avec la cible, mais ils possèdent une énergie cinétique moins importante. Les collisions avec les atomes éjectés de la cible réduisent aussi l'énergie cinétique. Néanmoins,

les atomes restant effectuant un impact provoquent une cascade de collisions à l'intérieur de la cible avec plusieurs transferts de momentum résultant finalement en une inversion dans la direction du momentum. Par conséquent, le transfert de momentum est faible et la plus grande partie de l'énergie est convertie en chaleur. Cette dernière est compensée par un refroidissement à l'eau. Cependant, puisqu'une relativement faible quantité d'atomes est éjectée, le taux de pulvérisation, décrivant le nombre d'atomes évaporés par nombre d'ions effectuant un impact, est également faible. Par suite de sa neutralisation, soit à la cathode ou soit par un électron du plasma, un ion du gaz inerte contribue à un nouveau processus de pulvérisation ou quitte la chambre par l'orifice. Les atomes éjectés de la cible diffusent vers le substrat et sont aussi sujet à d'autres collisions. Une fraction des ions ayant fait un impact génèrent des électrons secondaires. Ceux-ci accélèrent vers le plasma et ionise en tant qu'électrons primaires un plus grand nombre d'atomes du gaz d'opération ce qui engendre la création d'autres électrons qui entretiennent le plasma. Le taux d'électrons secondaires, est en général, d'un pour dix atomes. Ainsi, la pression d'opération se doit d'être assez élevée pour permettre suffisamment de collisions et réduire le libre parcours moyen des électrons. D'un autre côté, si la pression est trop élevée, le libre parcours moyen des ions et des atomes pulvérisés décroît et le taux de pulvérisation devient faible.

Pour accroître l'efficacité du procédé de pulvérisation, des magnétrons sont utilisés. Ceux-ci offrent une combinaison de champs électrique et magnétique ce qui oriente les électrons selon un chemin circulaire parallèle à la surface de la cible. Par conséquent, l'hélice suivie par l'électron augmente le libre parcours moyen et permet d'effectuer plus de collisions et d'ionisations sur son chemin vers l'anode. Par contre, les ions générés font un impact direct avec la cible puisque le champ magnétique est, en général, assez fort pour réorienter les électrons, mais pas assez pour les ions massifs. Un effet secondaire des magnétrons est qu'ils diminuent le chauffage du substrat.

Des montages normaux permettent plusieurs dépôts consécutifs *in situ* de différents matériaux. Cela est essentiel lorsque le Pt nécessite un matériau d'adhésion pour coller sur la surface de SiO₂. Ainsi, soit plusieurs chambres sont connectées par un système de dépôt combiné muni d'une chambre d'échange d'échantillon, soit une seule chambre est équipée de plusieurs sources de pulvérisation et de cibles.

Selon les paramètres donnés et une puissance d'entrée DC de plusieurs centaines de watts, un taux de dépôt de plusieurs Angströms par seconde a été obtenu pour la déposition du Pt. La monture de Si a une épaisseur de 650 μm et est recouverte d'une couche de 450 nm d'épaisseur de SiO₂ oxydé thermiquement. L'électrode inférieure pour tout empilement de couches déposées ultérieurement consiste en une couche de Pt de 100 nm d'épaisseur sur une couche d'adhésion de TiO₂ de 20 nm d'épaisseur. L'électrode de Pt

est déposée par pulvérisation DC à la température de la pièce. La couche d'adhésion a été pulvérisée réactivement à partir d'une cible de Ti. Cette dernière présente un compromis entre l'efficacité de la technologie du procédé préparé au dépôt du TiO_2 et une couche d'adhésion non optimale de TiO_2 au lieu d'une couche de Ti pur.

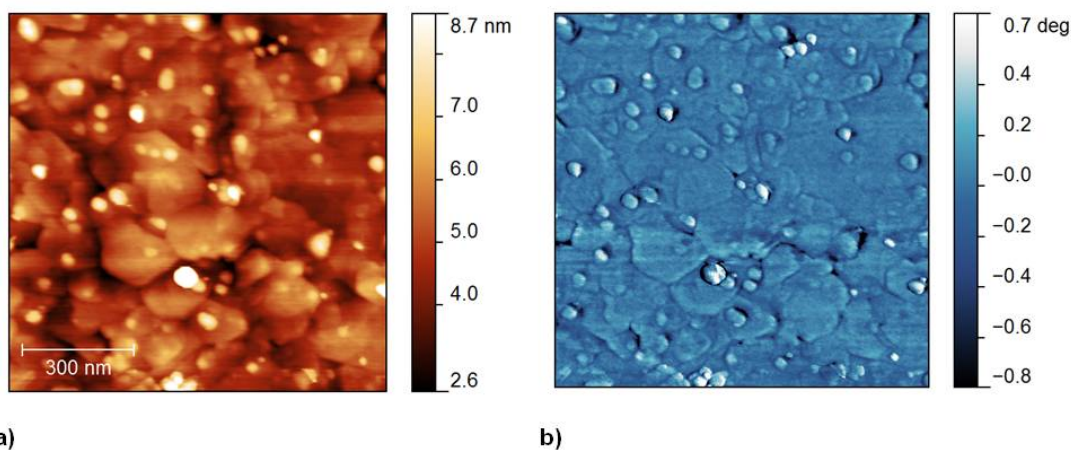


Fig. B.1 – (a) Cartographie de la topographie par AFM en mode non contact d'une couche de Pt de 100 nm d'épaisseur condensée par pulvérisation DC et une étape subséquente de recuit thermique. La mesure révèle une structure dense de gros grains ayant une forme irrégulière. Cela est aussi confirmé par l'image de phase en (b), qui ne doit pas être confondue avec la différence de phase mesurée en PFM entre la tension d'excitation AC et la déflexion du cantilever. C'est la différence de phase entre le signal induisant une oscillation du cantilever en mode non contact et sa véritable oscillation.

Dépendamment du procédé employé, la couche de Pt tend à former des monticules pointus. Ces pointes dépassent de la couche de Pt et peuvent causer des court-circuits à travers la couche mince entre l'électrode inférieure et le contact supérieur. Par conséquent, la couche a été soumise à un recuit thermique de 5 minutes, à 700°C , sous une atmosphère oxygénée. Cette étape de recuit est importante pour la texture de la couche de Pt et anéantit l'influence de la pulvérisation DC. Comme on peut le voir dans la figure B.1 (a), elle crée une structure de grain cristallisée d'une forte densité, alors que la structure typique après une pulvérisation est plutôt en colonnes. En se référant à un diagramme de zone de Thornton, le recuit transfère le Pt de la zone II à la zone III. Les images SEM de la surface de Pt, telles que présentées dans l'image mise en médaillon dans la figure 2.1 (a), confirment ces affirmations. Les images AFM et SEM montrent aussi des petits grains au-dessus des plus gros. Ceux-ci sont des monticules nanométriques étroits, en général surélevés, et poussent au travers des couches minces. Cela diffère en ce qui concerne les substrats fabriqués pour les couches minces de TiO_2 synthétisées par pulvérisation RF. La méthode de synthèse et les morphologies de ces substrats sont décrites et illustrées à la section B.2.

B.2 Électrodes inférieures synthétisées par évaporation thermique

Le second substrat de Pt a été préparé par évaporation thermique assistée par faisceau d'électrons. Ce type de procédé est effectué dans une chambre sous vide avec un vide important dans la gamme des 10^{-5} à 10^{-6} mbar. La cible, une pastille de Pt, est placée sur un creuset de tungsten. Le matériau composant ce dernier possède une pression de vapeur de 1 mbar à 3200°C , ce qui l'empêche de fondre et de contaminer la vapeur de Pt. De plus, le creuset est refroidi à l'eau.

La pastille de Pt est chauffée par un faisceau d'électrons qui est généré par un canon à électrons positionné sous le creuset pour empêcher une condensation de la vapeur métallique sur ce fragile composant. Au moyen d'un champ magnétique, le faisceau d'électrons est dévié sur une trajectoire circulaire autour du canon et du bord du creuset et entre en collision avec la pastille de Pt. Cette dernière chauffe au moment où les électrons perdent leur énergie cinétique lors de l'impact et atteint localement la phase liquide ce qui rejette de la vapeur. Ce type d'installation dispose en général d'un carroussel avec multiples creusets et matériaux pour déposer des combinaisons de couches *in situ*.

Les échantillons sont montés sur une plaque près du plafond de la chambre. Ils sont fixés face vers le bas pour que la surface soit face à la source de vapeur. À cause de la faible pression à l'intérieur de la chambre, le libre parcours moyen des atomes métalliques est, en général, plus grand que la distance entre la source et l'échantillon. Ainsi, les atomes de Pt s'approchent de la surface de l'échantillon selon une trajectoire linéaire, ce qui engendre une couverture anisotropique. L'épaisseur de la couche déposée et le taux de dépôt sont monitorés par une microbalance en quartz cristallin.

Dans la première étape de fabrication, une couche de Ti de 10 nm d'épaisseur a été déposée. Elle sert de couche d'adhésion entre le SiO_2 et le Pt. Le matériau servant de support est une gauffre de Si de $500\ \mu\text{m}$ d'épaisseur ayant aussi été oxydé thermiquement, ce qui a généré une couche recouvrante de SiO_2 de 100 nm d'épaisseur. Les taux de condensation du Pt évaporé thermiquement, soit 6 nm par minute, sont d'une rapidité comparable et sont réduits à une valeur contrôlable par l'opérateur pour obtenir une épaisseur précise. La couche de Pt est subséquemment appliquée *in situ* par une seconde évaporation à l'intérieur de la chambre. L'épaisseur finale de 50 nm est obtenue par un taux de condensation de 30 nm par minute.

Les substrats ont été conservés à température de la pièce durant l'intégralité du pro-

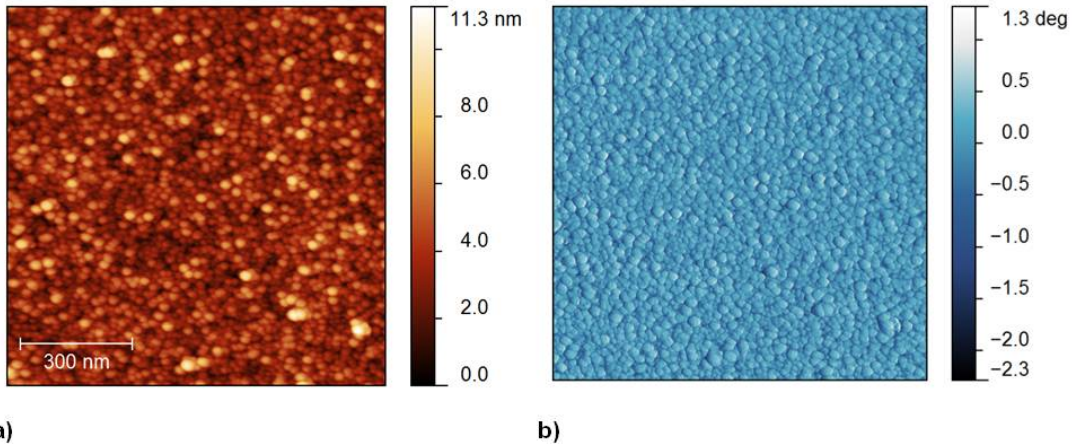


Fig. B.2 – (a) Cartographie par AFM en mode non contact d’une couche de Pt de 50 nm d’épaisseur synthétisée par évaporation thermique. La mesure révèle une structure dense de grains circulaires, ce qui est aussi confirmé par l’image de la phase en (b).

cedé. Étant donné les hauts taux de dépôt, il n’y a pas de réarrangement des atomes par diffusion sur la surface. Par conséquent, la structure de la couche mince semble faire partie de la transition entre la zone T et la zone II du diagramme de Thornton puisqu’elle consiste soit en des grains fibreux répartis selon un empilement dense ou, encore, en des grains en colonnes avec un petit diamètre. Une première indication est fournie par le balayage de la topographie de la couche de Pt dans la figure B.2 (a). Cette figure montre les têtes circulaires des grains fibreux ayant un diamètre entre 20 et 40 nm. Le deuxième élément de preuve est constitué des patrons en colonnes montrés dans une image SEM de la section transversale de l’échantillon présenté dans la figure 2.1 (b), dans la section (2.1.1), concernant la pulvérisation du TiO_2 .

Annexe C

Panneau principal du programme LabVIEW

Le contenu de cette annexe est une capture d'écran (figure C.1) du panneau principal du programme LabVIEW programmé par l'auteur de ce document spécifiquement pour contrôler de l'externe un SMU Keithley 2400.

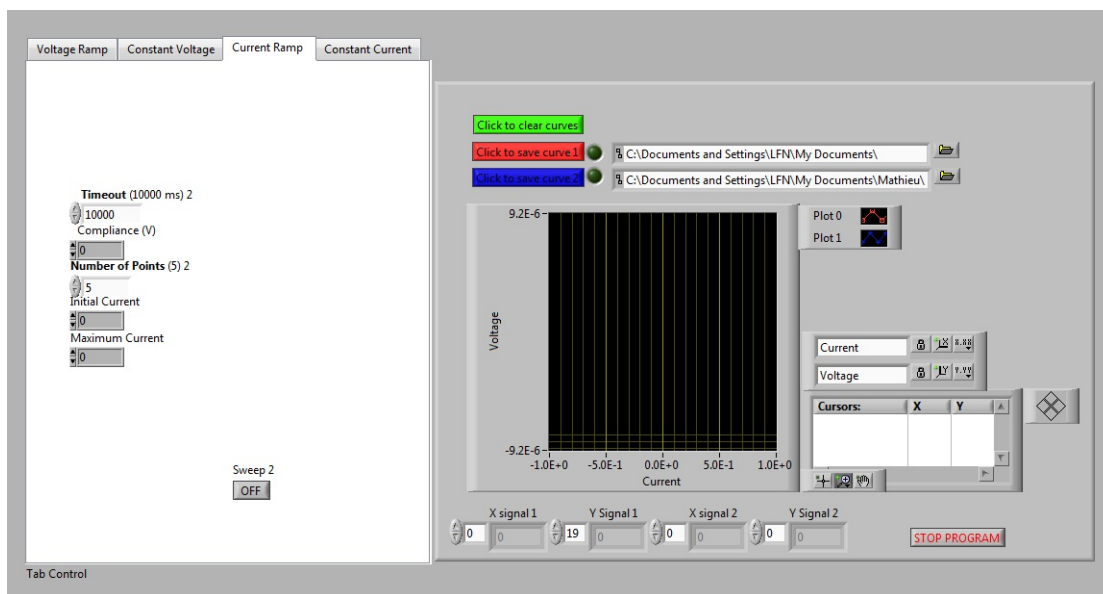


Fig. C.1 – Capture d'écran du panneau principal du programme LabVIEW développé pour contrôler un SMU (Keithley 2400).

Annexe D

Script de l'estimation des largeurs de bandes interdites directe et indirecte locales

Le contenu de cette annexe est le code source en MATLAB pour effectuer le calcul de l'estimation des largeurs de bandes interdites directe et indirecte locales.

```
1 %% Schottky Barrier evaluation
clear all
close all
6 %% Wavelength
v=[4.7361e14 5.6352e14];
h=4.14e-15;
E=h*v;
11 %% Selection of an area of the scan area
xmin=1;
xmax=238;
ymin=1;
16 ymax=244;
%% Selection of a point to plot the fit
pointX=80;
pointY=50;
21 pointX2=20;
pointY2=80;
%% Initialisation of some parameters
param=zeros(xmax-xmin, ymax-ymin,2);
26 param_lin=zeros(xmax-xmin, ymax-ymin,2);
%% Loading data into matrices
for (j=1:length(E))
31 %scanname
```

```

    scanname=strcat('scan',int2str(j),'.txt');
    S1=load(scanname);

%Number of column and rows in the scan
36     nb_Column=max(S1(:,1))+1;
    nb_Rows=max(S1(:,2))+1;
    maxColumnIndex=nb_Column+1;
    maxRowIndex=nb_Rows+1;
41     if (i==1)
        M=zeros(nb_Rows, nb_Column);
    end

%Reorganising the data from AIST-NT txt file into matrix form
    for (i=1:maxRowIndex-1)
46         m=(nb_Column*(i-1))+1;
            n=nb_Column*i;
            M(i,:)=S1(m:n,3);
        end

51     if (j==1)
        %Initialisation
            param = zeros(size(M,1), size(M,2), 2); %% New matrix with S1's size , and 3rd dimension
                of size 4
        end

56     %Filling the current matrix
        current(:, :, j) = abs(M);
        pointCurrent(j)=current(pointX, pointY, j);
        pointCurrent2(j)=current(pointX2, pointY2, j);

61     end

%% Computing fits

    for (m=ymin:ymax)
66         for (k=xmin:xmax)
            m
                IV=squeeze(current(m,k,:));%Generating local I-V curve
                sqrt_IV=sqrt(IV);
                squared_IV=IV.^2;
71                 param(m,k,:)=polyfit(E,sqrt_IV',1); %parameters for linear fit
                    param_lin(m,k,:)=polyfit(E,IV',1); %parameters for linear fit
                    param_squared(m,k,:)=polyfit(E,squared_IV',1); %parameters for linear fit
                end
            end
61         end

76 %% Calculation of the Schottky Barrier
A=squeeze(param(ymin:ymax, xmin:xmax, 1));
A2=squeeze(param_squared(ymin:ymax, xmin:xmax, 1));
barrier=squeeze(param(ymin:ymax, xmin:xmax, 2))./squeeze(param(ymin:ymax, xmin:xmax, 1));
81 bandgap=squeeze(param_squared(ymin:ymax, xmin:xmax, 2))./squeeze(param_squared(ymin:ymax, xmin:xmax
    ,1));
%% Filtering barrier matrix

    NegCoeffIndex=find(A<0);
    NegBarrierIndex=find(barrier >0);
86     barrier_plot=barrier;
        barrier_plot(NegCoeffIndex)=0;
        barrier_plot(NegBarrierIndex)=0;
        barrier_plot=reshape(barrier_plot,ymax-ymin+1,xmax-xmin+1);
    NegCoeffIndex2=find(A2<0);
    NegBarrierIndex2=find(bandgap>0);
91     bandgap_plot=bandgap;
        bandgap_plot(NegCoeffIndex2)=0;

```

Annexe E

Script de la cartographie des quantités photovoltaïques

Cette annexe détaille les étapes requises pour effectuer la technique de cartographie photovoltaïque développée au cours de ce mémoire de maîtrise et présente l'implémentation du code MATLAB utilisé pour cartographier les quantités photovoltaïques.

La cartographie des propriétés photovoltaïques consiste en un empilement de cartographies de photoconductivité réalisées à plusieurs tensions autour de 0V sur une région donnée pour générer des courbes I-V en chaque point de balayage où celles-ci sont modélisées par une fonction exponentielle permettant d'extraire les quantités photovoltaïques. D'autres procédures plausibles auraient pu être utilisées pour obtenir ces propriétés. Par exemple, cela aurait aussi pu être réalisé en prenant une courbe I-V sur chaque point de mesure du balayage AFM tout en effectuant une procédure d'atterrissage de la pointe entre chaque mesure de courbe I-V. Toutefois, la proposition précédente souffrira probablement d'importants problèmes de dérives thermiques à cause de la fragmentation, de la lenteur des mesures de courbes I-V et des opérations d'atterrissage, ce qui offrira un faible potentiel de corrélation avec la topographie. La procédure recommandée possède les avantages distincts de réduire l'impact de la dérive, ce qui peut aussi être corrigé par un algorithme d'imagerie de correction de dérive, et de garantir des conditions de contact similaires entre chaque point de mesure du courant.

La technique mentionnée précédemment suit une procédure en cinq points dont la première partie requiert une manipulation de l'équipement (AFM). Les quatre autres points consistent en une manipulation de données pour extraire les valeurs désirées des carto-

graphies de PCAFM. Les trois dernières sont effectuées par un algorithme programmé en MATLAB. Cet algorithme est décrit à la fin de l'annexe. Les étapes de la procédure sont les suivantes:

Première étape

Effectuer une succession de cartographies de photocourant d'une région commune choisie avec plusieurs tensions autour de zéro volt (inclus).

Deuxième étape

Effectuer une correction de la dérive en superposant des détails topographiques comparables.

Troisième étape

Empiler les cartographies de courant mesurées pour obtenir une matrice de données tridimensionnelle à partir de laquelle des courbes I-V locales peuvent être extraites.

Quatrième étape

Modéliser chaque courbes I-V avec une fonction de décroissance exponentielle pour chaque polarité.

Cinquième étape

Calculer les V_{oc} , les FF et les η .

Les étapes 2, 4 et 5 requièrent plus de détails. Dans cette étude, l'étape 2 a été réalisée en rognant des balayages et en corrélant leur topographie à l'oeil, ce qui est certainement une source d'erreur qui pourrait être significativement réduite avec un algorithme de correction de dérive. À l'étape 4, le courant mesuré à 0V sert de condition de frontière pour chacune des modélisations exponentielles. De plus, l'argument de la fonction exponentielle est forcée de produire des modélisations qui croissent positivement sous la polarité positive et vice-versa sous la polarité négative. Dans ces conditions, certaines courbes I-V n'ont pu être modélisées et les quantités calculées associées ont été intentionnellement mises à zéro. À l'étape 5, le V_{oc} est mesuré en trouvant l'intersection de la courbe modélisée avec l'abscisse. De plus, la polarité du I_{sc} sert de facteur discriminant pour déterminer dans quel quadrant (2ième or 4ième) les FF et les η devraient être calculés.

Le code MATLAB exécutant les trois dernières étapes de ce protocole est décrit ci-après. Seules les parties du code pertinentes au calcul sont présentées. Les options des graphiques et de sauvegarde sont omises. Le code en lien avec les fonctions de modélisation myfun et myfun2 suit le code principal.

```
%%Test
```

```

2  clear all
   close all

   %% Voltage
   V=[-1 -0.9 -0.8 -0.7 -0.6 -0.5 -0.4 -0.3 -0.2 -0.1 0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5];

7  %% Find index where voltage axis splits into negative and positive and find
   %% the indexes
   V_neg_index=find(V<=0);
   V_pos_index=find(V>=0);
12  i_min_neg=1;
   i_max_neg=max(V_neg_index);

   %% verify if V=0 is part of V
   if(V(i_max_neg)==0)
17     i_min_pos=i_max_neg;
   else
       i_min_pos=i_max_neg+1;
   end
   i_max_pos=max(V_pos_index);

22  %% Generating the V axis for the negative and positive values
   V_neg=V(i_min_neg:i_max_neg);
   V_pos=V(i_min_pos:i_max_pos);
27  %% Defining Parameters for photovoltaic calculations
   tipRadius=10e-9; %tip radius (m)
   tiparea=tipRadius*tipRadius; %tip area (m^2)

   laserPower=1.5e-3; %laser power (W)
   laserArea=3.14*2e-6*2e-6; %laser spot area (m^2)
32  Pm0=laserPower/laserArea; %laser intensity (W/m^2)

   %% Selection of an area of the scan area
   xmin=1;
37  xmax=199;
   ymin=1;
   ymax=199;

42  %% Initialisation of some parameters
   param=zeros(xmax-xmin, ymax-ymin,3);

   %% Loading data into matrices
   for (j=1:length(V))
47     %scanname
       scanname=strcat('scan',int2str(j),'.txt');
       S1=load(scanname);

   %Number of column and rows in the scan
52  nb_Column=max(S1(:,1))+1;
   nb_Rows=max(S1(:,2))+1;

   %Reorganising the data from AIST-NT txt file into matrix form
   for (i=1:nb_Column)
57     m=(nb_Rows*(i-1))+1;
       n=nb_Rows*i;
       M(i,:)=S1(m:n,3);
   end

62  if (j==1)
       %Initialisation
       current = zeros(size(M,1), size(M,2), length(V)); %% New matrix with S1's size, and 3rd
           dimension of size 4
       param = zeros(size(M,1), size(M,2), 2); %% New matrix with S1's size, and 3rd dimension
           of size 4
       param_exp_neg = zeros(xmin:xmax, ymin:ymax, 1);
       param_exp_pos = zeros(xmin:xmax, ymin:ymax, 1);
67  I_sc=zeros(xmin:xmax, ymin:ymax);
       Voc=zeros(xmin:xmax, ymin:ymax);
   end

   %%Filling the current matrix

```

```

72     current(:, :, j) = M;
       pointCurrent(j)=current(pointX ,pointY , j);
       pointCurrent2(j)=current (pointX2 ,pointY2 , j);
       end
77 %% Definition of parameters for the Least square fitting of the local I-V curves
       %%Initial guess
       x0_neg=[-1]; %negative exponential argument initial guess
       x0_pos=[1];
       %%Options for the lsqfit function
82     options = optimset('Display','off');
       %%Definition of boundaries
       lb_neg=[];
       ub_neg=[0];% forcing a negative exponential argument for the negative voltages
       lb_pos=[0];% forcing a positive exponential argument for the negative voltages
87     ub_pos=[];

       %% Definition of xaxis for power calculation
       xfit_neg=linspace(V(i_min_neg),V(i_max_neg),101);
       xfit_pos=linspace(V(i_min_pos),V(i_max_pos),101);
92
       %% Calculation of the fitting parameter in the negative and positive
       %% branches + calculation of the power for the FF calculation
       for (k=xmin:xmax)
           for (m=ymin:ymax)
97                 k
                   IV=squeeze(current(m,k,:));%Generating local I-V curve
                   neg_IV=squeeze(current(m,k,i_min_neg:i_max_neg));%Generating negative part of local I-V
                   curve
                   pos_IV=squeeze(current(m,k,i_min_pos:i_max_pos));%Generating positive part of local I-V
                   curve
                   param(m,k,:)=polyfit(V,IV',1); %parameters for linear fit
102                c_neg(m,k)=current(m,k,i_max_neg)+1; %coefficient c of the exponential function
                   c_pos(m,k)=current(m,k,i_min_pos)-1; %coefficient c of the exponential function
                   x_neg = lsqcurvefit(@(x,V_neg) myfun2(x,V_neg,c_neg(m,k)),x0_neg,V_neg,neg_IV',lb_neg,
                   ub_neg,options);%coefficient for the negative exponential
                   param_exp_neg(m,k)=x_neg;
                   x_pos = lsqcurvefit(@(x,V_pos) myfun(x,V_pos,c_pos(m,k)),x0_pos,V_pos,pos_IV',lb_pos,
107                ub_pos,options);%coefficient for the positive exponential
                   param_exp_pos(m,k)=x_pos;

                   %%Power calculation
                   yfit_neg=myfun2(x_neg,xfit_neg,c_neg(m,k));%generating fitted curve
                   [pmax_neg,index]=min(xfit_neg.*yfit_neg);%2nd quadrant...
112                pfit_neg(m,k)=pmax_neg;

                   %%Power calculation
                   yfit_pos=myfun(x_pos,xfit_pos,c_pos(m,k));%generating fitted curve
                   [pmax_pos,index]=min(xfit_pos.*yfit_pos);%4th quadrant...
117                pfit_pos(m,k)=pmax_pos;

           end
       end

       %% Filtering the coefficient matrix for the calculations
122     %%Parameter b of the negative exponential as to be higher than a certain value
       SmallNegParamIndex=find(param_exp_neg>(-1e-2));
       LargeNegParamIndex=find(param_exp_neg<(-1e-2));
       param_exp_neg_filtered(SmallNegParamIndex)=NaN;
       param_exp_neg_filtered(LargeNegParamIndex)=param_exp_neg(LargeNegParamIndex);
127     param_exp_neg_filtered=reshape(param_exp_neg_filtered,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);
       %%Parameter b of the positive exponential as to be higher than a certain
       %%value
       SmallPosParamIndex=find(param_exp_pos<(1e-2));
       LargePosParamIndex=find(param_exp_pos>(1e-2));
132     param_exp_pos_filtered(SmallPosParamIndex)=NaN;
       param_exp_pos_filtered(LargePosParamIndex)=param_exp_pos(LargePosParamIndex);
       param_exp_pos_filtered=reshape(param_exp_pos_filtered,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);

       %% Calculating Photovoltaics Quantities
137     %%Calculating of the Isc (actually the current mapping at 0V)
       Isc=current(xmin:xmax,ymin:ymax,i_max_neg);

```

```

142 %Finding matrix index where Isc<0 and Isc>0
    PosIscIndex=find (Isc >0);
    PosIscIndex2=find (Isc <=0);
    NegIscIndex=find (Isc <0);
    NegIscIndex2=find (Isc >=0);

147 % Splitting the calculations of the quantities according to the sign of the
    %Isc
    IscPosTest=Isc;
    IscPosTest (IscPosTest <0)=0;
    IscPos (PosIscIndex)=Isc (PosIscIndex);
    IscPos (PosIscIndex2)=NaN;
152 IscPos=reshape (IscPos ,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);

    IscNegTest=Isc;
    IscNegTest (IscNegTest >0)=0;
    IscNeg (NegIscIndex)=Isc (NegIscIndex);
157 IscNeg (NegIscIndex2)=NaN;
    IscNeg=reshape (IscNeg ,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);

    %Calculation of the Voc
    VocNeg (PosIscIndex)=log (c_neg (PosIscIndex)) ./ param_exp_neg_filtered (PosIscIndex);
162 VocNeg (PosIscIndex2)=NaN;
    VocNeg=reshape (VocNeg ,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);
    VocNegSurf=VocNeg;
    VocNegSurf (PosIscIndex2)=0;

167 VocPos (NegIscIndex)=log (-c_pos (NegIscIndex)) ./ param_exp_pos_filtered (NegIscIndex);
    VocPos (NegIscIndex2)=NaN;
    VocPos=reshape (VocPos ,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);
    VocPosSurf=VocPos;
    VocPosSurf (NegIscIndex2)=0;

172 %Filling points where Voc wasn't calculable when parameters value weren't
    %reasonable (this is the quantity used to plot)
    VocSurfFiltered=VocPosSurf+VocNegSurf;
    VocSurf=VocSurfFiltered;
177 VocSurf (isnan (VocSurfFiltered))=0;
    VocSurf=reshape (VocSurf ,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);

    %Calculation of the fill factor (FF)
    FF_neg (PosIscIndex)=pfit_neg (PosIscIndex) ./ (IscPos (PosIscIndex) .* VocNeg (PosIscIndex));
182 FF_neg (PosIscIndex2)=0;
    FF_neg=reshape (FF_neg ,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);

    FF_pos (NegIscIndex)=pfit_pos (NegIscIndex) ./ (IscNeg (NegIscIndex) .* VocPos (NegIscIndex));
    FF_pos (NegIscIndex2)=0;
187 FF_pos=reshape (FF_pos ,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);

    FF=FF_pos-FF_neg;
    FFSurf=FF;
    FFSurf (isnan (FF))=0;
192 FFSurf=reshape (FFSurf ,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);

    %Filling points where FF wasn't calculable when parameters value weren't
    %reasonable (this is the quantity used to plot)
    efficiency_neg (PosIscIndex)=abs ((VocNeg (PosIscIndex) .* (IscPos (PosIscIndex) *1e-12/tiparea) .* FF_neg
197 (PosIscIndex)) / (Pm0));
    efficiency_neg (PosIscIndex2)=0;
    efficiency_neg=reshape (efficiency_neg ,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);

    efficiency_pos (NegIscIndex)=abs ((VocPos (NegIscIndex) .* (IscNeg (NegIscIndex) *1e-12/tiparea) .* FF_pos
    (NegIscIndex)) / (Pm0));
    efficiency_pos (NegIscIndex2)=0;
202 efficiency_pos=reshape (efficiency_pos ,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);

    %Calculation of the efficiency
    efficiency=efficiency_pos-efficiency_neg;

207 %Filling points where the efficiency wasn't calculable when parameters value weren't
    %reasonable (this is the quantity used to plot)
    efficiencySurf=efficiency;

```



```
efficiencySurf(isnan(efficiency))=0;  
efficiencySurf=reshape(efficiencySurf ,xmax-xmin+1,ymax-ymin+1);
```

```
1 function F = myfun(x, xdata , c)  
F = exp(x(1)*xdata)+c;
```

```
function F = myfun2(x, xdata , c)  
F = -exp(x(1)*xdata)+c;
```

Bibliographie

- [1] C. Nauenheim. « *Integration of Resistive Switching in Crossbar Structures* ». PhD thesis, Forschungszentrum Julich, 2010.
- [2] M. Nicklaus. « Characterization of Ferroelectric Domains by Functionalization of Atomic-Force-Microscopy-Tips via Chemisorption of Polar Molecules ». Master's thesis, Aachen University, 2009.
- [3] W. Ji, K Yao, and Y.C. Liang. « Bulk Photovoltaic Effect at Visible Wavelength in Epitaxial Ferroelectric BiFeO₃ Thin Films ». *Adv. Mater.*, 22:1763–1766, 2010.
- [4] R. Nechache and F. Rosei. « Recent Progress in Nanostructured Multiferroic Bi₂FeCrO₆ Thin Films ». *Journal of Solid State Chemistry*, 189:13–20, 2012.
- [5] N. Jalili and K. Laxminarayana. « A Review of Atomic Force Microscopy Imaging Systems: Application to Molecular Metrology and Biological Sciences ». *Mechatronics*, 14:907–945, 2004.
- [6] C. Nauenheim. Unpublished Results.
- [7] K.C. Kao. « *Dielectric Phenomena in Solids* ». Academic Press, 2004. 581 pp.
- [8] R. Nechache. Unpublished Results.
- [9] International Technology Roadmap for Semiconductors 2010 Edition. <http://www.itrs.net/Links/2020ITRS/Home2010.htm>.
- [10] R. Thomas et al. « Multiferroic Thin-Film Integration onto Semiconductor Devices ». *J. Phys.: Condens. Matter.*, 22:423201, 2010.
- [11] D.S. Jeong et al. « Emerging Memories: Resistive Switching Mechanisms and Current Status ». *Rep. Prog. Phys.*, 75:076502, 2012.
- [12] G.W. Burr et al. « Overview of Candidate Device Technologies for Storage-Class Memory ». *IBM Journal of Research and Development*, 52:449–464, 2008.
- [13] Scott J.F. and C.A. Paz de Araujo. « Ferroelectric Memories ». *Science*, 246:1400–1405, 1989.
- [14] R. Waser and M Aono. « Nanoionics-Based Resistive Switching Memories ». *Nature Materials*, 6:833–840, 2007.

- [15] R. Waser et al. « Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges ». *Adv. Mater.*, 21:2632–2663, 2009.
- [16] A. Beck et al. « Reproducible Switching Effect in Thin Oxide Films for Memory Applications ». *Appl. Phys. Lett.*, 77:139–141, 2000.
- [17] S.Q. Liu, N.J. Wu, and A. Ignatiev. « Electric-Pulse-Induced Reversible Resistance Change Effect in Magnetoresistive Films ». *Appl. Phys. Lett.*, 76:2749–2751, 2000.
- [18] B.J. Choi et al. « Resistive Switching Mechanism of TiO₂ Thin Films Grown by Atomic-Layer Deposition ». *J. Appl. Phys.*, 98:033715, 2005.
- [19] R.E. Fontana and S.R. Hertzler. « Magnetic Memories: Memory Hierarchy and Processing Perspectives (invited) ». *J. Appl. Phys.*, 99:083N09, 2006.
- [20] M. Wuttig and N. Yamada. « Phase-Change Materials for Rewritable Data Storage ». *Nature Materials*, 6:824–832, 2007.
- [21] S. Raoux et al. « Phase-Change Random Access Memory: A Scalable Technology ». *IBM Journal of Research and Development*, 52:465–475, 2008.
- [22] K.M. Kim, D.S. Jeong, and C.S. Hwang. « Nanofilamentary Resistive Switching in Binary Oxide System; A Review on the Present Status and Outlook ». *Nanotechnology*, 22:254002, 2011.
- [23] K. Szot et al. « TiO₂ – A Prototypical Memristive Material ». *Nanotechnology*, 22:254001, 2011.
- [24] L. Orr. « Changing The World’s Energy Systems ». <http://www.frackcheckwv.net/2012/08/28/global-warming-is-the-devil-in-the-details/>. Stanford University Global and Energy Project.
- [25] W. Shockley and H.J. Queisser. « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells ». *J. Appl. Phys.*, 32:510–520, 1961.
- [26] National Renewable Energy Laboratory. www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [27] D. Ginley, M.A. Green, and R. Collins. « Solar Energy Conversion Toward 1 Terawatt ». *MRS Bulletin*, 33:355–364, 2008.
- [28] B. O’Regan and Gratzel. « A Low-Cost, High Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films ». *Nature*, 353:737–740, 1991.
- [29] I. Gur et al. « Air-Stable All-Inorganic Nanocrystal Solar Cells Processed from Solutions ». *Science*, 310:462–465, 2005.
- [30] G. Chidichimo and L. Filippelli. « Organic Solar Cells: Problems and Perspectives ». *International Journal of Photoenergy*, 2010:123534, 2010.
- [31] S.Y. Yang et al. « Photovoltaic Effects in BiFeO₃ ». *Appl. Phys. Lett.*, 95:062909, 2009.

- [32] V.M. Fridkin. « Bulk Photovoltaic Effect in Noncentrosymmetric Crystals ». *Crystallography Reports*, 46:654–658, 2001.
- [33] V.M. Fridkin et al. « Extrinsic Photoconductivity in Ferroelectrics Due to Surface Layers ». *Physica Status Solidi (a)*, 8:K55–K59, 1971.
- [34] A.M. Glass, D. von der Linde, and T.J. Negran. « High-Voltage Bulk Photovoltaic Effect and the Photorefractive Process in LiNbO_3 ». *Appl. Phys. Lett.*, 25:233–235, 1974.
- [35] K. Yao et al. « Large Photo-Induced Voltage in a Ferroelectric Thin Film with In-Plane Polarization ». *Appl. Phys. Lett.*, 87:212906, 2005.
- [36] S.Y. Yang et al. « Above-Bandgap Voltages From Ferroelectric Photovoltaic Devices ». *Nature Nanotechnology*, 5:143–147, 2010.
- [37] L. Pintilie et al. « Short-Circuit Photocurrent in Epitaxial Lead Zirconate-Titanate Thin Films ». *J. Appl. Phys.*, 101:064109, 2007.
- [38] R. Nechache et al. « Photovoltaic Properties of $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ ». *Appl. Phys. Lett.*, 98:202902, 2011.
- [39] R. Nechache et al. « Epitaxial Thin Films of the Multiferroic Double Perovskite $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ Grown on (100)-Oriented SrTiO_3 Substrates: Growth, Characterization and Optimization ». *J. Appl. Phys.*, 105:061621, 2009.
- [40] J.G. Simmons. « Conduction in Thin Dielectric Films ». *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4:613, 1971.
- [41] S.M. Sze. « *Semiconductor Devices: Physics and Technology* ». John Wiley and Sons, 2006. 832 pp.
- [42] T.W. Hickmott. « Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films ». *J. Appl. Phys.*, 33:2669–2682, 1962.
- [43] Y. Watanabe et al. « Current-Driven Insulator-Conductor Transition and Nonvolatile Memory in Chromium-Doped SrTiO_3 Single Crystals ». *Appl. Phys. Lett.*, 78:3738, 2001.
- [44] I.G. Baek et al. « Highly Scalable Nonvolatile Resistive Memory Using Simple Binary Oxide Driven by Asymmetric Unipolar Voltage Pulses ». In *IEDM Tech Digest*, pages 587–590. IEEE International, 2004.
- [45] J.F. Gibbons and W.E. Beadle. « Switching Properties of Thin NiO Films ». *Solid-State Electronics*, 7:785–790, 1964.
- [46] F. Argall. « Switching Phenomena in Titanium Oxide Thin Films ». *Solid-State Electronics*, 11:535–541, 1968.
- [47] A. Chen et al. « Non-Volatile Resistive Switching for Advanced Memory Applications ». In *IEDM Tech Digest*, pages 746–749. IEEE International, 2005.

- [48] D.R. Lamb and P.C Rundle. « A Non-Filamentary Switching Action in Thermally Grown Silicon Dioxide Films ». *Br. J. Appl. Phys.*, 18:29, 1967.
- [49] K.L. Chopra. « Avalanche-Induced Negative Resistance in Thin Oxide Films ». *J. Appl. Phys.*, 36:184–187, 1965.
- [50] T.W. Hickmott. « Electroluminescence, Bistable Switching, and Dielectric Breakdown of Nb₂O₅ Diodes ». *J. Vac. Sci. Technol.*, 6:828–833, 1969.
- [51] A. Matsuda et al. « Observations of On and Off States of the Polarized Memory Effects in Amorphous Semiconductor Films ». *Solid State Comm.*, 11:387–390, 1972.
- [52] B.C. Das and J.P. Amlan. « Memory Applications and Electrical Bistability of Semiconducting Nanoparticles: Do the Phenomena Depend on Bandgap? ». *Small*, 4: 542–547, 2008.
- [53] M.A. Afifi, N.A. Hegab, and A.E. Bekheet. « The Switching Phenomenon in Amorphous In₂Te₃ Thin Films ». *Vacuum*, 47:265–269, 1996.
- [54] H.J. Hovel. « Switching and Memory in ZnSeGe Heterojunctions ». *Appl. Phys. Lett.*, 17:141–143, 1970.
- [55] C.L. He et al. « Nonvolatile Resistive Switching in Graphene Oxide Thin Films ». *Appl. Phys. Lett.*, 95:232101, 2009.
- [56] H.Y. Jeong et al. « Graphene Oxide Thin Films for Flexible Nonvolatile Memory Applications ». *Nano. Lett.*, 10:4381–4386, 2010.
- [57] K. Antonowicz, A. Jesmanowicz, and J. Wieczorek. « Switching Phenomena in Amorphous Carbon ». *Carbon*, 10:81–86, 1972.
- [58] D. Fu et al. « Preparation and Characteristics of Nanoscale Diamond-Like Carbon Films for Resistive Memory Applications ». *Chin. Phys. Lett.*, 27:098102, 2010.
- [59] S. Karthaus et al. « Resistive Switching of Rose Bengal Devices: A Molecular Effect? ». *J. Appl. Phys.*, 100:094504, 2006.
- [60] B. Mukherjee and J.P. Amlan. « Dielectric Properties of (Multilevel) Switching Devices Based on Ultrathin Organic Films ». *Chem. Phys. Lett.*, 401:410–413, 2005.
- [61] E. Lebedev et al. « Switching Effect in Poly(p-phenylenevinylene) ». *Synth. Met.*, 111:345–347, 2000.
- [62] Y. Song et al. « Memory Performance of a Thin-Film Device Based on a Conjugated Copolymer Containing Fluorene and Chelated Europium Complex ». *IEEE Electron Device Lett.*, 27:154–156, 2006.
- [63] D.B. Strukov et al. « The Missing Memristor Found ». *Nature*, 453:80–83, 2008.
- [64] L.O. Chua. « Memristor- The Missing Circuit Element ». *IEEE Trans. Circuit Theory*, 18:507–519, 1971.

- [65] N.D. Mathur. « The Fourth Circuit Element ». *Nature*, 455:E13, 2008.
- [66] L.O. Chua and S.M. Kang. « Memristive Devices and Systems ». In *Proc. IEEE*, volume 64, pages 209–233, 1976.
- [67] D.S. Jeong. « *Resistive Switching in Pt/TiO₂/Pt* ». PhD thesis, Forschungszentrum Jülich, 2009.
- [68] C. Nauenheim et al. « Time Voltage Dependency in Resistance Switching TiO₂ ». In *MRS Proc.*, volume 1430, 2012. Symposium E.
- [69] ISI Web of Knowledge. wok.mimas.ac.uk.
- [70] K. Szot et al. « Switching the Electrical Resistance of Individual Dislocations in Single-Crystalline SrTiO₃ ». *Nature Materials*, 5:312–320, 2006.
- [71] F.A. Chudnovskii et al. « Electroforming and Switching in Oxides of Transition Metals: The Role of Metal-Insulator Transition in the Switching Mechanism ». *J. Solid State Chem.*, 122:95–99, 1996.
- [72] K.M. Kim et al. « A Detailed Understanding of the Electronic Bipolar Resistance Switching Behavior in Pt/TiO₂/Pt Structure ». *Nanotechnology*, 22:254010, 2011.
- [73] D.H. Kwon et al. « Atomic Structure of Conducting Nanofilaments in TiO₂ Resistive Switching Memory ». *Nature Nanotechnology*, 5:148–153, 2010.
- [74] B.J. Choi et al. « Study on the Resistive Switching of TiO₂ Thin Films ». *Appl. Phys. Lett.*, 89:012906, 2006.
- [75] J.P. Strachan et al. « Direct Identification of the Conducting Channels in a Functioning Memristive Device ». *Adv. Mater.*, 22:3573–3577, 2010.
- [76] D.S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser. « Mechanism for Bipolar Switching in a Pt/TiO₂/Pt Resistive Switching Cell ». *Phys. Rev. B*, 79:195317, 2009.
- [77] J.J. Yang et al. « The Mechanism of Electroforming of Metal Oxide Memristive Switches ». *Nanotechnology*, 20:215201, 2009.
- [78] A. Sawa. « Resistive Switching in Transition Metal Oxides ». *Mater. Today*, 11: 28–36, 2008.
- [79] H.J. Wan et al. « In Situ Observation of Compliance-Current Overshoot and its Effect on Resistive Switching ». *IEEE Electron Device Lett.*, 31:246–248, 2010.
- [80] C. Nauenheim et al. « Investigation of the Electroforming Process in Resistively Switching TiO₂ Nanocrosspoint Junctions ». *Appl. Phys. Lett.*, 96:122902, 2010.
- [81] D.S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser. « Coexistence of Bipolar and Unipolar Resistive Switching Behaviors in a Pt/TiO₂/Pt Stack ». *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10:G51–G53, 2007.

- [82] D.S. Jeong et al. « Characteristic Electroforming Behavior in Pt /TiO₂/Pt Resistive Switching Cells Depending on Atmosphere ». *Journal of Applied Physics*, 104:123716, 2008.
- [83] H. Schroeder and D.S. Jeong. « Resistive Switching in a Pt/TiO₂/Pt Thin Film Stack - A Candidate for a Non-Volatile ReRAM ». *Microelectron. Eng.*, 84:1982–1985, 2007.
- [84] J.-F. Marucco, J. Gautron, and P. Lemasson. « Thermogravimetric and Electrical Study of Non-Stoichiometric Titanium Dioxide TiO_{2-x}, Between 800 and 1100°C ». *J. Phys. Chem. Solids*, 42:363–367, 1981.
- [85] F. Kroger and H.J. Vink. « Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids ». *Solid State Phys.*, 3:307–435, 1956.
- [86] S. Andersson et al. « Phase Analysis Studies on the Titanium-Oxygen System ». *Acta Chem. Scand.*, 11:1641–1652, 1957.
- [87] G.H. Kim et al. « Improved Endurance of Resistive Switching TiO₂ Thin Film by Hourglass Shaped Magneli Filaments ». *Appl. Phys. Lett.*, 98:262901, 2011.
- [88] G. Snider et al. « Nanoelectronic Architectures ». *Appl. Phys. A*, 80:1183–1195, 2005.
- [89] G. Snider. « Computing with Hysteretic Resistor Crossbars ». *Appl. Phys. A*, 80:1165–1172, 2005.
- [90] P.J. Kuekes et al. « Resistor-Logic Demultiplexers for Nanoelectronics Based on Constant-Weight Codes ». *Nanotechnology*, 17:1052, 2006.
- [91] Z. Li et al. « Experimental Demonstration of a Defect-Tolerant Nanocrossbar Demultiplexer ». *Nanotechnology*, 19:165203, 2008.
- [92] R. Waser et al. « *Nanoelectronics and Informations Technology* ». Wiley VCH, 2005. 1040 pp.
- [93] K. Prall. « Scaling Non-Volatile Memory Below 30nm ». In *Non-Volatile Semiconductor Memory Workshop 22nd IEEE*, pages 5–10, 2007.
- [94] J.E. Green et al. « A 160-Kilobit Molecular Electronic Memory Patterned at 10¹¹ Bits per Square Centimetre ». *Nature*, 445:414–417, 2007.
- [95] A.M. Turing. « Computing Machinery and Intelligence ». *Mind*, 59:433–460, 1950.
- [96] G.S. Snider. « Spike-Timing-Dependent Learning in Memristive Nanodevices ». In *IEEE NANOARCH'08*, pages 85–92, 2008.
- [97] M. Ziegler et al. « An Electronic Version of Pavlov's Dog ». *Adv. Funct. Mater.*, 22:2744–2749, 2012.
- [98] C.-U. Pinnow and T. Mikolajick. « Material Aspects in Emerging Nonvolatile Memories ». *J. Electrochem. Soc.*, 151:K13–K19, 2004.

- [99] I.G. Baek et al. « Multi-Layer Cross-Point Binary Oxide Resistive Memory (OxR-RAM) for Post-NAND Storage Application ». In *IEDM Tech Digest*, pages 750–753. IEEE International, 2005.
- [100] G. Medeiros-Ribeiro et al. « Lognormal Switching Times for Titanium Dioxide Bipolar Memristors: Origin and Resolution ». *Nanotechnology*, 22:095702, 2011.
- [101] C. Yoshida, K. Tsunoda, and Y. Sugiyama. « High Speed Resistive Switching in Pt/TiO₂/TiN Film for Nonvolatile Memory Application ». *Appl. Phys. Lett.*, 91: 223510, 2007.
- [102] Y.H. Do et al. « Hysteretic Bipolar Resistive Switching Characteristics in TiO₂/TiO_{2-x} Multilayer Homojunctions ». *Appl. Phys. Lett.*, 95:093507, 2009.
- [103] M.F. Zhang et al. « Characterization of Oxygen Vacancies and Their Migration in Ba-Doped Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Ferroelectrics ». *J. Appl. Phys.*, 105:061639, 2009.
- [104] J.J. Yang et al. « High Switching Endurance in TaO_x Memristive Devices ». *Appl. Phys. Lett.*, 97:232102, 2010.
- [105] F. Jona and G. Schirane. « *Ferroelectric Crystals* ». Dover Publications, 1993. 402 pp.
- [106] B.A. Strukov and A.P. Levanyuk. « *Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations* ». Springer-Verlag, 1998. 308 pp.
- [107] M.E. Lines and A.M. Glass. « *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* ». Oxford University Press, 1977. 680 pp.
- [108] B.B. Mehta, B.D. Silverman, and J.T. Jacobs. « Depolarization Fields in Thin Ferroelectric Films ». *J. Appl. Phys.*, 44:3379–3385, 1973.
- [109] J. Nelson. « *The Physics of Solar Cells* ». Imperial College Press, 2003. 363 pp.
- [110] A.G. Chynoweth. « Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate ». *Phys. Rev.*, 102:705–714, 1956.
- [111] F. Zheng et al. « Separation of the Schottky Barrier and Polarization Effects on the Photocurrent of Pt Sandwiched Pb(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O₃ Films ». *Appl. Phys. Lett.*, 93: 172101, 2008.
- [112] L. Kavan et al. « Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase ». *J. Am. Chem. Soc.*, 118:6716–6723, 1996.
- [113] M. Li et al. « The Influence of the Bulk Reduction State on the Surface Structure and Morphology of Rutile TiO₂(110) Single Crystals ». *J. Phys. Chem. B*, 104:4944–4950, 2000.
- [114] G.V Samsonov. « *The Oxide Handbook* ». Springer US, 1982. 524 pp.

- [115] P. Baettig, C. Ederer, and N.A. Spaldin. « First Principles Study of the Multiferroics BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ and BiCrO_3 : Structure, Polarization and Magnetic Ordering Temperature. ». *Phys. Rev. B*, 72:214105, 2005.
- [116] R. Nechache. *Synthèse et caractérisation de couches minces épitaxiées de matériaux multiferroïques*. PhD thesis, INRS-EMT, 2009.
- [117] P. Baettig and N.A. Spaldin. « Ab *Initio* Prediction of a Multiferroic with Large Polarization and Magnetization ». *Appl. Phys. Lett.*, 86:012505, 2005.
- [118] K.-H. Hellwege. « *Landolt Bornstein Database Group III: Condensed Matter* », volume 36A1 Electrical Properties: Ferroelectrics and Related Substances - Oxides. Springer-Verlag Heidelberg, 1981.
- [119] M.P. Moret et al. « Optical Properties of PbTiO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, and PbZrO_3 Films Deposited by Metalorganic Chemical Vapor on SrTiO_3 ». *J. Appl. Phys.*, 92:468–475, 2002.
- [120] J.A. Thornton. « High Rate Thick Film Growth ». *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7:239–260, 1977.
- [121] R. Nechache et al. "« Epitaxial Patterning of $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ Double Perovskite Nanostructures: Multiferroic at Room Temperature »". *Adv. Mater.*, 23:1724–1729, 2011.
- [122] A.-C. Dippel, T Scheneller, and R. Waser. « Thin Films of Undoped Lead Titanate: Morphology and Electrical Properties ». *Integrated Ferroelectrics*, 98:3–10, 2008.
- [123] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer. « *Noncontact Atomic Force Microscopy* ». Springer, 2002. 440 pp.
- [124] D. Bonnel. « *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* ». Wiley-VCH, 2001. 516 pp.
- [125] S. Kalinin and A. Gruverman. « *Scanning Probe Microscopy: Electrical and Electrochemical Phenomena at the Nanoscale* ». Springer, 2007. 980 pp.
- [126] A. Roelofs et al. « Piezoresponse Force Microscopy of Lead Titanate Nanograins Possibly Reaching the Limit of Ferroelectricity ». *Appl. Phys. Lett.*, 81:5231–5233, 2002.
- [127] A. Roelofs et al. « Towards the Limit of Ferroelectric Nanosized Grains ». *Nanotechnology*, 14:250, 2003.
- [128] I.R. Lewis and H Edwards. « *Handbook of Raman Spectroscopy, Second Edition* ». CRC Press, 2001. 1300 pp.
- [129] M. Nicklaus et al. « Tip Enhanced Raman Spectroscopy with Objective Scanner on Opaque Samples ». *Review of Scientific Instruments*, 83:066102, 2012.
- [130] K.J. Ollefs. « Structure and Magnetic Correlations in Nanoengineered Systems ». Master's thesis, Universitat Duisburg-Essen, 2008.

- [131] Y. Cong et al. « Optical Characterization of a Four-Medium Thin Film Structure by Real Time Spectroscopic Ellipsometry: Amorphous Carbon on Tantalum ». *Appl. Opt.*, 30:2692–2703, 1991.
- [132] C. Yoshida et al. « Direct Observation of Oxygen Movement During Resistance Switching in NiO/Pt Film ». *Appl. Phys. Lett.*, 93:042106, 2008.
- [133] M.H. Lee et al. « Scanning Probe Based Observation of Bipolar Resistive Switching NiO Films ». *Appl. Phys. Lett.*, 97:062909, 2010.
- [134] D.S. Shang et al. « Local Resistance Switching at Grain and Grain Boundary Surfaces of Polycrystalline Tungsten Oxide Films ». *Nanotechnology*, 22:254008, 2011.
- [135] L. Yang et al. « The Influence of Copper Top Electrodes on the Resistive Switching Effect in TiO₂ Thin Films Studied by Conductive Atomic Force Microscopy ». *Appl. Phys. Lett.*, 95:013109, 2009.
- [136] C. Hermes, R. Bruchhaus, and R. Waser. « Forming-Free TiO₂-Based Resistive Switching Devices on CMOS-Compatible W-Plugs ». *IEEE Electron Device Lett.*, 32:1588–1590, 2011.
- [137] D.S. Jeong, B.K. Cheong, and H. Kohlstedt. « Pt/Ti/Al₂O₃/Al Tunnel Junctions Exhibiting Electroforming-Free Bipolar Resistive Switching Behavior ». *Solid-State Electronics*, 63:1–4, 2011.
- [138] J.Y. Son and Y.H. Shin. « Direct Observation of Conducting Filaments on Resistive Switching of NiO Thin Films ». *Appl. Phys. Lett.*, 92:222106, 2008.
- [139] J.P. Strachan et al. « Structural and Chemical Characterization of TiO₂ Memristive Devices by Spatially Resolved NEXAFS ». *Nanotechnology*, 20:485701, 2009.
- [140] G. van der Laan. « Polaronic Satellites in X-Ray Absorption Spectra ». *Phys. Rev. B*, 41:12366–12368, 1990.
- [141] V.S. Lusvardi et al. « An NEXAFS Investigation of the Reduction and Reoxidation of TiO₂(001) ». *Surface Science*, 397:237–250, 1998.
- [142] K.M. Kim et al. « Electrically Configurable Electroforming and Bipolar Resistive Switching in Pt/TiO₂/Pt Structures ». *Nanotechnology*, 21:305203, 2010.
- [143] M. Alexe and D. Hesse. « Tip-Enhanced Photovoltaic Effects in Bismuth Ferrite ». *Nature Communications*, 2:256, 2011.
- [144] Y.S. Yang et al. « Schottky Barrier Effects in the Photocurrent of Sol-Gel Derived Lead Zirconate Titanate Thin Film ». *Appl. Phys. Lett.*, 76:774–776, 2000.
- [145] R.H. Fowler. « The Analysis of Photoelectric Sensitivity Curves for Clean Metals at Various Temperatures ». *Phys. Rev.*, 38:45–56, 1931.
- [146] E.F. Schubert. « *Light-Emitting Diodes, 2nd Edition* ». Cambridge University Press, 2006. 236 pp.

- [147] S. Jesse, A.P. Baddorf, and S.V. Kalinin. « Dynamic Behaviour in Piezoresponse Force Microscopy ». *Nanotechnology*, 17:1615, 2006.
- [148] B.J. Rodriguez et al. « Dual-Frequency Resonance-Tracking Atomic Force Microscopy ». *Nanotechnology*, 18:475504, 2007.
- [149] M.J. Haun et al. « Thermodynamic Theory of PbTiO_3 ». *J. Appl. Phys.*, 62:3331–3338, 1987.
- [150] Z.L. Wang. « Piezopotential Gated Nanowire Devices: Piezotronics and Piezo-Photonics ». *Nano Today*, 5:540–552, 2010.
- [151] C. Ge et al. « Effect of Ferroelectric Parameters on Ferroelectric Diodes ». *J. Appl. Phys.*, 111:054104, 2012.