

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Basculement électrique dans des
jonctions tunnel magnétiques à base de MgO

NABIL NAJJARI

INSTITUT DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX DE STRASBOURG

INSTITUT DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX DE STRASBOURG

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Basculement électrique dans des jonctions tunnel magnétiques à base de MgO

par

NABIL NAJJARI

Soutenue publiquement le 28 Juin 2011 devant le jury composé de :

Bernard DOUDIN	Directeur de thèse
David HALLEY	Co-Directeur de thèse
Guillaume GARREAU	Examineur
Marcelo ROZENBERG	Rapporteur externe
Bernard DIENY	Rapporteur externe
Nathalie VIART	Rapporteur interne

Remerciements

Moi, Nabil (quelqu'un de noble en français..!), je suis né le 09 octobre 1982 à Casablanca, au Maroc, dans une famille musulmane pratiquante. Mon père, NAJJARI Mohammed, né à Ouabidallah, était photographe durant les années 80, puis serveur dans un café typiquement marocain à Caasablanca. Ma mère, AGHZAF Fadma, né à Khénifra, est femme au foyer et maman de quatre enfants dont je suis l'aîné, suit une soeur Mouna née en 1986, et des jumeaux Halim et Halima nés en 1995 ce qui fût une surprise pour la petite famille. On vivait également avec l'oncle Salah le marin, son épouse Aïcha et mon cousin Nacer.

C'est mon cousin qui m'a donné le goût de la physique. A l'âge de 8 ans, j'ai été marqué à vie par une série que regardait Nacer à la télévision "*La Quatrième Dimension*" (*The Twilight Zone*). Je me demandais toujours pour quelle raison on l'appelait ainsi. Et c'est juste plus tard que j'ai compris pourquoi. Ceci a fait naître en moi l'envie de m'intéresser aux sciences physiques. Tout au long de mes études au collège et lycée, je me suis donné tout entier aux matières scientifiques au détriment de la littérature, c'est pour cela que je vous demande d'être indulgent en lisant ce manuscrit!!!

En 2001, j'ai eu mon baccalauréat sciences expérimentales. A cette époque je me suis posé des questions concernant la suite de ma vie, quelle profession je voulais faire. Deux options s'offraient à moi : soit m'engager dans la marine ou de poursuivre des études à l'université, pour ce qui me connaisse je suis sûr que vous m'auriez bien vu dans la marine, levé à l'aube et me raser...

Finalement j'ai opté pour la faculté (*Hassan 2 de Casablanca*) où j'ai eu mon Master 1 en science physique. Au Maroc, il est difficile de faire de la recherche scientifique pour des raisons budgétaires. Donc, je me suis inscrit à l'*UDS* (*Université De Strasbourg*) anciennement *ULP* (*Université Louis Pasteur*). Le samedi 15 octobre 2005 13h, j'ai atterri à Entzheim, difficile à prononcer pour moi. La première chose que j'ai faite ce jour là à Strasbourg ce fût, comme un vrai touriste, une promenade sur l'ill en bateau mouche à la découverte de cette charmante ville tout en dégustant le typique bretzel, pour moi sucré, mais surpris par le gout salé, c'était quand même bon...

Ensuite que de nouveautés : la neige, Noël, cathédrale, quiche et choucroute, un nouveau monde, une nouvelle vie française en parallèle des petits coups de nostalgie notamment le soleil et les tajines quotidiens de maman. j'ai eu la chance d'être initié aux us et coutumes de la France par la chère Célia KELLER (ma soeur française) l'ex femme de mon cousin chez qui j'ai été hébergé les deux premiers mois.

Ensuite j'ai découvert les joies de la vie communautaire de la cité universitaire de la Robertsau. Je l'avoue, la chambre 1414 me manque.

L'année universitaire 2005/2006, j'ai effectué mon Master 2 de physique subatomique et astroparticules. Ceci m'a permis d'étendre mes connaissances sur l'infiniment petit, sur la physique du noyau, des particules, astroparticules et cosmologie. Un grand merci à Jean-Pierre ENGEL du groupe OPERA pour son aide toujours précieuse. Je remercie également Olivier DORVAUX de m'avoir accueilli pour le stage de fin d'études. Merci aussi à Madame Erice NORTH l'ancienne secrétaire du Master.

En 2006/2007, j'ai penché vers les nanotechnologies. J'ai effectué mon Master 2 d'ingénierie des matériaux. Un grand merci au responsable du Master Aziz DINIA du groupe DDMI pour ses conseils toujours précieuses.

Enfin en 2007/2011, la thèse..!, un monde plein de surprises : échantillons, salle blanche, lithographie, structuration, élaboration, MBE, épitaxie et gravure...

Par qui commencer ?

Ma mère, merci pour la fessée quand je faisais pas mes devoirs, merci aussi pour ton amour et ton soutien durant toutes ces années. Merci à toi mon père, pour les petits déjeunés matinaux (j'oublierai jamais l'odeur de ton café papa..!). Ma sœur Mouna, les jumeaux Halima et Halim, mon oncle Salah et sa femme Aïcha.

Je suis aussi très reconnaissant à ma petite famille strasbourgeoise : Célia pour les sushi, merci à Marie-Paul pour les délicieuses barbecues, merci Erwin pour les parties jeux vidéos toujours sympa.

Je remercie également toute ma famille des Bouches-du-Rhône : mon oncle Hamad pour son soutien Moral et financier durant mes premières années d'étude, merci à Kamel, Nadia et Fatiha.

Merci à vous aussi mes amis casawi : Hicham (vive les scouts..!), Amine (le gendarme), Housni (le grand bébé), Rabii (les mathématiques par cœur pour avoir 20/20..!), Omar (le professeur), Hanine et Tarik (Vegas baby..!), Simo (Johnny Hmed Bravo), Momo (bibiiir), Reda (lferchakh..!) Hassan (le gnawi zwine), Younes (les pompes mec..!), Chraïbi (le chatouilleux..!), Amine (le Jetski à Taghazoute, c'était tout simplement énorme..!), Mounir (merci pour les 20 *Dhs* bitch..!).

Un grand merci pour mes chers colocataires : Sabine, Geraldine, "Michel" (le chat de la colocation), Oriana, Nathalia (chica chica..!), Laura, Valentin (chauffe sa race le couscous..! tu as intérêt de prendre soin de ma chambre), Adrien, Cyril, Thobias, Yannick, Sebastiano, et Anis...C'était vraiment sympa de partager l'appartement Benjamin Kugler avec vous..! (Morel...Go To Hell..!).

Mes remerciements vont également à tout le personnel de l'institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg, dont les diverses compétences m'ont permis d'effectuer ma thèse dans de très bonnes conditions. Je suis particulièrement redevable à :

Bernard DOUDIN, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au sein du groupe, sa disponibilité et sa générosité.

Les membres de mon jury de thèse, qui ont accepté et lu mon manuscrit, merci.

Martin BOWEN, pour les discussions intéressantes sur la spintronique, et les conseils sur la structuration des JTM toujours précieux.

Jacek ARABSKI, pour ces aides : gravure et MBE. Que la BARAKA soit avec toi mon cher ami.

Victor DA COSTA, pour les mesures sous pointe AFM.

Manuel ACOSTA et Christophe KIEBER concernant le bâti de MBE.

Gilles VERSINI et Sophie BARRE concernant le dépôt de diélectrique en début de thèse.

Corinne ULHAQ, pour les mesures de microscopie électronique.

Silviu COLIS pour les dépôt des couches SiO_2 . C'est du solide..!

Gwladys LENGAIGNE et François MONTAIGNE pour mon séjour à Nancy.

L'équipe ZBW : Olivier BENGONE et Catherine (je te battrai Olivier un de ces quatre..!), Alain CARVALHO (The Darth Vader) et Céline, Jean-Baptiste BEAUFRAND (Yoda) et Florence (un grand merci Flo pour le cour de ski aux Vosges..!).

Les amis du laboratoire : Marzena MATERSKA, Laureen MANGOT, Filip SCHLEICHER, Wojciech SZEWC, Saqib JAVAID, Mohammad HAIDAR, Lamjed DEBICHI et Mohamad HAMIEH.

Guy SCHMERBER, pour les analyses RX au début de la thèse et pour ton humour quotidien.

Veronique WERNHER la secrétaire du DMONS, pour sa disponibilité et son travail remarquable.

L'équipe DOUDIN : Guillaume DALMAS (c'était sympa les matches de foot dans le bureau..!), Vina FARAMARZI (Alice au pays des merveilles..!), Neil KEMP (thanks man for the whole night we spent in the lab last time...doing research of course..!), Sabine SIEGWALD (merci pour ta disponibilité en salle blanche), Nela BEJENARU, Venkata Kamalakar MUTTA, Jean-François DAYEN, Petru LUNCA POPA (mais c'est qui BoB?), Fabien CHEVRIER pour les coups de main au la-

boratoire.

Xavier LEDOUX, pour ces interventions en informatique. Anne CARTON pour sa bonne humeur et ces encouragements.

Je vous aime tous les amis, et je m'excuse si j'en oublie quelqu'un.

Je tiens finalement à remercier les 3 piliers de ma thèse, sans qui ce travail n'aurait pas été possible :

Yves HENRY pour les mesures de magnéto-transport. C'était toujours un plaisir de se lever le matin et bosser avec toi. Finalement, je ne regrette pas la marine..!

Hicham MAJJAD pour sa bonne humeur et son encadrement en salle blanche.

Et enfin mon co-directeur de thèse, mon ami, David HALLEY. C'était un plaisir de marcher à tes côtés durant ces années. J'ai beaucoup appris de toi. mille mercis David.

Keep in touch guys..!

Table des matières

Introduction	1
I Basculement de résistance et transport tunnel	5
1 Basculement de résistance	7
1.1 Historique	7
1.2 Classification des types de switching	10
1.3 Mécanismes physiques envisagés	12
1.3.1 Effet joule	13
1.3.2 Effet de charges	13
1.3.3 Effet d'électro-migration	15
1.4 Un modèle général, le " <i>MEMRISTOR</i> "	24
1.4.1 Qu'est ce qu'un memristor ?	24
1.4.2 Le modèle générale du memristor	25
1.4.3 Quelques applications à long terme	28
2 Jonctions tunnel magnétiques épitaxiées	29
2.1 Transport tunnel polarisé en spin	30
2.1.1 Origine de la magnéto-résistance tunnel	30
2.1.2 Modèle de Jullière	32
2.1.3 Principe de fonctionnement d'une JTM	32
2.2 Système épitaxié Fe/MgO/Fe	33
2.3 Effets des symétries	35
2.3.1 Structure de bande	35
2.3.2 Probabilité de transmission	36
2.4 Conclusion	37

II	Réalisation expérimentale	39
3	Synthèse de l'échantillon	41
3.1	Technique de structuration	41
3.1.1	Lithographie optique	41
3.1.2	Photorésines utilisées : Shipley S-1805 et AZ-5214E	43
3.2	Techniques de transfert	44
3.2.1	Technique de transfert soustractive : la gravure ionique sèche	45
3.2.2	Technique de transfert additive : le lift-off	47
3.3	Procédé technologique de structuration	49
3.3.1	Masque utilisé pour la structuration des jonctions tunnel magnétiques	50
3.3.2	Définition des piliers	52
3.3.3	Définition des électrodes inférieures	54
3.3.4	Ouverture dans l'isolant d'oxyde de silicium SiO_2	55
3.3.5	Définition des électrodes supérieures	58
4	Validation du procédé	61
4.1	Résistance des électrodes supérieures et inférieures	61
4.2	Mesures DC à quatre points	62
4.2.1	Caractéristiques I(V) à température ambiante	62
4.2.2	Densité de courant	63
4.2.3	Résistivité de la barrière MgO	64
4.2.4	Remarque sur la micro-soudure ou " <i>Bonding</i> "	64
III	Résultats expérimentaux et discussions	67
5	Systèmes Fe/Cr/MgO/Fe	69
5.1	Elaboration des échantillons	69
5.2	Mesures de transport	70
5.2.1	Le cas des systèmes standards Fe/MgO/Fe	70
5.2.2	Le cas des systèmes Fe/Cr/MgO/Fe	72
5.2.3	Dépendance linéaire de la magnéto-résistance tunnel en fonc- tion de la résistance	74
5.3	Modèle à deux canaux	75
5.4	Reproductibilité du switch	78
5.5	Hypothèses	79
5.5.1	Diffusion des cations de Cr dans la barrière tunnel MgO . . .	80
5.5.2	Diffusion de lacunes d'oxygène dans la barrière tunnel MgO	82
5.5.3	Formation d'une barrière interfaciale d'oxyde de chrome . . .	83

5.6	Mesures TEM	84
5.7	Conclusion	85
6	Systèmes Fe/V/MgO/Fe	87
6.1	Mesures de transport	88
6.1.1	Caractéristiques I(V)	88
6.1.2	Mesures en mode statique	89
6.1.3	Mesures en mode pulsé	89
6.1.4	Mesures de magnétorésistance tunnel	91
6.2	Reproductibilité du switch	92
6.2.1	Reproductibilité d'une jonction à l'autre	92
6.2.2	Reproductibilité d'un échantillon à l'autre	93
6.3	Mesures AFM	94
6.4	Modèle hystérétique	96
6.4.1	Le modèle hystérétique avec variation de l'épaisseur de barrière	97
6.4.2	Effets de la fréquence	99
6.5	Effet de la température	101
6.5.1	Caractéristiques I(V) à basse température	101
6.5.2	Bruits télégraphiques	102
6.6	Modèle à double puits	104
6.6.1	Mise en évidence d'un piégeage d'électrons dans la barrière tunnel de MgO	105
6.6.2	Relaxation temporelle et influence de la fréquence de ba- layage en tension	108
6.6.3	Définition du Modèle à double puits	109
6.7	Conclusion	117
7	Système Fe/MgO/Cr/MgO/Fe	119
7.1	Système Fe/MgO/Cr/MgO/Fe épitaxiés	119
7.2	Mesures de transport	120
7.2.1	Courbes I(V)	120
7.2.2	Transport tunnel séquentiel et Superparamagnétisme	121
7.2.3	Modèle d'un transport tunnel séquentiel	123
7.3	conclusion	125
	conclusion	129
IV	Annexes	133
A	Procédé technologique	135

A.1	Étape 1 : Définition des piliers	135
A.1.1	Recette de lithographie optique : Shipley S-1805	135
A.1.2	Structuration des piliers par gravure ionique à l'Argon	135
A.2	Étape 2 : Électrodes inférieures	136
A.3	Étape 3 : Ouverture dans l'isolant	137
A.3.1	Recette de lithographie optique : AZ-5214E	137
A.3.2	Lift-off d'oxyde de silicium SiO_2	137
A.4	Étape 4 : Électrodes supérieures	138

Introduction

Est-il possible de combiner dans un même dispositif un effet de magnétorésistance tunnel et un effet dit de "*switching*" ou bascule de résistance ?

Motivations

L'effet "*switching*" est connu depuis quelques années et étudié dans des oxydes complexes tels que des perovskites dopées. Il se traduit, dans des systèmes Métal/Isolant/Métal (MIM), par un saut réversible de la valeur de la résistance au-delà d'une certaine tension appliquée. L'application d'une tension de signe opposé permet le retour à la valeur initiale de la résistance. Il est envisagé d'exploiter ce phénomène afin de réaliser des mémoires. Cependant l'origine physique de cet effet demeure mal comprise.

Nous avons observé dans des jonctions tunnel magnétiques (JTM) épitaxiées $Fe/MgO/Fe$, un effet de basculement de résistance lorsqu'une fine couche de chrome ou de vanadium est déposée au contact de la barrière isolante de MgO . Cet effet s'accompagne d'une modification de la valeur de la magnétorésistance tunnel mesurée à travers ces jonctions. Par ailleurs, l'effet est reproductible et permet de basculer un grand nombre de fois entre deux états de résistance.

Les différents avantages de tels systèmes, envisagés pour des mémoires non-volatile "RRAM" (*Resistance Random Access Memories*), sont nombreux : par rapport à des systèmes magnétiques, il est clair que l'écriture, réalisée par application d'un potentiel électrique, est beaucoup plus aisée que par déplacement d'une tête de lecture. Seuls les systèmes magnétiques utilisant les effets de spin-torque, et donc une écriture par injection de courant, présenteraient la même facilité d'utilisation. Les premiers tests effectués sur ces mémoires ont montré que cette mémoire non-volatile permettait des vitesses de lecture et d'écriture des données 1000 fois

plus élevées que celles autorisées par la mémoire de type *Flash*. Ces mémoires RRAM remplissent plusieurs conditions. La tension d'écriture doit être de l'ordre de quelques centaines de milivolts à quelques volts (les mémoires *Flash* utilisent des tensions d'écriture très élevées). La durée d'un pulse d'écriture est inférieure à 100 ns [7, 104, 51]. La tension de lecture pour les mémoires "RRAM" doit être largement plus petite que la tension d'écriture afin d'éviter toute modification probable de la résistance durant l'opération de lecture. Le rapport des résistances dans les mémoires non-volatile "MRAM" (*Magnetic Random Access Memories*) R_{OFF}/R_{ON} qui peut être utilisé, est compris entre 2 et 10. Par contre, ce rapport dans le cas des mémoires "RRAM" est largement supérieur à 100 [104], permettant ainsi une détection plus efficace. L'endurance des mémoires *Flash* montrent des valeurs de cycle d'écriture comprises entre 10^3 et 10^7 , alors que l'endurance des "RRAM" est légèrement supérieure.

Le sujet de recherche de cette thèse s'inscrit alors dans l'étude de ce nouveau phénomène de bascule de résistance. Pour cela, on fait appel aux systèmes magnétiques *Fe/MgO/Fe* susceptibles de présenter une magnétorésistance tunnel (*TMR*). La croissance épitaxiale d'une telle structure en fait un système modèle pour étudier ces effets de switch.

Organisation du manuscrit

La première partie de cette thèse : "*Basculement de résistance et transport tunnel*" est consacrée à l'historique des effets de *switching* dans les systèmes MIM et au transport tunnel dans les systèmes magnétiques *Fe/MgO/Fe*. Le premier chapitre rappelle brièvement quelques études effectuées depuis le début des années 70. Nous allons voir que de nombreux oxydes étudiés en couches épaisses, tels que les perovskites, ont montré des basculements hystérétiques de la résistance. Dans le deuxième chapitre, nous allons présenter une introduction à la physique des jonctions tunnel magnétiques *Fe/MgO/Fe*, dont objectif est la compréhension des différents mécanismes que sont : l'effet tunnel et l'association avec le magnétisme. Ensuite, nous allons aborder les systèmes *Fe/MgO/Fe* totalement épitaxiés, qui seront nos systèmes standards pour étudier les effets de switch.

La deuxième partie : "*Réalisation expérimentale*" est consacrée à la description du procédé de lithographie optique et aux améliorations apportées tout au long de cette thèse : dans le troisième chapitre, nous abordons les étapes de structuration des JTM par lithographie optique. Cette technique développée en salle blanche à

l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) par *David HALLEY*, *Hicham MAJJAD* et moi même, nous a permis de réaliser des JTM de dimensions comprises entre $30\ \mu\text{m}$ et $8\ \mu\text{m}$. Dans cette partie, nous allons présenter les difficultés rencontrées au cours de la thèse, ensuite, proposer des solutions afin d'obtenir du transport tunnel à travers les JTM. Le quatrième chapitre a pour objet de valider le procédé technologique de structuration.

La dernière partie de cette thèse : "*Résultats expérimentaux et discussions*" est présentée aux chapitres 5, 6 et 7 : il s'agit de phénomènes de "switching" dans des JTM *Fe/MgO/Fe* polluées au chrome et au vanadium. Cet effet est clairement reproductible. Nous allons voir qu'un simple modèle statistique de piégeage d'électrons dans la barrière de *MgO* pourrait expliquer les effets de switch. Certains de nos travaux sur ce sujet sont publiés, mais il nous a paru utile de présenter également nos hypothèses et doutes pour faire le point sur le sujet. Finalement, nous avons réalisé des systèmes exotiques à double barrière entièrement épitaxiés *Fe/MgO/Cr/MgO/Fe* : l'objectif était d'étudier ces effets de switch. Malheureusement elles ne s'avèrent pas très reproductibles. Par contre, nous allons voir que l'introduction d'une très fine couche de *Cr* ($\sim 0.3\ \text{nm}$) entre les deux barrières de *MgO* permet la formation de clusters magnétiques.

Première partie

Basculement de résistance et transport tunnel

Chapitre 1

Basculement de résistance

1.1 Historique

Le comportement métallique ou isolant d'un système Métal/Isolant/Métal (MIM) est généralement déterminé par application d'un champ électrique aux bornes de celui-ci. Le basculement de la résistance, souvent appelé par le terme anglais "*switching*", d'un tel système apparaît comme un "vieux" problème, étant donné que les modifications structurales apportées aux isolants par application d'un champ électrique sont étudiées depuis le début des années 70. A cette époque, plusieurs mécanismes permettant la réalisation de mémoires non-volatiles appelées "RRAM" (*Resistance Random Access Memories*) avaient été proposés. De nombreux oxydes étudiés en couches épaisses (de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres) tels que *NiO* [29, 11], *TiO₂* [3], *Al₂O₃* [36], *Ta₂O₅* [15], *Nb₂O₅* [36, 35], des semi-conducteurs tels que *GaAs* ou *ZnSe* [37, 22, 66] ou encore de polymères conducteurs [48] ont montré des basculements hystérétiques de la résistance. Ces études avaient été initiées après des observations réalisées sur les tensions de claquage des isolants de grille, ou des diélectriques particulièrement utilisés pour les condensateurs, dont le fonctionnement repose sur l'isolant séparant ses deux bornes : si la tension appliquée est excessive, un arc électrique peut se former entre les deux bornes, ce qui détruit le condensateur par altération du matériau isolant, sauf si l'isolant est dit "auto-régénérateur".

Dès le début des années 70, l'hypothèse de canaux filamenteux modifiés par effet d'électromigration avait été avancée. Le manque de reproductibilité d'un échantillon à l'autre pour des applications mémoires "RRAM" a fait que la recherche pour ces systèmes a rapidement décliné, vu le nombre limité de publications dans les années 80.

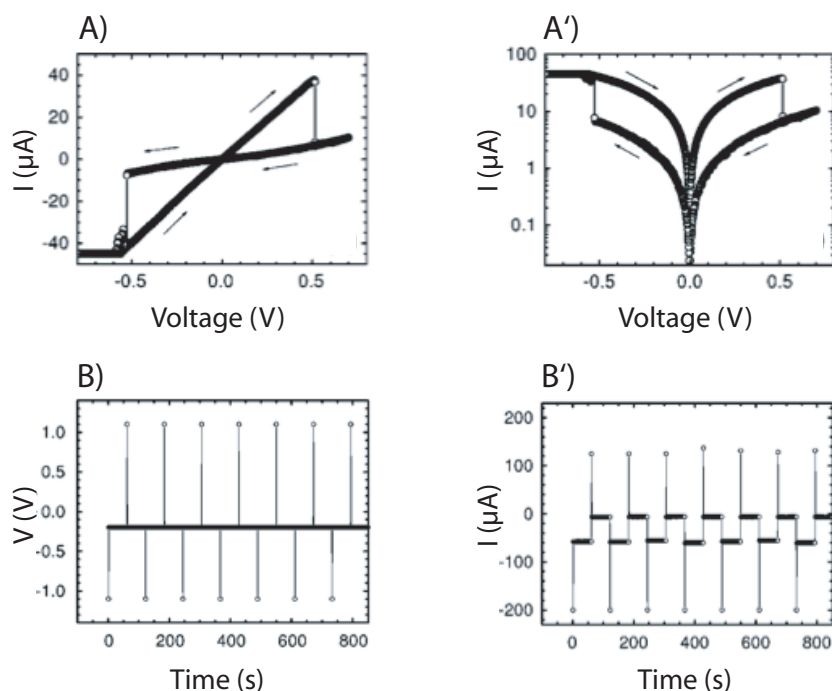


FIGURE 1.1 – Les caractéristiques $I(V)$ d'une couche de $SrZrO_3$ de 300 nm d'épaisseur dopée avec 0.2% au Cr. Une électrode inférieure de $SrRuO_3$ et une électrode supérieure d'au ($200 \times 200 \mu m^2$) pour la prise de contact sont utilisées. A) Les $I(V)$ en échelle linéaire. A') Les $I(V)$ en échelle semilog. B) Pulses en tension de l'ordre de $\pm 1V$, et d'une durée de 2 ms. B') Réponses en courant lu avec un pulse en tension de 200 mV durant 2 ms. Un switching bistable est obtenu dans un système MIM à base de $SrZrO_3$ dopé au Cr. D'après [7].

L'intérêt pour ces phénomènes a été suscité, il y a une dizaine d'années notamment par des publications de *Georg Bednorz*. Ce dernier a présenté quelques exemples de "switching" très reproductibles dans le temps et montrant des variations de résistance de plusieurs ordres de grandeurs dans les perovskites telles que $SrTiO_3$ [99]. Les figures 1.1 (A) et (A') présentent un exemple de switch dans le cas des systèmes $SrZrO_3$ dopés avec 0.2% au Cr [7]. Les courbes $I(V)$ d'une couche de 300 nm d'épaisseur déposée par ablation laser (*Pulsed Laser Deposition*) entre une électrode inférieure de $SrRuO_3$ et une électrode supérieure d'au montrent un comportement bistable de la jonction. Des pulses en tension de l'ordre de $\pm 1V$ sur ces systèmes, d'une durée de 2 ms, permettent d'obtenir une bistabilité de la jonction (figure 1.1 (B) et (B')). Un pulse négatif fait transiter le système à un état de basse résistance permettant ainsi d'écrire l'information, tandis qu'un pulse posi-

tif efface cette information. Cet exemple montre clairement qu'un système tel que $SrZrO_3$ dopé au Cr peut se comporter comme une mémoire non-volatile "RRAM" par une simple application de pulse en tension.

Une activité foisonnante est apparue dans le domaine de la microélectronique, en s'intéressant aux oxydes binaires et tertiaires, le plus souvent dopés, et déjà étudiés dans les années 70. D'autres matériaux sembleraient montrer aussi des effets de switch très reproductibles telles que des molécules organiques [110, 79]. On peut citer par exemple la molécule Cu : *tetracyanoquinodimethane* (Cu :TCNQ), étudiée par *T.Keever* [42]. Il a comparé les effets de switch obtenus pour cette molécule en utilisant différentes électrodes de contact, l'aluminium et le platine. Il semblerait en effet que l'interface Al/Cu :TCNQ est plus résistive que celle du Pt/Cu :TCNQ, montrant ainsi que l'origine de ces effets de switch peut provenir d'une oxydation des électrodes métalliques mais pas de la molécule elle-même.

Jusqu'à présent, les systèmes étudiés sont des tri-couches MIM avec le plus souvent quelques dizaines de nanomètres d'isolant. Ces systèmes apparaissent comme une alternative aux mémoires ferro-électriques [28].

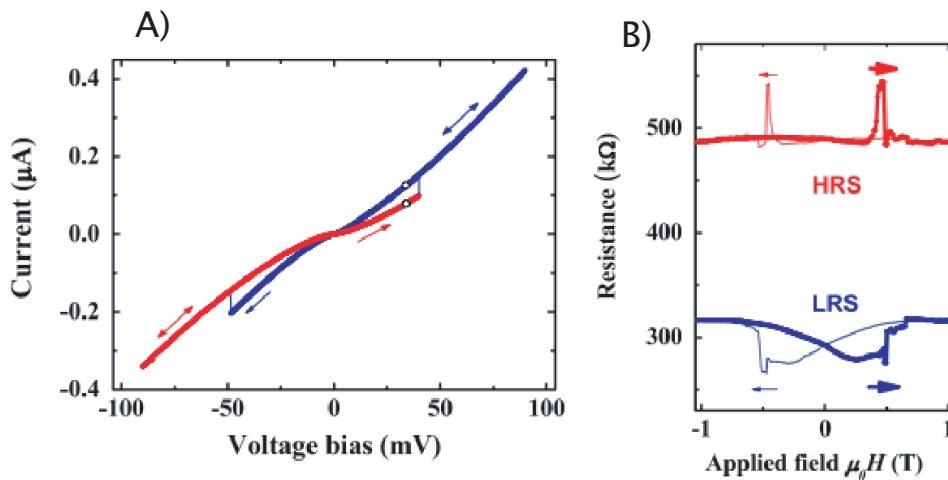


FIGURE 1.2 – A) Caractéristiques $I(V)$ d'un système $Ni/NiO/Co/Ni/NiO/Co$ et de 100 nm de diamètre mesurées à $T = 1,5 K$. Le switch est très reproductible. B) Les courbes TMR pour le même échantillon mesurées à 30 mV en état à haute résistance (rouge) et en état à basse résistance (bleu).

Par ailleurs, très peu d'études ont été menées sur le switch dans des systèmes à jonction tunnel. Parmi celles-ci, on peut citer les observations de *A. Sokolov et*

al. [81] dans des nano-fils magnétiques $Ni/NiO/Co/Ni/NiO/Co$ de 100 nm de diamètre. Il a montré que ces systèmes présentent des états de résistance bistables (figure 1.2 (A)) s'accompagnant d'un changement de signe de la magnétorésistance tunnel, ainsi que de son amplitude (figure 1.2 (B)). L'explication donnée était un modèle de type interface, où l'épaisseur de la jonction tunnel varie avec le potentiel, jusqu'à basculement (de type transition métal-isolant). L'inversion du signe de la TMR, est interprétée comme un tunneling résonnant changeant de signe lorsque la transmission tunnel est modifiée. Alternativement on peut supposer qu'une partie du transport tunnel se fait à travers certains défauts dans la barrière et que leur structure est modifiée par le passage d'un courant. Le changement de signe de la magnétorésistance de la figure 1.2 (B) peut être interprété en terme de formation ou annihilation d'un état de résonance, créant ainsi un chemin privilégié pour les électrons.

D'autres rapports du même type montrent également des effets de switch très reproductibles mais pas de magnétorésistance, on peut évoquer par exemple les barrières tunnel telles que : l'alumine [21], le MgO [106, 62, 32].

Les jonctions TMR sont intéressante à double titre : la réalisation de mémoires multi-fonctions ou multi-états, et la signature TMR nous permet de mieux cerner l'origine du switching.

1.2 Classification des types de switching

Les effets de switch semblent dépendre de la nature du système MIM étudié. Les caractéristiques $I(V)$ indiquent deux types de switch : unipolaire (non-polaire) et bipolaire, dont les courbes $I(V)$ typiques sont illustrées sur la figure 1.3 a et 1.3 b respectivement.

On parle d'un switch unipolaire, si l'ouverture des courbes $I(V)$ dépend de l'amplitude de la tension appliquée et non pas de la polarité. Si l'état vierge du système MIM est dans un état de haute résistance, on observe un passage bistable à un état de basse résistance à des tensions positives élevées : appelé plus communément par le terme anglais "*forming process*". Après le *forming*, le système dans l'état de basse résistance passe à l'état de haute résistance après application d'une tension seuil ("*reset process*"). Le switch de l'état de haute résistance à l'état de basse résistance ("*set process*") est réalisé par application d'une tension seuil plus grande que la tension seuil appliquée pour le "*reset process*". Il est important de noter qu'il est nécessaire de fixer un courant limite ("*current compliance*") lors du passage de l'état de haute résistance à l'état de basse résistance. Ce type de switch

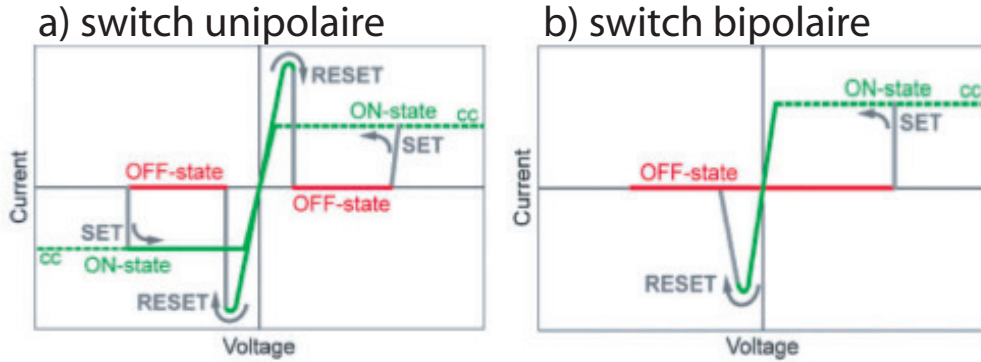


FIGURE 1.3 – Courbes $I(V)$ montrant les classes de switch possibles. Les lignes en pointillé présentent le courant limite. a) Switch unipolaire. la tension "set" est toujours supérieure à la tension "reset". Le passage de l'état de haute résistance EHR à l'état de basse résistance EBR est toujours contrôlé par un courant limite. b) Switch bipolaire. Ce type de switch implique un passage à l'état EHR pour une polarité et le passage à l'état EBR pour la polarité opposée. Pour quelques systèmes le courant limite n'est pas un paramètre critique. D'après R. Waser et al. [98].

a été observé dans plusieurs oxydes métalliques binaires [5].

Par contre, l'effet de switch bipolaire implique un passage à l'état de haute résistance pour une polarité et le passage à l'état de basse résistance pour la polarité opposée. Ce type de switching de résistance est observé le plus souvent dans les oxydes semiconducteurs, comme par exemple dans les oxydes de perovskites [7, 76, 77]. Les deux effets sont couramment observés, même si le switch bipolaire paraît plus fréquent.

Récemment, une démonstration d'un switching bipolaire a été réalisée par *J. J. Yang et al.* [104] sur des systèmes $Pt/TiO_2(50\text{ nm})/Pt$ (figure 1.4). Sous l'application d'une tension seuil positive, l'échantillon passe d'un régime de basse résistance à un régime de haute résistance. Et inversement, à l'application d'une tension négative, l'échantillon passe d'un régime de haute résistance à un régime de basse résistance. Un rapport de résistances R_{OFF}/R_{ON} de l'ordre de $\sim 1 \times 10^3$ a été observé. Une vitesse d'écriture inférieure à 50 ns a été réalisée.

Leurs résultats expérimentaux montrent que le transport à travers le système MIM dépend fortement de la nature de l'interface métal/isolant. Les défauts, la concentration et la distribution des lacunes d'oxygène de la couche mince de l'oxyde influent fortement la conductance, la rectification et la polarité du switch du sys-

tème MIM.

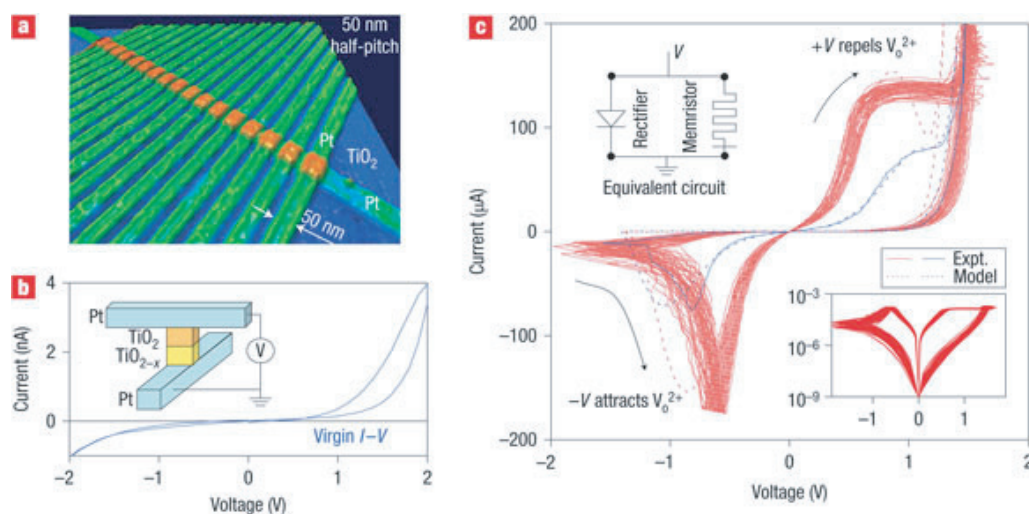


FIGURE 1.4 – Un switch bipolaire réversible et non-volatile. a) Image AFM (Atomic Force Microscopy) de 17 jonctions Pt/TiO₂(50 nm)/Pt utilisant la technique de lithographie "nano-impression" [40, 41]. b) Caractéristiques I(V) dans l'état vierge du système Pt/TiO₂(50 nm)/Pt. c) Caractéristiques I(V) expérimentales (ligne continue) et théoriques (ligne pointillée). Les I(V) en rouge présentent une cinquantaine de courbes de switch bipolaire, preuve de la grande reproductibilité de l'échantillon. D'après [104].

1.3 Mécanismes physiques envisagés

Après avoir défini l'effet d'un basculement de résistance ainsi que ses classes, on peut se demander quels sont les différents mécanismes sources de cet effet.

Nous allons présenter ici brièvement les différentes explications physiques avancées concernant l'effet de switch. On pourra également se reporter aux articles de revue [97, 1]. Il est souvent admis que le switch se produit en quelques points de l'isolant seulement. Actuellement, il existe un débat sur la nature des phénomènes impliqués au niveau local : on peut distinguer des phénomènes thermiques, de charges électriques de l'isolant, de variations de la hauteur des barrières *Schottky* ou encore d'électromigration ... Toutes ces hypothèses ne sont malheureusement pas exclusives.

1.3.1 Effet joule

Le switching de résistance d'origine thermique montre généralement des caractéristiques $I(V)$ de nature unipolaire. L'augmentation rapide du courant sur les points plus conducteurs peut se traduire par un claquage partiel de l'isolant et ensuite par la modification des propriétés de l'isolant le long de la ligne de courant et donc de sa résistance [43] (figure 1.5). Ce filament conducteur peut être composé par des atomes des électrodes utilisées pour la prise de contact dans le cas des systèmes MIM, du carbone des organiques résiduels [67] ou de l'oxyde lui-même [17]. Le passage de l'état de haute résistance à l'état de basse résistance se fait par application d'un second créneau de courant d'une grande densité générée localement, similaire à un effet "fusible" mais dans une échelle nanométrique. Cet effet de switch est souvent appelé par l'effet "fusible-antifusible".

Dans les années 70 [11], des mesures pour les systèmes métal-*NiO*-métal concluent à un switching par cet effet fusible. Récemment, la nature filamentaire du chemin de conduction dans l'état de basse résistance a été illustrée et privilégiée pour le cas des oxydes *NiO* [43] et *TiO₂* [14]. Ce mécanisme présente quelques analogies avec les matériaux à changement de phase, eux aussi étudiés pour la réalisation de mémoires dites PRAM (*Phase-Change Random Access Memories*) [105]. Le seul paramètre critique pour ce switching unipolaire est la fixation du courant limite. En effet, des mesures récentes sur les systèmes *TiO₂* montrent un switching bipolaire au départ, pouvant basculer à un switching unipolaire en augmentant uniquement la valeur du courant limite [38].

1.3.2 Effet de charges

Les effets d'injection des charges électriques et/ou le déplacement des charges dans l'isolant, ou à l'interface, peuvent induire une modification électrostatique de la barrière dans le système MIM. L'une des possibilités que l'on peut rencontrer est le modèle de "charge-trap" [80], dans lequel l'injection des charges peut se faire avec un champ électrique très élevé, et ainsi piéger les charges dans certains défauts structuraux ou des nanoparticules métalliques existant dans l'isolant, entraînant ensuite une modification électrostatique de la barrière dans la structure MIM, et par conséquent sa résistance.

De même, l'injection de charges dans l'isolant peut être assimilée à un dopage et ainsi induire une transition métal-isolant (*TMI*) dans le cas des perovskites tels que $(Pr, Ca)MnO_3$ [26, 44, 4] et $SrTiO_3 :Cr$ [57]. Cette hypothèse semble pertinente pour le cas d'un isolant de *Mott* tel que *NiO* [64]. Cette transition brutale

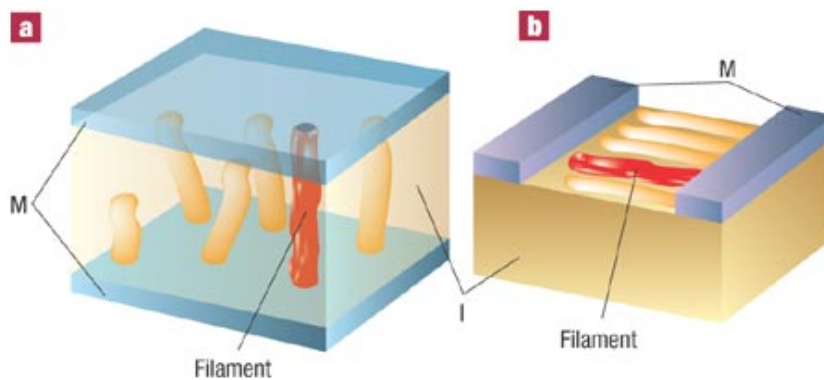


FIGURE 1.5 – Schéma des filaments de conduction dans une structure MIM. a) Système MIM en configuration verticale (ou planaire). b) Système MIM en configuration latérale. Le tube en rouge indique le filament impliquant l'effet de switch. D'après [97].

serait alors à l'origine du phénomène de switch.

On peut inclure dans cette catégorie les modèles reposant sur la présence d'une barrière *Schottky* à l'interface métal/isolant. Par exemple, les mesures sur l'oxyde TiO_2 montrent que la propriété de switch n'était pas intrinsèque à l'oxyde [104] mais au couple oxyde/métal. Cet effet s'avère corrélé au travail de sortie du métal [101]. Ceci représente donc une explication alternative à un phénomène de switch volumique, la variation de résistance étant cette fois-ci liée aux variations de la hauteur ou de la largeur de la barrière *Schottky*. On peut se référer à l'article de *Sawa* recensant ces modèles d'interface [75].

Finalement, un modèle basé sur les effets ferro-électriques a été proposé par *Esaki* [24] et décrit théoriquement par *Kohlstedt et al* [46, 88]. Dans ce cas, une couche mince d'isolant est ferro-électrique, avec une polarisation modifiée de façon hystérétique par un champ électrique entre électrodes, ce qui influencera le courant tunnel à travers l'isolant.

Par ailleurs, le fait que la barrière *Scottky* soit impliquée n'apporte pas d'explication quant au phénomène de switch en lui-même. On peut se poser la question suivante, qu'est-ce qui pourrait modifier cette barrière ? On peut évoquer un phénomène de charge comme précédemment, qui modifierait le profil de la barrière *Schottky*, ou un phénomène d'électro-migration.

1.3.3 Effet d'électro-migration

C'est l'effet le plus souvent avancé, même si, là encore, les preuves privilégiant ce mécanisme sont rares. Deux effets contribuent à l'électromigration dans les solides : le premier, en général dominant, est dû au "vent" électronique. En effet, le passage d'un courant se manifeste par une multitude de chocs électron-atome. Ce transfert d'impulsion se traduit avec une faible probabilité par le déplacement d'un atome, emporté par le flux électronique. L'autre contribution est due à un effet de champ : les ions du cristal peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique appliqué au matériau. Cependant, ceci nécessite en général des champs très élevés ou de hautes températures expliquant que l'effet soit souvent moindre que celui de "vent" électronique. Pour autant, les électrolytes solides existent et sont exploités, par exemple dans les supercondensateurs [103], batteries [50], ou, comme on va le voir, dans des systèmes à effet de switch [92].

1.3.3.1 Switching induit par migration cationique

ils existent plusieurs systèmes MIM dans lesquels un transport ionique et des réactions redox électrochimiques impliquent des mécanismes de switch. C'est un nouveau domaine d'étude où la nanoélectronique [96] rentre en contact avec la nanoionique [54]. On peut supposer qu'une oxydation de l'électrode active, Ag par exemple, donne naissance à des cations mobile Ag^+ qui peuvent migrer à travers l'isolant du système MIM. La décharge de ces cations dans le métal inerte ou la contre-électrode, se traduit par la formation de zones métalliques dans l'isolant. Ces zones peuvent percoler ou donner lieu à un transport par effet tunnel de grain métallique en grain métallique [72]. Dans ces deux cas la résistance s'effondre donnant naissance à un état de basse résistance [86]. L'application d'une tension de polarité inverse induit une dissolution du pont de conduction entre les deux électrodes, et une migration des cations vers leur électrode d'origine prend place, et un retour à un état de haute résistance. Il est possible d'utiliser d'autres matériaux pour remplacer l'argent comme le cuivre ou d'autres matériaux qui présentent un potentiel redox dans la fenêtre des potentiels appliqués à la jonction.

T. Sakamoto et al [74] ont montrés que l'oxyde binaire Ta_2O_5 utilisé comme électrolyte solide peut switcher entre deux états de résistance (figure 1.6). L'idée est d'utiliser comme anode une couche de cuivre, et comme cathode une couche de Pt, le fait que le Ta_2O_5 présente un coefficient de diffusion ionique faible par rapport aux ions de Cu^+ , la tension seuil pour basculer la résistance de Ta_2O_5 est relativement élevée ($\sim 2V$), ceci permet d'obtenir des caractéristiques $I(V)$ plus stables que d'autres matériaux utilisés comme des électrolytes solides [73]. Une

analyse du comportement de la résistance en fonction de la température suggère dans ce cas un transport par effet tunnel entre grains de cuivre dans l'état de basse résistance.

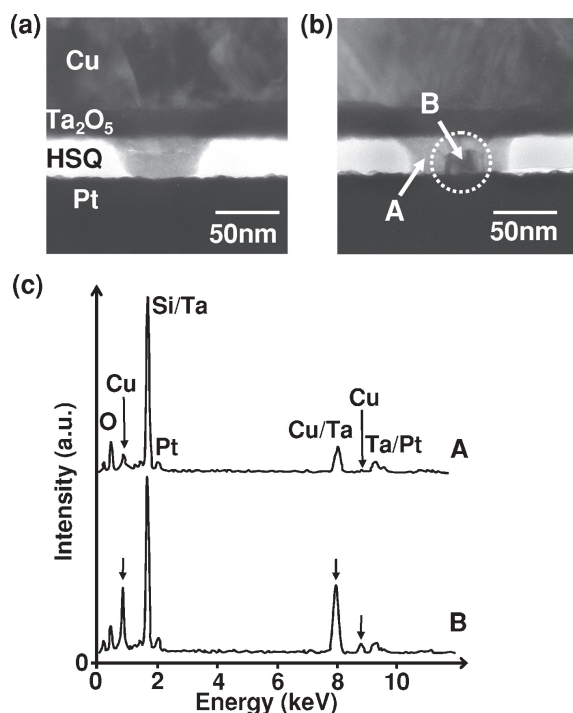


FIGURE 1.6 – Sections TEM : diffusion et création d'un amas de cuivre par électromigration dans Ta₂O₅. a) Etat de haute résistance. b) Etat de basse résistance. c) Spectre d'analyse dispersive en énergie (EDX : energy dispersive X-ray spectroscopy). Signaux EDX des points A et B sur l'image (b). Les flèches montrent les pics correspondant au signal du cuivre. D'après [74].

Sous application d'une tension, un switch bipolaire peut être observé en présence d'un système MIM dont une électrode (anode) est électrochimiquement active, l'isolant doit être un électrolyte solide utilisé comme conducteur d'ions et une contre électrode (cathode) chimiquement inerte. Un système exploitant ce principe, à base de sulfure d'argent Ag₂S, a été montré par *Terabe et al.* [86]. En utilisant de sulfure d'argent comme un électrolyte solide dont la conduction est due aux cations Ag⁺, la formation et l'annihilation d'un pont de conduction peut être contrôlée.

Dans ce système Pt/Ag/Ag₂S/Ag, pour une tension donnée, les ions argent

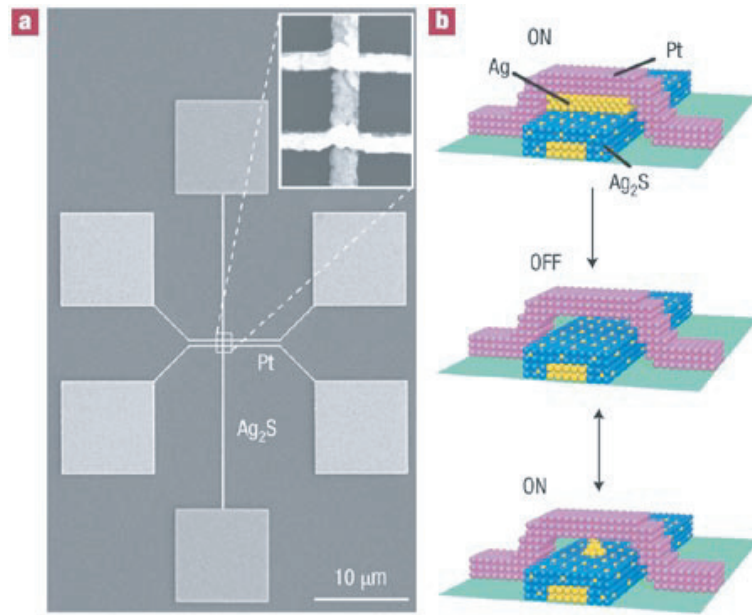


FIGURE 1.7 – a) Image MEB d'une jonction Pt/Ag/Ag₂S/Ag. b) Shéma de principe des effets d'électromigration entre une électrode de sulfure d'argent Ag₂S et de platine. La création d'amas d'argent aboutit à la formation d'un pont entre électrodes et à un état de basse résistance. D'après [86].

migrent hors de l'électrode de sulfure d'argent vers l'électrode de platine où ils sont réduits. Le métal réduit forme ainsi un pont entre les deux électrodes et basculant ensuite le système en état de basse résistance. L'application d'une polarité inverse de la tension induit une oxydation des atomes formant le pont et un basculement vers l'état de haute résistance. Ce phénomène réversible a été mis en évidence récemment (figure 1.7) et se traduit par de forts changements de résistance, très reproductibles.

Dans le cas de Ag₂S, la formation des ponts d'argent dans l'électrolyte solide peut s'expliquer par la réaction redox suivante au niveau de la cathode et l'anode :



Kozicki et al. ont développé d'autres systèmes MIM dans des configurations verticales utilisant le GeSe comme conducteur d'ions. Ces systèmes sont utilisés pour la fabrication des mémoires non-volatiles [47]. Récemment, des structures à base

de $GeSe$ d'une taille d'environ 20 nm ont été réalisés (figure 1.8). Citons enfin les expériences récentes réalisées grâce au même principe sur le système $Ag/GeSe/W$ [23]. Ces systèmes, très reproductibles, ont pu être intégrés dans une technologie de type $C-MOS$ (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) 90 nm .

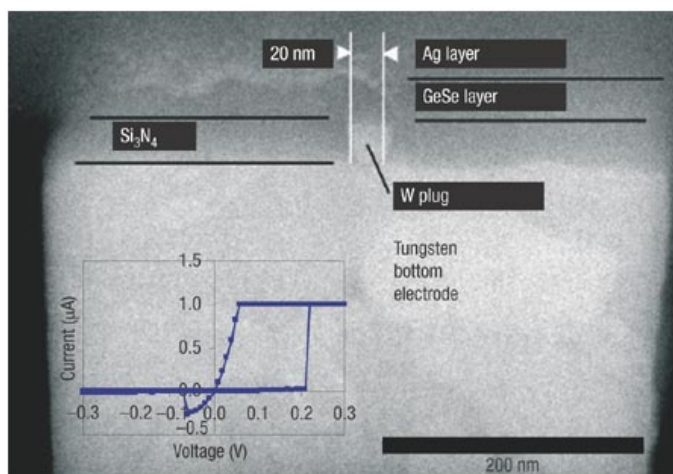


FIGURE 1.8 – *Section TEM : diffusion des cations Ag^+ dans l'électrolyte solide $GeSe$. La création d'amas d'argent à travers la couche de $GeSe$ aboutit à la formation d'un filament entre électrodes et à un état de basse résistance. D'après [49].*

1.3.3.2 Switching induit par migration d'ion d'oxygène

Dans la plupart des oxydes, en particulier les oxydes métalliques de transition, les défauts structuraux, typiquement les lacunes d'oxygène, sont souvent beaucoup plus mobiles que les cations. Par ailleurs, les problèmes de stoechiométrie en oxygène, notamment dans les perovskites, sont fréquents et impliquent la présence de lacunes d'oxygène. Ces lacunes ont été mises en évidence notamment par un changement de paramètre de maille [33], en fonction de la pression partielle d'oxygène lors de la croissance, de la température de dépôt ou de contraintes élastiques. Or cet écart à la stoechiométrie a de fortes conséquences sur la conductivité des oxydes [33, 61] qui peuvent ainsi devenir métalliques. Une accumulation de lacunes d'oxygène peut par exemple créer une zone conductrice au sein d'un oxyde isolant en modifiant la densité de porteurs.

Par exemple, dans le cas de dioxyde de titane TiO_2 la réduction peut se résumer par la réaction suivante :



La réduction des états de valence de la transition métal cations transforme l'oxyde à une phase conductrice. On peut évoquer le cas de $TiO_{2-n/2}$ pour une valeur de $n > 1.5$. Cette "électrode virtuelle" croit vers l'anode et forme finalement un chemin conducteur à travers l'oxyde [6]. Au niveau de l'anode, une réaction d'oxydation donne naissance à un gaz d'oxygène, suivant la réaction suivante :



Ici $V_{\ddot{O}}$ correspond à une lacune d'oxygène doublement chargée et O_O à un ion d'oxygène d'après la notation de *Kröger-Vink*. Une autre alternative à la réaction 1.3 est possible, on peut supposer une oxydation de l'anode électrochimiquement active, ou du métal à proximité plutôt qu'un dégagement d'oxygène. Le corrolaire d'un tel mécanisme serait donc la formation d'un autre oxyde que la couche isolante initialement considérée. Nous y reviendrons. Le sens de la réaction totale dépendant de la tension appliquée, on comprend que cette réaction modifie l'isolant de façon réversible et induit un switch bipolaire.

La réaction redox nécessite plusieurs conditions pour qu'elle puisse avoir lieu. Elle dépend principalement du système MIM choisi. Un monocristal macroscopique, par exemple, demande une tension de l'ordre de 100 V pour qu'une électroformation puisse avoir lieu, par contre il suffit que de quelques Volts pour une couche mince de quelques nanomètres. La charge totale dans un système MIM est parfaitement suffisante pour qu'une réaction d'électroformation soit contrôlée [99]. Une fois que l'électroformation est déclenchée, un switching bipolaire prend place à travers la réaction redox entre la cathode virtuelle et l'anode, en ouvrant et fermant le chemin conducteur entre les deux électrodes. Durant le switch, le transfert de charges peut être effectué à travers plusieurs niveaux intermédiaires, et ceci peut être intégré dans les mémoires futures utilisant un stockage à "multi-bit" (figure 1.9) [7].

L'accumulation de lacunes d'oxygène peut notamment se faire le long de défauts tels que les dislocations émergentes dans les couches minces d'oxyde. Dans cette hypothèse, l'application d'une tension modifierait par électro-migration la répartition des lacunes d'oxygène le long d'une dislocation. Ainsi, les zones conductrices

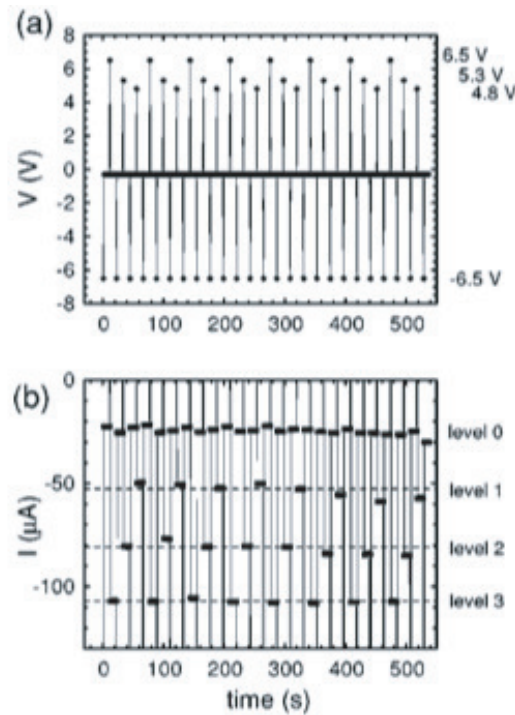


FIGURE 1.9 – *Switching à multi-niveau dans un système MIM à base de $SrZrO_3$ dopé au Cr à une température de 77 K. a) Pulses en tension. b) Réponse en courant. L'application de trois pulses en tension différents (écriture avec 6.5 V, 5.3 V et 4.8 V), le système peut être stabilisé à trois niveaux de résistance (les états ON de 1 à 3 sur la figure (b)). Un seul état OFF est possible par application d'un pulse en tension de $-6.5 V$. Ceci représente une cellule de mémoire à deux-bit. D'après [7].*

pourraient percoler ou ne pas percoler, selon l'histoire électrique subie par l'oxyde.

La figure 1.10 montre une observation pertinente faite par *Szot et al.* [85], utilisant une pointe *C-AFM* (*Conductive-tip Atomic Force Microscope*). Les dislocations présentes dans la couche mince de $SrTiO_3$ non dopé semblent être identiques à des filaments conducteurs. La conductance de la couche mince $SrTiO_3$ croît de plusieurs ordres de grandeur dans ces points chauds de taille confinée entre 1 – 2 nm. Celles-ci jouent certainement le rôle d'attracteur pour les lacunes d'oxygène et les accumulent, formant ainsi des chemins conducteurs [63].

Il a été possible d'obtenir un switch de la surface d'une couche mince isolante de $SrTiO_3$ épitaxiée (figure 1.11), une surface de $500 \times 500 \text{ nm}$ peut être basculée

d'un état de haute résistance à un état de basse résistance par un balayage utilisant la pointe *C-AFM*. L'effet de switch est réversible et très reproductible. Pour les mêmes films, des études de haute résolution montrent une nature filamentaire de la conductance [84], et elle peut être corrélée à des dislocations dans le volume.

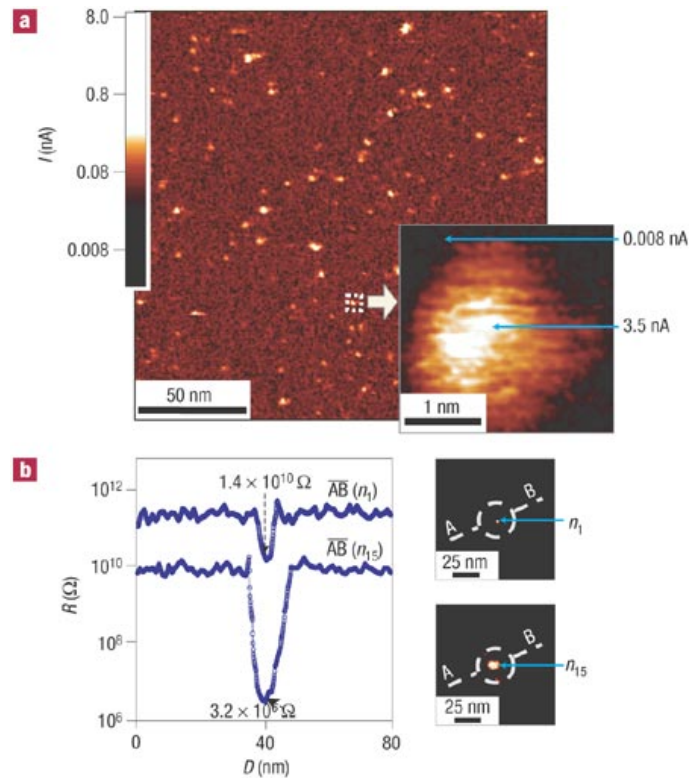


FIGURE 1.10 – Mesures de conductance pour des dislocations individuelles sur une couche mince isolante de $SrTiO_3$ épitaxiée. a) Image *C-AFM* en courant sur une surface de $SrTiO_3$ épitaxiée non dopé. Les points saturés (en blanc sur l'image) correspondent à des courants très élevés. b) Un balayage linéaire d'un seul point chaud par pointe *C-AFM*. La conductance croît après application d'une tension négative. D'après [85].

Un autre exemple donné par *Szot et al.*, montre, qu'en utilisant la même méthode d'*AFM* conductrice, la présence de défauts dans $SrTiO_3$ non dopé, forment une sorte de "gruyère", et correspondent au réseau de dislocations. Celles-ci jouent certainement le rôle d'attracteur pour les lacunes d'oxygène et les accumulent, formant des chemins conducteurs. Il a même été possible de mesurer un cycle d'hystérese électrique sur un défaut unique (figure 1.12). Les effets de switch dans $SrTiO_3$

ou $SrZrO_3$ dopé au chrome [99] ont également été interprétés comme étant dus à la présence de lacunes d'oxygène, ces dernières apparaissant sous l'effet du dopage au chrome. Cependant, rien ne prouve de façon catégorique l'électro-migration des lacunes d'oxygène le long de ces filaments.

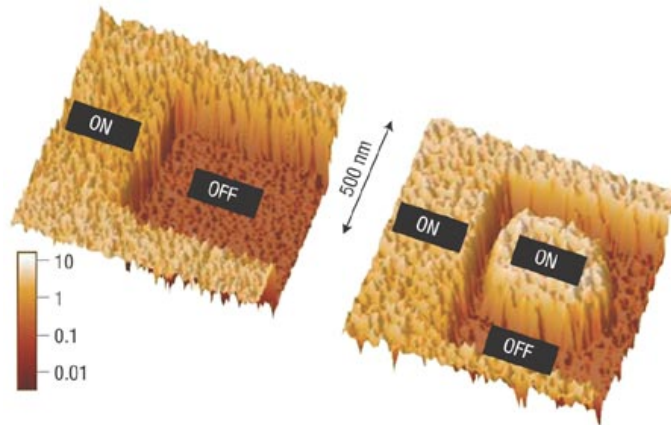


FIGURE 1.11 – *Switching d'une surface de $SrTiO_3(10\text{ nm})$ épitaxiée par pointe C – AFM. Image à gauche : La surface est basculée en état ON utilisant une tension de -6 V suivie d'un switch en état OFF de la zone en centre, en appliquant une tension de $+6\text{ V}$. Image à droite : l'application d'un second créneau en tension de -6 V , switch le système en état ON. D'après [84].*

Remarquons enfin que ces hypothèses d'électro-migration sont compatibles avec un effet de switch au niveau de l'interface : l'électro-migration des lacunes d'oxygène près d'une interface a pour conséquence d'abaisser ou d'augmenter la largeur de la barrière *Schottky* à l'interface entre l'isolant et le métal. Ceci est une des explications parfois retenue [75].

Remarque sur les condensateurs électrolytiques : Une oxydation électrolytique du métal à l'interface métal/oxyde peut induire une croissance de l'oxyde, et ainsi de la barrière isolante. Ce qui suggère un mécanisme de migration de lacunes d'oxygène (§paragraphe plus haut). Ce phénomène pourrait être exploité, notamment dans le cas des couches relativement fines. Par exemple dans le cas des condensateurs électrolytiques : un électrolyte, qui peut être solide, permet en quelque sorte de "réparer" la fine couche diélectrique en cas de claquage. En effet, le courant électrique devient très important au niveau du défaut de claquage ; s'il s'accompagne d'une formation d'oxyde par électrolyse, la continuité de la couche isolante est rapidement restaurée. Ceci sous-entend que la polarité de la tension

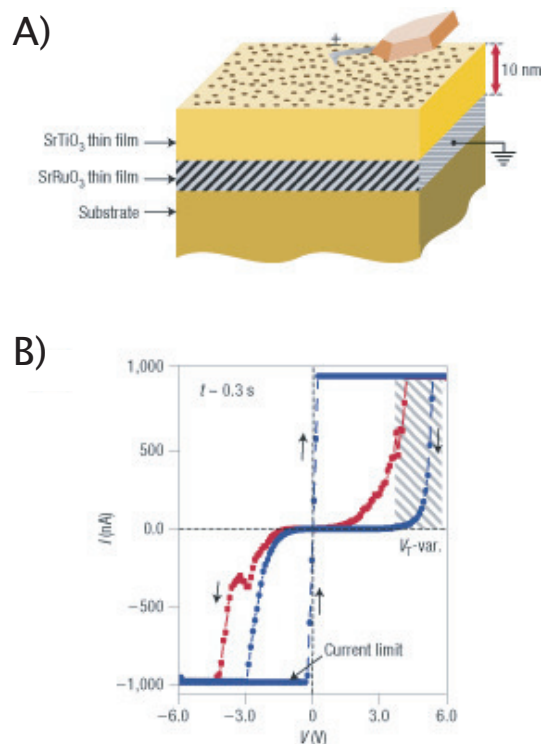


FIGURE 1.12 – A) Basculement de résistance d'un défaut par pointe $C - AFM$ sur une couche mince isolant de SrTiO_3 (50 nm) épitaxiée. Chaque dislocation donne lieu à une zone de conduction dans l'isolant. B) Cycles d'hystérèse obtenus sur une dislocation (ou un amas de dislocations) unique, d'après [85].

appliquée soit la bonne.

Un exemple très simple consiste à plonger une électrode d'aluminium dans un bain d'acide (acide borique par exemple) : utilisée comme anode, cette électrode se recouvre d'alumine isolante. L'électrolyse cesse quand la couche d'alumine est suffisamment continue et épaisse pour isoler entièrement l'électrode. Le système se comporte alors comme un condensateur. Il serait intéressant d'établir une analogie avec les systèmes à effet de switch, même si, à ma connaissance, aucune publication ne se penche sur la question.

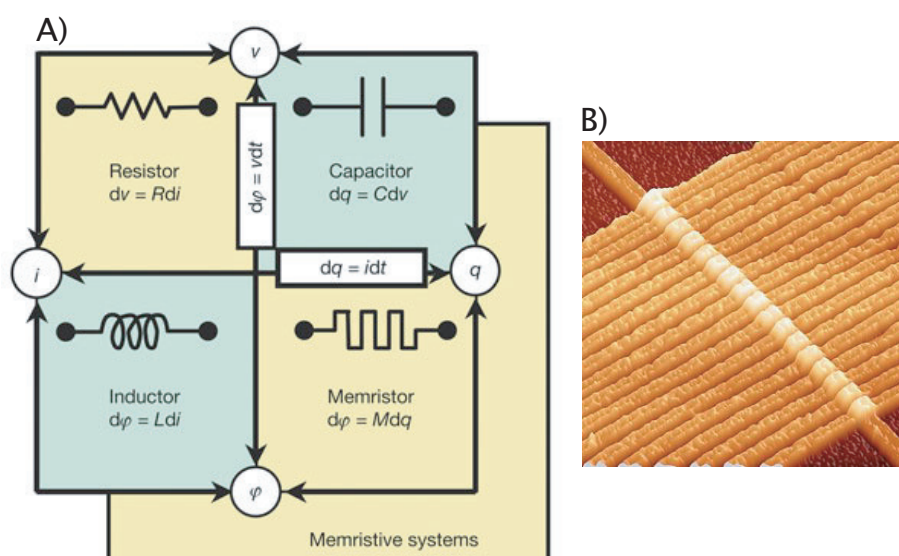


FIGURE 1.13 – Image AFM de 17 memristors $Pt/TiO_{2-x}/TiO_2(50\text{ nm})/Pt$ utilisant la technique de lithographie "nano-impression". Lorsqu'une tension est appliquée à travers les deux électrodes de platine, la résistance électrique de l'oxyde TiO_2 est modifiée, ce qui peut servir pour stocker de l'information. D'après R. Stanley Williams [83], directeur du laboratoire Information and Quantum Systems Lab d'HP.

1.4 Un modèle général, le "**MEMRISTOR**"

1.4.1 Qu'est ce qu'un memristor ?

Le memristor (ou *memristance*) est un composant électronique passif à deux terminaux (figure 1.13 (B)). Il a été prédit et décrit en 1971 par *L. O. Chua et al.* [16]. Il se présente comme le quatrième composant passif élémentaire, aux côtés de la résistance, du condensateur et de la bobine (figure 1.13 (A)) [87].

Un memristor permet de stocker d'avantage d'informations [83]. A l'inverse d'une résistance classique qui donne une valeur stable de la résistance, un memristor peut avoir deux valeurs de résistance interprétables comme "1" et "0". Ainsi, l'information peut être enregistrée et réécrite par l'application d'un courant de contrôle. Dans un certain sens, un memristor est une résistance variable qui, par la valeur de sa résistance, reflète sa propre histoire [83].

1.4.2 Le modèle générale du memristor

Un modèle relativement général a été avancé récemment par *Strukov et al.* pour rendre compte de ces effets de switch par électro-migration [83] : l'avantage de ce modèle consiste en une mise en équation de forme générale de la résistance en fonction de l'histoire électrique de la jonction. Il n'est pas nécessaire de connaître le type de défauts à l'origine du switch. *Strukov et al.* présument que la résistance varie sous l'effet d'un courant électrique ce qui se traduit par un terme du type :

$$\frac{\partial R(t)}{\partial t} = \alpha_i \cdot i(t) \quad (1.4)$$

Le modèle développé à partir de l'équation 1.4 peut par exemple correspondre à un effet d'électro-migration dû au vent électronique $i(t)$. On peut cependant l'adapter au cas où la migration est liée au potentiel électrique $u(t)$. Dans ce cas, l'équation devient :

$$\frac{\partial R(t)}{\partial t} = \alpha_u \cdot u(t) \quad (1.5)$$

Dans les deux cas, ce terme implique une ouverture d'hystérèse dans les cycles $I(V)$. Cet effet d'électro-migration peut par exemple se comprendre dans le cas de deux semiconducteurs accolés, l'un étant dopé, l'autre non dopé (figure 1.14 (A)). Le courant, pour une polarité donnée, tend à faire migrer le dopant de la zone dopée vers la zone non dopée (figure 1.14 (B)). Ceci se traduit par une diminution de la résistance série du système (figure 1.14 (D)). Une polarité opposée inverse cet effet (figure 1.14 (B')). Quelque soit le mécanisme microscopique impliqué, (défauts filamentaires, inclusions métalliques, barrière *Scottky* variable, ...) ce modèle permet de mettre en équation différentielle simple un comportement de résistance dépendant de l'histoire électrique de l'échantillon, susceptible de décrire un effet hystérétique $I(V)$. Cet effet est continu en fonction du courant appliqué, et fait donc apparaître des ouvertures de cycle a priori continues, sans seuil. Cependant, comme l'a montré *Strukov*, si l'on prend en compte des effets de taille finie (la zone non dopée n'est pas infinie par exemple), on peut faire apparaître des sauts brutaux de résistance, pour certaines valeurs seuils. Insistons sur le fait que la connaissance précise des défauts n'est pas requise : il est seulement nécessaire que certains défauts présents dans le système soient modifiés par le passage du courant ou par un potentiel électrique. Ces défauts obéissent à l'équation 1.4 ou 1.5 tandis que l'on suppose le reste de l'isolant inchangé et de résistance constante. Dans un tel modèle, les courbes $I(V)$ deviennent des courbes de Lissajou dont l'ouverture

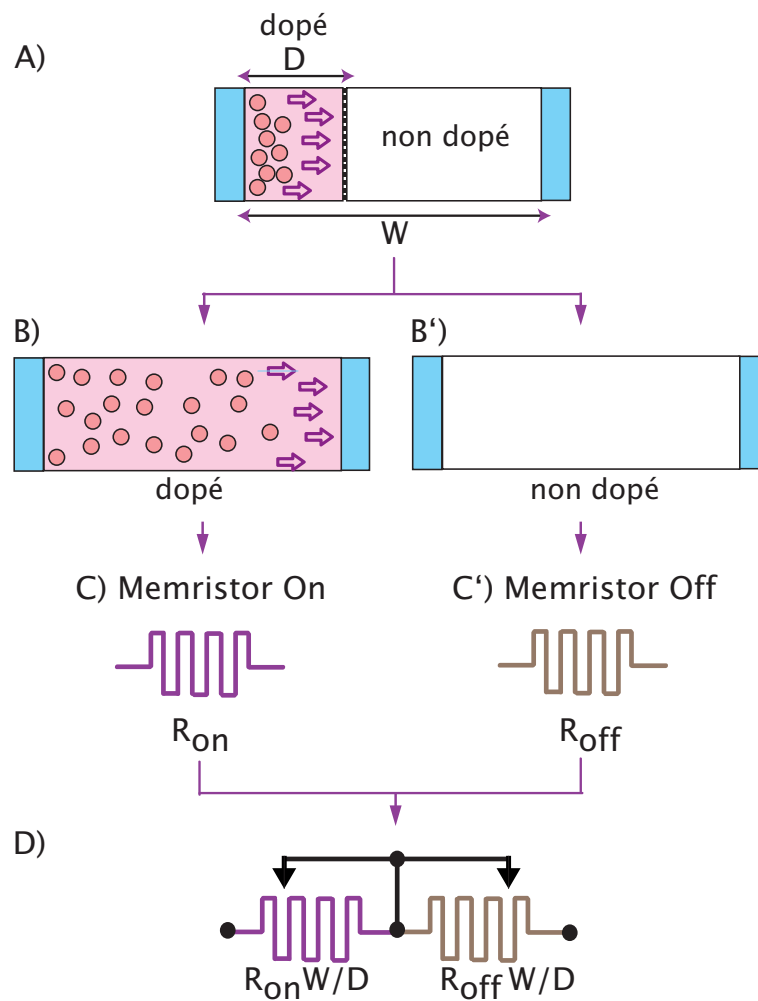


FIGURE 1.14 – Diagramme du circuit memristor simplifié. A) Dessin de deux semiconducteurs accolés, l'un est dopé (en violet), l'autre non (en blanc). B) et C) Le memristor est en état ON après application d'une tension donnée. B') et C') Le memristor switch en état OFF après application d'une tension opposée. D) La résistance en série équivalent au circuit memristor.

est proportionnelle au coefficient α . En effet, supposons que l'on prenne le cas de l'équation 1.5 et que l'on applique une tension cosinusoidale à la jonction :

$$U(\omega, t) = U_0 \cdot \cos(\omega, t) \quad (1.6)$$

Alors, la résistance varie en quadrature de phase par rapport à la tension :

$$R(\omega, t) = R_0 + \frac{U_0 \cdot \alpha}{\omega} \sin(\omega \cdot t) \quad (1.7)$$

R_0 est la résistance de la jonction hors points chauds, c'est à dire insensible à l'effet de la tension ou du courant. Plus α ou U_0 (la tension maximale subie par la jonction) sont grands, plus le cycle est ouvert (figure 1.15). A contrario, une fréquence élevée referme le cycle : l'électromigration n'a pas le temps de modifier la structure des défauts à haute fréquence. Cet effet de la fréquence peut être envisagé comme un critère pour discriminer ce type d'effets d'électro-migration.

Précisons que ce modèle ne décrit a priori pas les systèmes présentant un switch par effet thermique. Qu'en est-il des systèmes de switch par effet de charge ? Il ne s'agit plus pour ceux-ci de modifier la structure cristalline de certains défauts. En ce sens, il ne s'agit pas d'électro-migration. Cependant, si une accumulation de charges a lieu dans l'isolant et modifie ses propriétés électroniques, il est possible de ramener le problème à une équation du type 1.4. Il sera donc difficile de distinguer un effet d'électro-migration par "vent" électronique d'un effet de charge au sein de l'isolant. Par contre le comportement devrait différer entre un effet de charge et un effet d'électro-migration lié au potentiel électrique donné par l'équation 1.5.

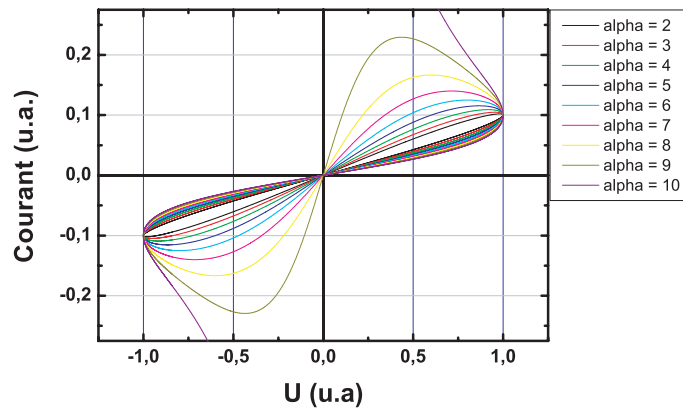


FIGURE 1.15 – Les caractéristiques $I(V)$ obtenues d'après l'équation 1.4. Une tension $U(\omega, t) = U_0 \cdot \cos(\omega \cdot t)$ avec $U_0 = 1$ $\omega = 1$ est appliquée à une jonction de résistance nominale R_0 . La résistance s'écrit $R(\omega, t) = R_0 + (U_0 \cdot \alpha / \omega) \sin(\omega \cdot t)$ avec une valeur de $R_0 = 10$ u.a.. Différentes valeurs de α sont envisagées en unités arbitraires.

1.4.3 Quelques applications à long terme

Les applications du memristor sont encore lointaines mais pourraient apporter des améliorations substantielles dans de nombreux domaines. Les memristors semiconducteurs précédemment décrits peuvent être combinés pour former des transistors, permettant d'envisager de nouveaux composants électroactifs de multi-niveaux. Ils peuvent également être assemblés en mémoire de masse, qui permettraient une plus grande densité de données que les disques durs. Des ordinateurs utilisant ce type de composants au lieu des bonnes vieilles DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) qui ont l'inconvénient de ne pas stocker les données lorsqu'elles ne sont plus sous tension. De tels ordinateurs n'auraient pas besoin d'être rebootés, l'utilisateur retrouverait ses fichiers et ses applications dans l'état où il les avait laissés. De plus, ces nouveaux memristors permettraient d'écourter fortement le temps de démarrage d'un ordinateur. Comme l'allumage d'une radio, l'ordinateur serait allumé quasiment instantanément et dans l'état exact de la dernière utilisation.

Les Memristor pourraient être utilisés pour développer des mémoires de masse beaucoup plus rapides que les mémoires *Flash* (par exemple une clé USB). Ils pourraient aussi être utilisés pour développer des réseaux neuronaux, des systèmes de reconnaissance de formes ou de la parole beaucoup plus performants que les systèmes actuels (parce que le memristor n'est pas confiné à deux états *ON* ou *OFF* ("1" ou "0") mais peut prendre une multitude d'états [7]). Certains systèmes peuvent être plus résistants aux rayonnements par rapport aux transistors qui sont eux de plus en plus sensibles aux rayonnements lorsqu'ils sont miniaturisés.

Il faut cependant rester prudent. Le modèle de type memristor n'est qu'une paramétrisation analytique. Son applicabilité aux systèmes à basculement de résistance reste à démontrer, et est très improbable, vu la diversité des origines possibles de l'effet de switch.

Chapitre 2

Jonctions tunnel magnétiques épitaxiées

Une jonction tunnel magnétique (*JTM*) est constituée d'une mince barrière isolante entre deux électrodes ferromagnétiques (tels que le cobalt ou le fer) de champs coercitifs différents. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière. Pour qu'un courant tunnel soit possible l'épaisseur de cette barrière ne doit pas excéder environ 3 nanomètres.

L'effet tunnel est défini comme le passage d'un électron à travers une barrière de potentiel de hauteur supérieure à l'énergie de la particule incidente, ayant une probabilité de traverser la barrière non nulle vu le caractère ondulatoire de la particule. Si une tension est appliquée entre les deux électrodes métalliques, un courant net d'électrons s'établit. Cette transmission, dépendante du spin, est directement liée à l'orientation relative de l'aimantation des deux couches ferromagnétiques. En effet, la densité d'états électroniques est liée à l'existence d'un champ moléculaire entraînant une asymétrie de la structure de bandes : les populations des électrons de spin "up" et "down" dans les ferromagnétiques ne sont pas égales. Ainsi, les électrons polarisés en spin, traversent la barrière de potentiel et atteignent la deuxième électrode. Si celle-ci se trouve dans la même configuration magnétique que la première électrode, la probabilité de passage par effet tunnel est élevée. Par conséquent, la conductance électrique est modifiée, en fonction de la configuration magnétique du système métal/isolant/métal (*MIM*). Ce phénomène est appelé magnétorésistance tunnel (*TMR*) (figure 2.1).

Cette partie a pour objectif la compréhension des différents mécanismes que sont : le transport tunnel, la conductance et leur association avec le magnétisme des électrodes de fer au sein d'une *JTM*. Dans un second temps, nous allons aborder la tricouche *Fe/MgO/Fe* totalement épitaxiée afin de présenter le système standard

utilisé dans notre étude de switching. Finalement, nous aborderons les mécanismes de transport tunnel en nous basant sur les travaux développés par *W. H Butler* [12].

2.1 Transport tunnel polarisé en spin

2.1.1 Origine de la magnéto-résistance tunnel

La figure 2.1 illustre les différents mécanismes du transport tunnel dans une jonction tunnel magnétique. Sous l'application d'une tension électrique V entre les deux électrode ferromagnétiques MF_1 (électrode émettrice) et MF_2 (électrode collectrice), un décalage d'énergie eV des bandes électroniques de l'électrode positive prend place. Les électrons de l'électrode (MF_1) dont l'énergie est comprise entre E_f et $E_f - eV$ traverseront alors par effet tunnel la barrière et occuperont les états disponibles dans l'électrode (MF_2) qui correspondent à des énergies entre E_f et $E_f + eV$. Insistons sur le fait que nous supposons le spin des électrons est conservé par effet tunnel.

En configuration magnétique parallèle (P) : les deux électrodes ferromagnétiques MF_1 et MF_2 présentent des densités d'états de spin "up" $n_1^\uparrow(E)$ et $n_2^\uparrow(E)$ majoritaires, et des densités d'états de spin "down" minoritaires. Dans l'hypothèse la plus simple de l'effet tunnel, la conductance est proportionnelle au nombre d'états initiaux et au nombre d'états finaux. Ainsi, la conductance totale G_P de la *JTM* dans la configuration magnétique parallèle est définie par :

$$G_P = G_{maj} \rightarrow G_{maj} + G_{min} \rightarrow G_{min} \quad (2.1)$$

De la même manière, en configuration magnétique antiparallèle (AP) : les densités d'états $n_1^\uparrow(E)$ et $n_2^\downarrow(E)$ sont majoritaires, et les densités d'états $n_1^\downarrow(E)$ et $n_2^\uparrow(E)$ sont minoritaires. Par conséquent, la conductance totale G_{AP} de la *JTM* dans cette configuration s'écrit :

$$G_{AP} = G_{maj} \rightarrow G_{min} + G_{min} \rightarrow G_{maj} \quad (2.2)$$

La magnéto-résistance tunnel *TMR* peut être définie alors comme la variation relative de la résistance du système entre ses deux valeurs R_P et R_{AP} , soit :

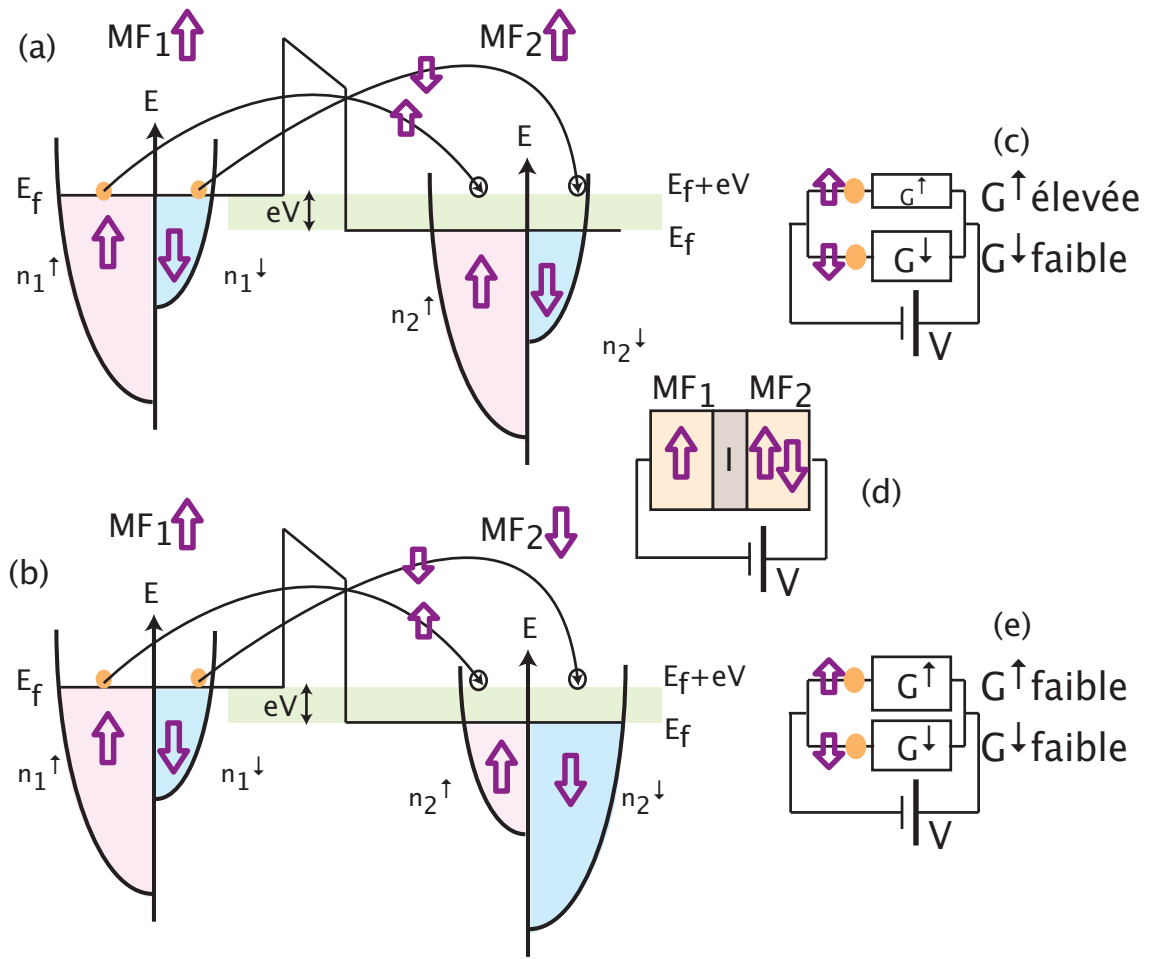


FIGURE 2.1 – Représentation schématique du mécanisme de transport à deux canaux ((a) et (b)). $n_1^\uparrow(E)$, $n_2^\uparrow(E)$, $n_1^\downarrow(E)$ et $n_2^\downarrow(E)$ représentent les densités d'états (couleurs bleus et roses). Les deux canaux de spin "up" et "down" sont supposés indépendants. La conductance totale de la JTM est équivalente à l'association en parallèle des conductances $G_{n_1^\uparrow \rightarrow n_2^\uparrow}$ et $G_{n_1^\downarrow \rightarrow n_2^\downarrow}$ ((c) et (e)).

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}}, \quad G_{P,AP} = \frac{1}{R_{P,AP}} \quad (2.3)$$

2.1.2 Modèle de Jullière

Pour expliquer les premiers résultats magnétorésistifs obtenus sur des systèmes $Fe/Ge/Co$ [39], *Jullière* a considéré que la conductance tunnel se fait selon deux canaux de spin "up" et "down" supposés indépendants et que le spin des électrons est conservé par effet tunnel. En se basant sur la définition de la polarisation d'un système ferromagnétique :

$$P = \frac{n^\uparrow(E_F) - n^\downarrow(E_F)}{n^\uparrow(E_F) + n^\downarrow(E_F)} \quad (2.4)$$

Jullière a pu définir la TMR en fonction des polarisations des électrodes ferromagnétiques :

$$TMR = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad \text{avec} \quad G_{P,AP} = \frac{1}{R_{P,AP}} \quad (2.5)$$

Il conclut alors, que la TMR dépend seulement des densités d'états, mais pas de la barrière tunnel.

2.1.3 Principe de fonctionnement d'une JTM

Nous supposons ici que la JTM est une jonction idéale : les axes de facile aimantation des couches MF_1 et MF_2 sont identiques et les renversement d'aimantation sont abrupts.

Pour des valeurs de champs magnétiques élevées, la tricouche est en configuration parallèle et la résistance associée est faible (figure 2.2 (a)(I)). Si on diminue le champ magnétique appliqué jusqu'au champ coercitif $-Hc_1$ de la couche ferromagnétique MF_1 , cette couche se renverse en configuration antiparallèle et la résistance de la JTM augmente fortement (figure 2.2 (a)(II)). Cette configuration est maintenue jusqu'au champ coercitif $-Hc_2$ de la couche ferromagnétique dure MF_2 . La JTM revient alors en configuration parallèle (figure 2.2 (a)(III)) et la résistance de la JTM redevient alors faible. Finalement, lorsque le cycle du champ magnétique appliqué est inversé, on obtient un cycle retour similaire (figure 2.2 (a)(IV) \rightarrow (a)(I)).

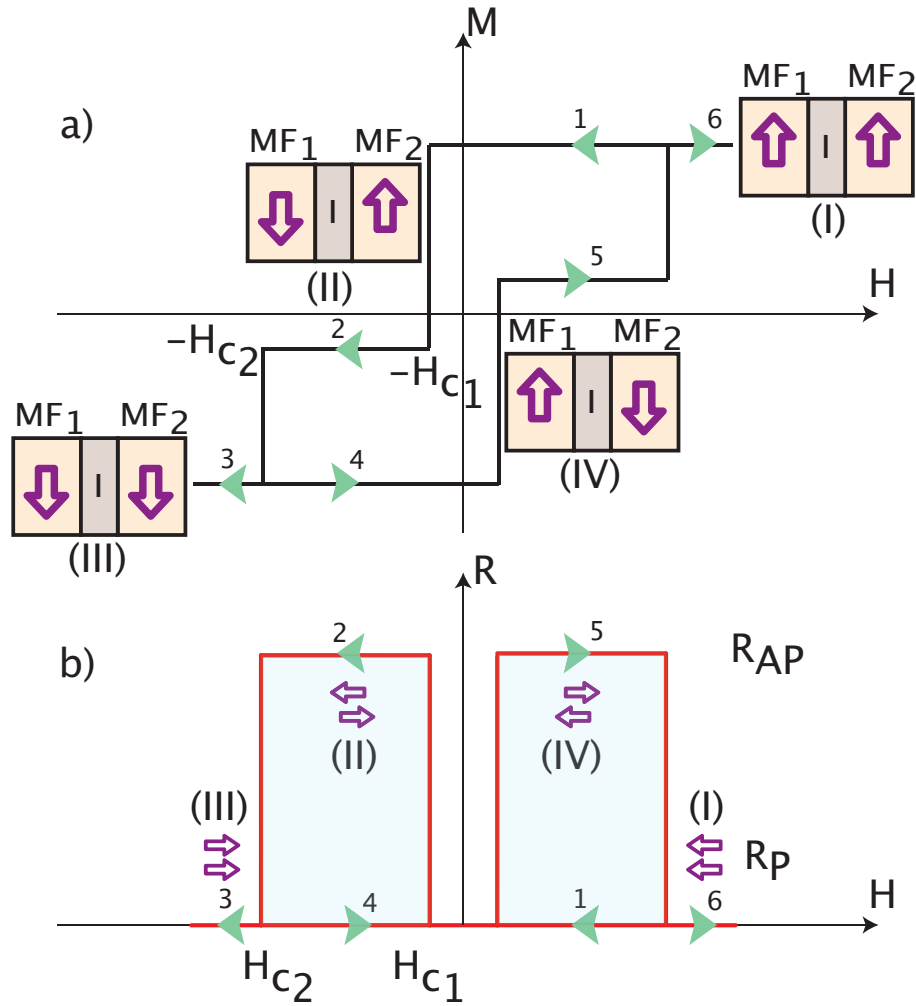


FIGURE 2.2 – Fonctionnement d'une jonction tunnel idéale. a) Cycle d'aimantation $M(H)$ d'une jonction tunnel magnétique $MF_1/I/MF_2$. Les configurations magnétiques possibles sont représentées sur la figure de (1) à (4). H_{C1} et H_{C2} représentent les champs coercitifs des électrodes MF_1 et MF_2 respectivement ($|H_{C1}| < |H_{C2}|$). b) Cycle $R(H)$.

2.2 Système épitaxié Fe/MgO/Fe

Le MgO est un cristal ionique ayant une structure cubique de type $NaCl$. Le paramètre de maille vaut $a_{MgO} = 0.421 \text{ nm}$. Le réseau (001) de surface est représenté sur la figure 2.3. Les études expérimentales menées par *R. C. Whited et al.* révèlent un gap du MgO à $7,8 \text{ eV}$ [100].

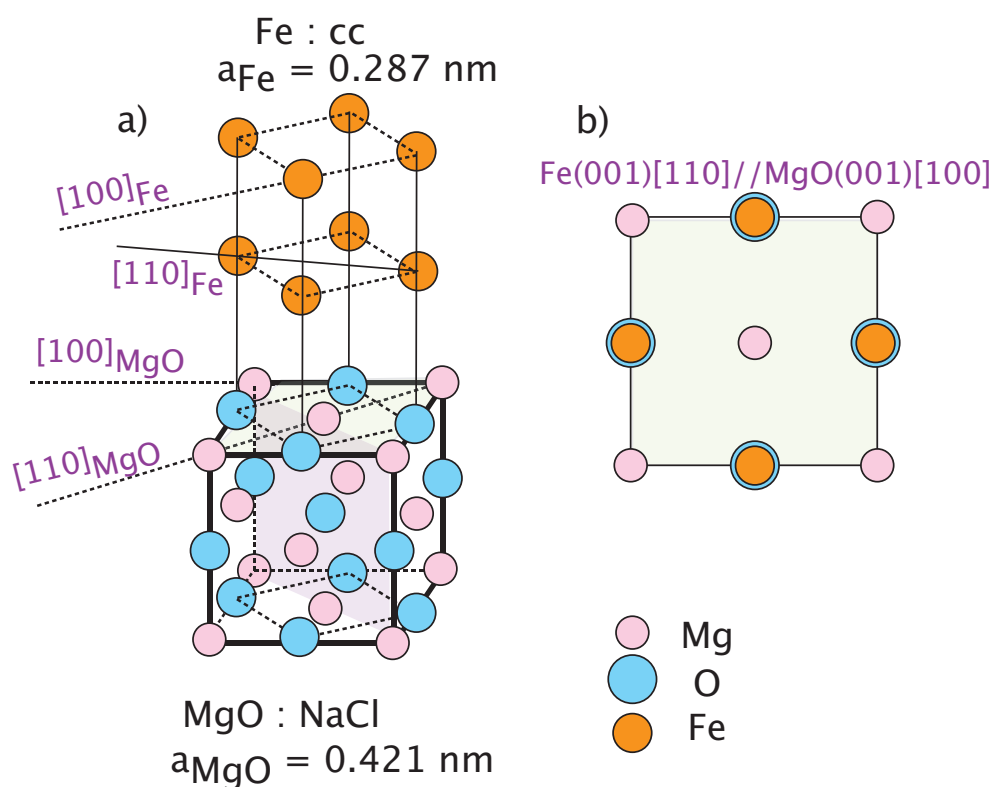


FIGURE 2.3 – a) Relation d'épitaxie de l'empilement $Fe(001)[110] // MgO(001)[100]$. b) Projection sur le plan (001) du MgO.

Le Fe adopte une structure cubique centrée (bcc) avec un paramètre de maille $a_{Fe} = 0.287 \text{ nm}$ (figure 2.3). Par ailleurs, la structure cristallographique du fer possède une anisotropie magnétique d'ordre 4. Les axes faciles sont selon $[100]$. Par la suite, le champs magnétique extérieur appliqué à nos jonctions tunnel sera selon cet axe, dans le plan de la couche.

Les $JTM Fe/MgO/Fe$ sont très étudiées car elles présentent de forte valeurs de magnétorésistance. Ceci est dû entre autre au fait qu'elles sont épitaxiées, c'est à dire monocristallines : le réseau du MgO se raccordant à celui du Fe avec une rotation de 45° : le Fe s'épitaxie sur le MgO suivant la relation $Fe(001)[110] // MgO(001)[100]$. Les deux axes $[100]_{Fe}$ de Fe et $[100]_{MgO}$ de MgO forment un angle de 45° : sur la figure 2.3 (a) les axes $[110]_{Fe}$ et $[100]_{MgO}$ sont parallèles . Ceci entraîne un désaccord paramétrique faible. Signalons aussi, que des études de minimisation d'énergie ainsi que les travaux expérimentaux montrent

que les atomes de Fe se superposent aux atomes d'O. La distance atomique entre le fer et l'oxygène est comprise entre $0,2\text{ nm}$ [45] et $0,23\text{ nm}$ [53]. Ceci assure une très bonne qualité cristalline du système $Fe/MgO/Fe$ suivant l'axe de croissance (001). Cela en fait un système idéal pour la réalisation de jonction tunnel monocristallines.

2.3 Effets des symétries

2.3.1 Structure de bande

Les propriétés de transport des *JTM* monocristallines épitaxiés reposent sur la conservation de la symétrie des électrons durant le processus tunnel. En effet, le transport tunnel est cohérent dans une structure monocristalline, ce qui implique la conservation de la symétrie de la fonction de *Bloch* des électrons. Il faut alors considérer les différentes bandes des électrons avec leurs symétries correspondantes. La figure 2.4 (b) illustre la structure de bandes du *Fe* : on s'intéresse ici principalement au transport s'effectuant dans la direction [001], c'est-à-dire perpendiculaire aux plan (001) de la maille cubique. Cette direction correspond à la ligne de haute symétrie Γ -H, appelée Δ . Au niveau de *Fermi*, on trouve les états de *Bloch* Δ_1 , Δ_2' et Δ_5 pour le spin majoritaire alors que pour la bande minoritaire, seul les états Δ_2 , Δ_2' et Δ_5 sont présents, mais pas d'états Δ_1 .

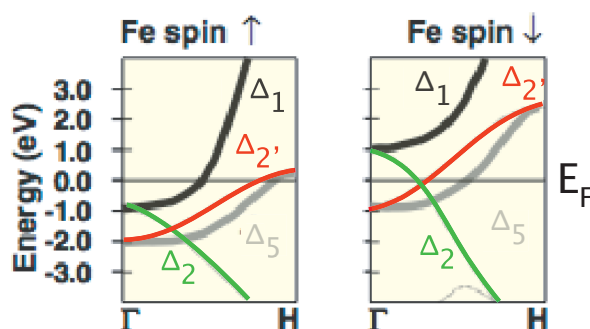


FIGURE 2.4 – Structure de bandes des électrons du fer dans la direction de propagation [001]. D'après [108].

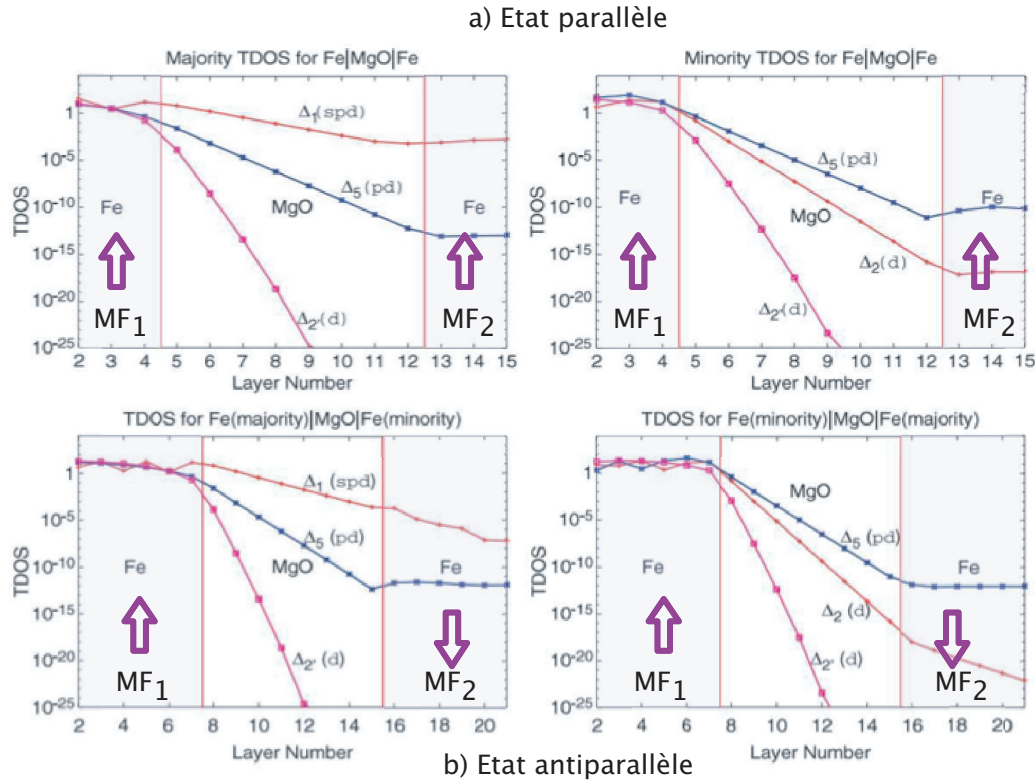


FIGURE 2.5 – Tunneling Density Of States (*TDOS*) pour un système *Fe/MgO/Fe* en configuration parallèle (a) et antiparallèle (b). D'après [12]

2.3.2 Probabilité de transmission

La figure 2.5 illustre l'évolution de la *TDOS* (*Tunneling Density Of States*) suivant l'axe de propagation [001] en fonction de nombre de couches de l'empilement *Fe/MgO/Fe*. La *TDOS* nous permet de définir la probabilité de transmission d'un même état électronique à travers la tricouche. Ces calculs montrent que les états de symétrie Δ_1 ont un taux de décroissance plus faibles que les autres, suivis dans l'ordre par Δ_5 , Δ_2 et Δ_2' [12] :

Configuration parallèle : le niveau de *Fermi* est peuplé par des électrons "up" majoritaire Δ_1 , Δ_2' et Δ_5 et des électrons "down" minoritaire Δ_2 , Δ_2' et Δ_5 (figure 2.5 (a)). Dans cette configuration, les états Δ_1 dans le fer conservent leur symétrie au passage de l'interface *Fe/MgO* et s'atténuent donc comme des états Δ_1 dans le *MgO*. De même pour les états Δ_5 . Par contre, les l'états Δ_2' et Δ_2 s'atténuent dans la barrière comme des états Δ_2 et Δ_2' respectivement. Donc, ce sont les états

de symétrie Δ_1 qui dominant le transport tunnel.

Configuration antiparallèle : dans le cas antiparallèle, l'électrode MF_1 possède des électrons "up" majoritaires Δ_1 , $\Delta_{2'}$ et Δ_5 au niveau de *Fermi*, par contre, l'électrode MF_2 possède des électrons "up" minoritaires Δ_2 , $\Delta_{2'}$ et Δ_5 . On s'aperçoit alors que la bande de spin minoritaire ne possède pas d'état Δ_1 . Cela se traduit par une décroissance des Δ_1 au niveau de l'électrode MF_2 (figure 2.5 (b)). La transport tunnel est donc assuré par les deux canaux $\Delta_{2'}$ et Δ_5 .

2.4 Conclusion

Dans les *JTM* monocristallines, les calculs montrent l'apparition d'un transport multicanal lié aux différents états de *Bloch* des électrodes ferromagnétiques. Chaque canal est associé à un spin et une symétrie. En se plaçant dans un modèle de transport cohérent, on suppose que ces deux grandeurs durant le processus tunnel restent conservées. Un état injecté ne pourra être transmis à travers la barrière que s'il existe un état de même spin et symétrie dans la deuxième électrode.

On voit donc que le contrôle de l'aimantation mutuelle des deux électrodes permet la sélection des types de symétrie des états, assurant ainsi le transport électronique. Cet effet amplifie l'effet *TMR*, ce qui rend les jonction tunnels magnétiques à base de *MgO* de premier choix pour les dispositifs de spintronique par effet tunnel.

Deuxième partie

Réalisation expérimentale

Chapitre 3

Synthèse de l'échantillon

Nous abordons maintenant l'étape de structuration des jonctions tunnel par lithographie optique. Cette technique développée à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg par *Hicham MAJJAD*, *David HALLEY* et moi même nous a permis de réaliser des jonctions tunnel magnétiques de dimensions comprises entre $30\ \mu\text{m}$ et $4\ \mu\text{m}$. Je décrirai schématiquement dans cette partie les différentes étapes du processus. Puis, je présenterai les difficultés rencontrées au cours de la thèse ainsi que les solutions proposées afin d'obtenir du transport tunnel à travers les systèmes $Fe/MgO/Fe$

3.1 Technique de structuration

Les jonctions tunnel magnétiques que l'on se propose de réaliser présentent des dimensions de quelques micromètres de diamètre et quelques nanomètres d'épaisseur. Pour cela, on a besoin d'une technique de transfert de motif telle que la lithographie optique.

3.1.1 Lithographie optique

La technique de lithographie souvent utilisée actuellement en microélectronique est la lithographie optique, adaptée pour un transfert de motifs étendus, et dont les dimensions limites sont de l'ordre du micromètre. Le principe de cette technique est schématisé sur la figure 3.1 montrant les deux processus possibles. Un film de la résine AZ-5214E est déposé par centrifugation "*spin-coating*" en surface de l'échantillon préalablement nettoyé (figure 3.1(b)), et comme toute autre résine optique, elle est composée essentiellement d'un polymère, d'un solvant, d'un agent photosensible et de divers additifs (promoteur d'adhésion, colorant, ...). L'épaisseur du film obtenu dépend, pour une même résine, du solvant dans lequel elle est

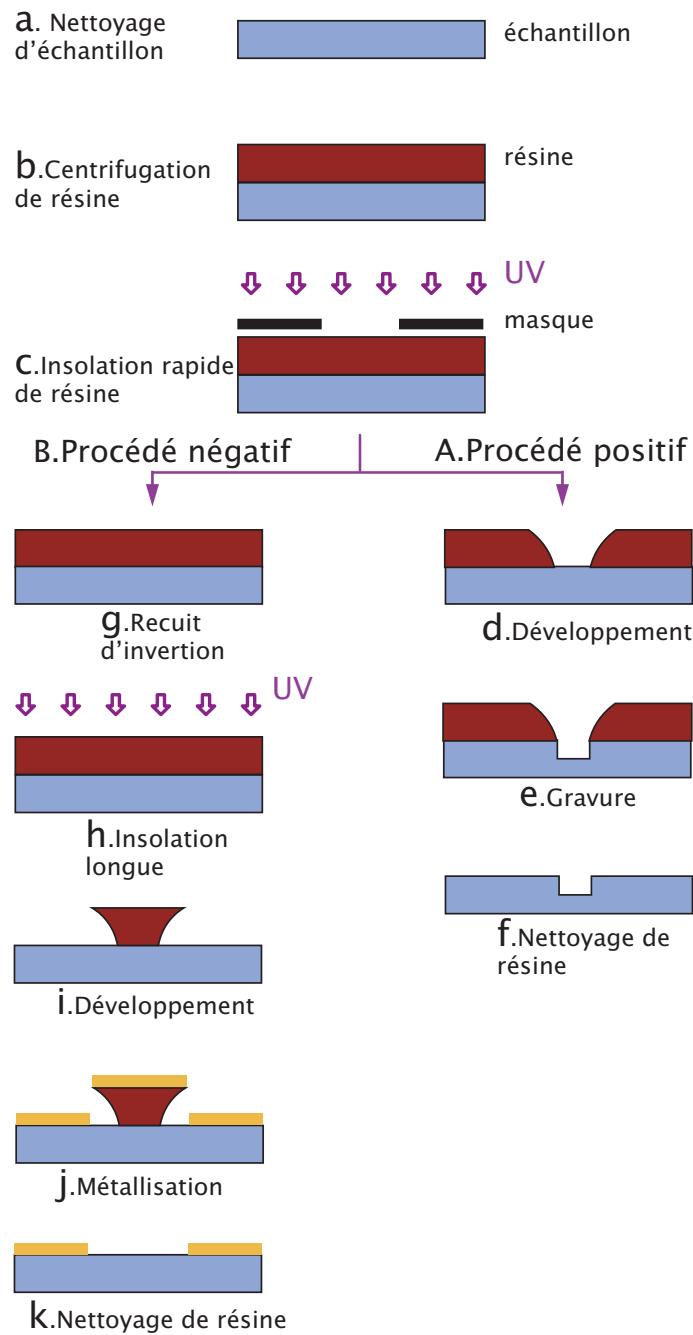


FIGURE 3.1 – Procédés de lithographie optique positif (A) et négatif (B). a) Nettoyage de l'échantillon (acétone + éthanol). b) Centrifugation de la résine. c) Insolation rapide de la résine. d) Développement de la résine positive. e) Gravure ionique. f) Nettoyage de la résine dans un bain d'acétone. g) Recuit d'inversion. h) Insolation longue de la résine. i) Développement de la résine négative. j) Métallisation. k) Nettoyage de la résine dans un bain d'acétone.

dissoute, de la concentration et de la vitesse de centrifugation. On vient ensuite recuire la résine pour évaporer le solvant et transformer la résine liquide en un film solide, puis on expose la résine à un flux de photons à travers un masque optique (figure 3.7) pendant quelques secondes (figure 3.1(c)). Le film de résine est donc exposé de manière sélective. Enfin, il existe deux catégories de résine : les résines à tonalité positive (figure 3.1(A)) et les résines à tonalité négative (figure 3.1(B)).

Pour les résines à tonalité positive l'agent photosensible de la résine non protégée par le masque optique est exposée aux UV. Ensuite on révèle les zones dégradées par l'insolation en plongeant l'échantillon dans un révélateur (développeur MIF-726) qui va sélectivement dissoudre la résine en fonction de son degré d'insolation (figure 3.1(d)). Dans ce cas, on préserve les zones de la résine protégées par le masque optique qui n'ont pas été exposées aux UV. Ce procédé de lithographie conduit à un transfert de motifs inscrits dans la couche de résine vers le matériau qui nous intéresse. Cette étape de transfert, tout aussi cruciale que l'étape de lithographie, doit respecter du mieux possible la taille et la forme des motifs dessinés dans la résine. L'étape (e) de la figure 3.1 montre schématiquement un exemple de technique de transfert par gravure ionique dans la multicouche magnétique.

Pour les résines à tonalité négative l'étape d'exposition de l'agent photosensible de la résine non protégée par le masque est suivie par un recuit d'inversion (figure 3.1(g)), qui consiste à réticuler les chaînes de polymère des zones déjà exposées aux UV pour devenir finalement insensible vis à vis du révélateur. On vient ensuite insoler toute la surface de l'échantillon, sans masque, pour une longue durée dans l'objectif de modifier totalement les zones initialement protégées par le masque (figure 3.1(h)). Enfin, on révèle la résine dans le développeur qui va dissoudre cette fois-ci les zones de la résine qui correspondent aux motifs du masque (figure 3.1(i)).

3.1.2 Photorésines utilisées : Shipley S-1805 et AZ-5214E

Notre procédé de structuration des jonctions tunnel magnétiques développé à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg nécessite quatre étapes de lithographie optique : définition des piliers, définition des électrodes inférieures, l'ouverture dans l'isolant d'oxyde de silicium (SiO_2) et la définition des électrodes supérieures. Nous reviendrons plus tard exposer les problèmes rencontrés et les solutions proposées pour chaque étape.

Shipley S-1805 : la résine utilisée pour les deux premières étapes soustractives est une résine de tonalité positive Shipley S-1805. Elle est peu visqueuse et permet

d'obtenir des épaisseurs inférieures à 500 nm , qui favorisent une meilleure résolution des motifs (voire la figure 3.2). L'objectif d'utiliser des épaisseurs de résine faibles est la réalisation des jonctions tunnel magnétiques d'un diamètre inférieur à $8\text{ }\mu\text{m}$. Avant l'étalement de la résine, l'échantillon est nettoyé aux solvants (acétone $\sim 10\text{ min}$ + éthanol $\sim 10\text{ min}$) pour éliminer toute trace de poussière, graisse... , puis séché avec un flux d'azote (on peut aussi utiliser la plaque chauffante comme méthode de séchage pour éliminer toutes les traces d'humidité sur l'échantillon qui peuvent décoller la couche de la résine). On vient par la suite étaler la résine par centrifugation à une vitesse de 4000 trs/min pendant 30 secondes. Puis le substrat est porté à une température de $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant deux minutes afin d'évaporer toutes les molécules du solvant. L'alignement du masque et l'insolation de la résine (lumière UV avec une longueur d'onde $\lambda \sim 365\text{ nm}$) se fait manuellement en utilisant un aligneur de masque MJB4 (SUSS MICROTEC), en mode "hard-contact", dans le but d'avoir une image projetée la plus conforme à celle du masque. La durée de l'insolation est de 2 secondes. On vient finalement plonger l'échantillon dans le révélateur approprié à la résine Shipley S-1805 (MF-919) durant 40 secondes pour dissoudre totalement les zones insolées, et on rince tout de suite à l'eau désionisée.

AZ-5214E : pour les deux dernières étapes additives de lithographie, on fait appel à la résine AZ-5214E, dont le procédé général d'utilisation "en mode négatif" est déjà expliqué au paragraphe §3.1.1. La résine est étalée par centrifugation à 4000 trs/min pendant 30 secondes donnant une épaisseur d'environ $1,4\text{ }\mu\text{m}$. La plaque est chauffée à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 minute pour évaporer les solvants, puis insolée au travers le masque pendant 3,6 secondes. Elle est ensuite chauffée à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 minute et demie pour provoquer l'inversion, puis insolée sans le masque pendant 25 secondes. Les zones non insolées en présence du masque sont dissoutes à l'aide du révélateur MIF-726 pendant 45 secondes.

3.2 Techniques de transfert

Après avoir dessiné les motifs en lithographie optique, il faut les transférer soit en gravant la matière non protégée par la résine en utilisant la technique de gravure ionique, qui est une méthode soustractive. Soit transférer les motifs par un dépôt de matière en utilisant la technique de lift-off, qui est cette fois-ci une méthode additive.

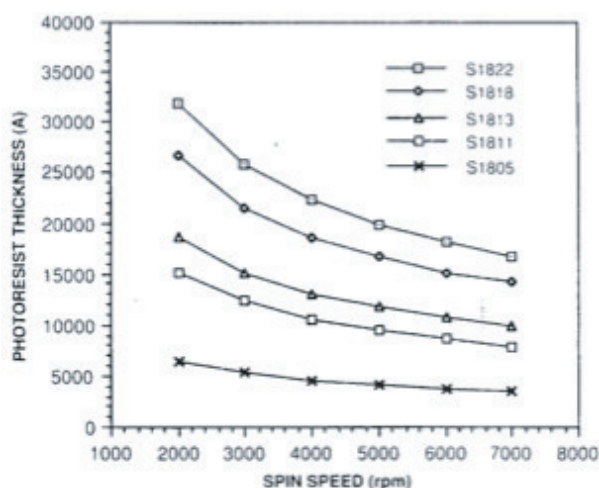


FIGURE 3.2 – Variation de l'épaisseur de la résine Shipley S-1805 (courbe \times) en fonction de la vitesse de centrifugation. (courbe provenant des données fournisseur).

3.2.1 Technique de transfert soustractive : la gravure ionique sèche

Dans les techniques de transfert baptisées soustractives, on cherche à exploiter les motifs inscrits dans la couche de résine pour graver la surface de l'échantillon uniquement dans les zones mises à nu après le développement. Il existe plusieurs méthodes pour graver une surface.

La gravure humide est réalisée chimiquement par immersion dans une solution de gravure liquide contenant des réactifs spécifiques au substrat mais inertes vis-à-vis de la couche de résine après insolation. Cette procédure est simple et rapide (il suffit de tremper l'échantillon dans la bonne solution le temps qu'il faut), mais son caractère isotrope représente un inconvénient majeur : le front de la gravure se développe dans toutes les directions sous les motifs ce qui provoque un élargissement très important du motifs après gravure.

Dans notre cas, on fait appel à la gravure ionique sèche, dont l'attaque de l'échantillon est réalisée par bombardement de la surface avec des ions énergétiques à l'intérieur d'une enceinte sous vide (figure 3.3). Il est connu depuis longtemps que sous l'effet des collisions entre les ions incidents et les atomes de la surface, un grand nombre d'atomes peuvent être arrachés au matériau. Ce phénomène d'érosion ionique est plus connu sous le terme anglais de *sputtering*. Le bâti que nous

utilisons est équipé d'un canon à ions d'Argon et un détecteur Auger. L'échantillon est maintenu sous vide primaire d'une pression 1.10^{-7} mbar , on introduit ensuite un gaz d'Argon pour atteindre une pression faible de $1,4.10^{-4} \text{ mbar}$. On augmente la puissance HF du canon à 50 Watts créant un plasma au niveau de la grille du canon par l'intermédiaire d'une antenne à micro-ondes (de fréquence voisine de $2,5 \text{ GHz}$). La grille d'accélération est maintenue à une tension de 200 V permettant ainsi d'accélérer les ions du plasma et de graver l'échantillon. L'avantage de cette méthode de gravure est qu'en raison de la directivité des ions vis-à-vis de la surface et leur grande énergie cinétique dirigée perpendiculairement à la surface, on obtient des flancs de gravure quasiment verticaux. Il faut signaler que cette méthode souffre de nombreux handicaps : on a observé des phénomènes de re-dépôt du matériau érodé sur les flancs de nos structures (voire plus loin le paragraphe §3.3.2). Ces effets parasites ont été réduits en inclinant l'échantillon de 40° par rapport à la direction des ions incidents et en mettant l'échantillon en rotation continue autour de sa normale de manière à uniformiser la gravure. La deuxième problématique observée concerne les effets d'accumulation de charges au niveau de la surface de l'échantillon. Elles peuvent ralentir les ions incidents et en modifier la trajectoire [31]. On dispose pour cela d'un filament conducteur parcouru par un fort courant continu ($I = 12 \text{ A}$) qui permet de neutraliser électrostatiquement le faisceau d'ions. On vient coller également de la laque d'argent sur le coin de l'échantillon de telle sorte que la surface de ce dernier soit connectée à la masse pour faciliter l'évacuation des charges.

Le contrôle de la gravure s'effectue par spectroscopie des électrons Auger (*Auger electron spectroscopy* (AES)) sous vide de 1.10^{-7} mbar qui permet d'identifier les éléments constituant les toutes premières couches atomiques de la surface d'échantillon : on se sert comme source, d'un canon à électron ERC qui contient un filament en tungstène qui sert de cathode portée à un potentiel de 1 à 50 keV par rapport à l'anode. Il est entouré d'une grille, la cathode de *Wehnelt* portée à une tension négative par rapport au filament. Le champ électrique focalise les électrons émis par le filament chauffé sur la surface d'échantillon. On utilise un faisceau d'électrons de $5 \mu\text{m}$ de diamètre dont l'objectif est de sonder la surface de l'échantillon au niveau des zones non couvertes par la résine. L'appareillage de détection doit remplir deux fonctions : la sélection en énergie ainsi que le comptage des électrons correspondant à cette énergie. La sélection énergétique est assurée en dérivant les électrons avec un champ électrique variable, afin de ne collecter que les électrons ayant l'énergie souhaitée. Le type d'analyseur utilisé est un CMA (*Cylindrical Mirror Analysor*). Cette technique est parfaitement compatible avec nos exigences nécessaires pour garder la surface des échantillons propre et sans modification structurale.

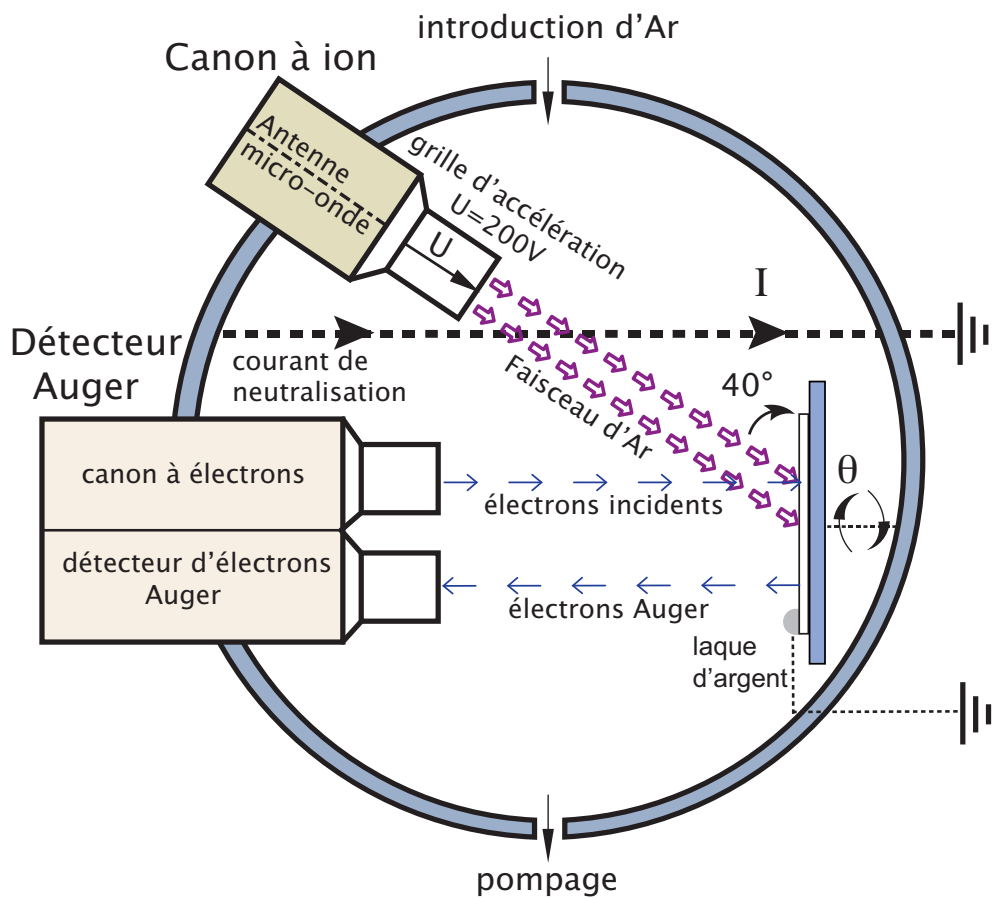


FIGURE 3.3 – Schéma du bâti de gravure utilisé pour la gravure ionique sèche avec un contrôle de l'épaisseur gravée utilisant le système de détection Auger.

3.2.2 Technique de transfert additive : le lift-off

Pour cette technique dite additive, on cherche à exploiter les ouvertures inscrites dans la couche de résine lors de la lithographie pour apporter un nouveau matériau à la surface de l'échantillon.

On vient déposer une couche mince de matériau à transférer (par évaporation à canon à électron pour dépôt métallique "*e-beam evaporator* PLASSIS MEB-550S") sur la surface totale de l'échantillon. Ensuite par simple dissolution de la couche de résine dans l'acétone, il est possible de faire disparaître la couche déposée au-

dessus de la résine et de ne laisser sur la surface de l'échantillon, que la partie du dépôt à l'intérieur des ouvertures de la résine, c'est-à-dire en contact avec la surface de l'échantillon. On a donc transformé des ouvertures d'une résine en un dépôt localisé à l'échelle micrométrique. Le procédé de lift-off est un procédé très simple et très efficace. Un exemple est montré sur la figure 3.4 où l'on observe des ouvertures de taille micrométriques obtenues par lift-off d'un film mince de $Ti(20\text{ nm})/Au(80\text{ nm})$ sur un substrat d'oxyde de silicium après lithographie optique.

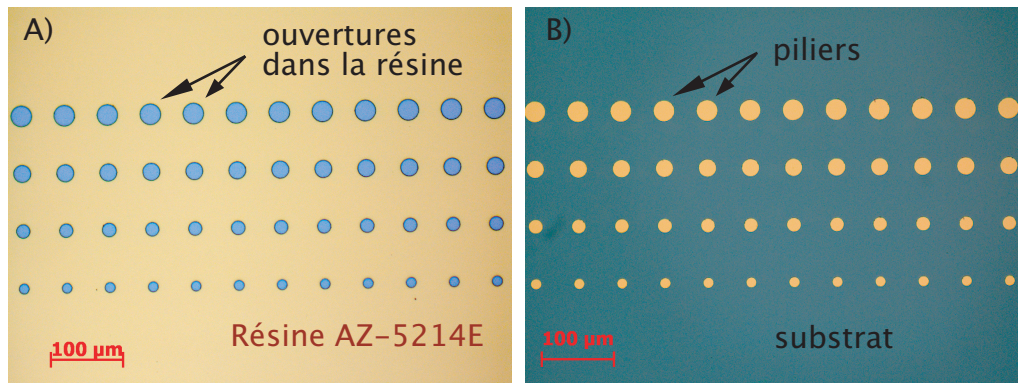


FIGURE 3.4 – Piliers de $Ti(20\text{ nm})/Au(80\text{ nm})$ fabriqués par lithographie optique et lift-off. A) Ouvertures dans la couche de résine (AZ-5214E) en négative. B) piliers de $Ti(20\text{ nm})/Au(80\text{ nm})$ après lift-off.

La réussite du lift-off est très importante pour la finalisation de notre procédé de structuration des jonctions tunnel magnétiques (figure 3.5). Il faut s'assurer en premier lieu que la couche déposée sur la résine soit réellement brisée à la traversée des motifs (figure 3.5(b)). Pour cela, nous avons optimisé les paramètres de la résine AZ-5214E donnés au paragraphe §3.1.2, afin d'obtenir des flancs de résine évasés vers l'intérieur des motifs et éviter un dépôt de matière sur ces derniers. En second lieu, on choisit une méthode de dépôt très directionnelle (évaporation à canon à électron dans notre cas) qui évite également le dépôt de matière sur les flancs des motifs. Les conditions de dépôt sont bien sûr extrêmement contraignantes. En effet le lift-off ne peut fonctionner si la résine est chauffée par rayonnement lors du dépôt, ce qui peut réticuler la résine et la rendre complètement insoluble dans l'acétone. On notera également que l'épaisseur du métal déposé doit être inférieure à l'épaisseur de la couche de résine pour ne pas risquer de boucher complètement les motifs par le dépôt.

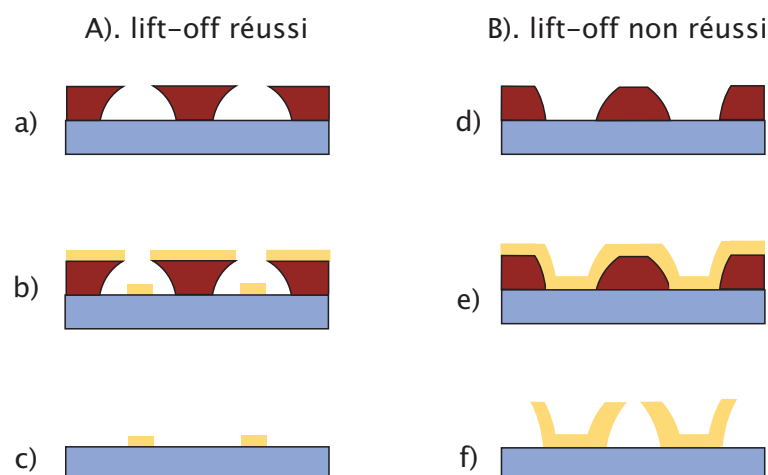


FIGURE 3.5 – Principe du lift-off. A) Profil de résine donnant un lift-off réussi. B) Profil de résine donnant un lift-off non réussi.

3.3 Procédé technologique de structuration

L'obtention des différents motifs est réalisée en salle blanche par lithographie optique à l'aide de quatre niveaux de masque qu'il faut aligner à chaque étape. La figure 3.6 présente un exemple de structuration d'une jonction tunnel magnétique $Fe/MgO/Fe$, qui comprend, par ordre de fabrication, la définition des piliers (figure 3.6, étape (1)), la définition des électrodes inférieures (figure 3.6, étape (2)), l'ouverture dans l'isolant d'oxyde de silicium SiO_2 (figure 3.6, étape (3)) et enfin la définition des électrodes supérieures (figure 3.6, étape (4)). Le masque utilisé permet la fabrication de 121 jonctions circulaires de tailles latérales entre $30 \mu m$ et $4 \mu m$. Cependant, vu la petite résistance des jonctions tunnel magnétiques, une géométrie d'électrodes de contact permettant une mesure quatre points a été nécessaire pour soustraire directement la résistance des électrodes supérieures et inférieures (figure 3.7).

Le but de la structuration des jonctions tunnel magnétiques dans notre étude est d'obtenir des objets de taille micrométrique ainsi que des plots de contact de taille macroscopique nécessaires pour la prise de contact et la réalisation des mesures de transport. Quatre étapes sont nécessaires à la structuration complète des jonctions.

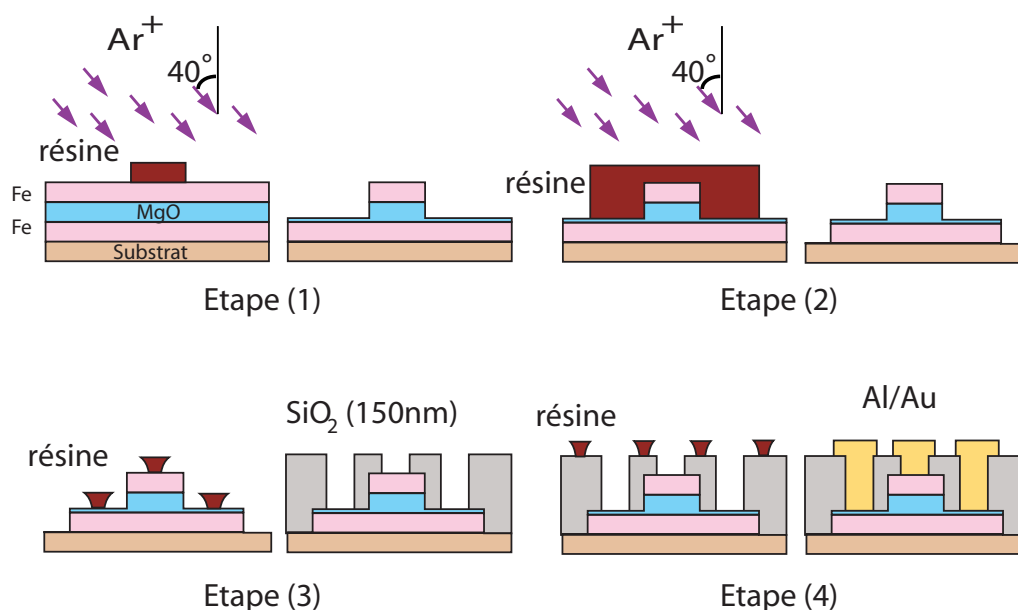


FIGURE 3.6 – Schéma du procédé de structuration d'une jonction tunnel magnétique Fe/MgO/Fe. Etape (1) : Procédure pour définir la taille des jonctions. Etape (2) : Définition de la forme de l'électrode inférieure. Etape (3) : Lift-off de la couche d'oxyde de silicium SiO_2 (150 nm) pour définir les zones d'ouverture pour la prise de contact. Etape (4) : Lift-off de la couche Al(40 nm)/Au(40 nm) pour définir la forme des plots de contact.

3.3.1 Masque utilisé pour la structuration des jonctions tunnel magnétiques

Avant de présenter les quatre étapes du procédé de lithographie, nous allons présenter dans un premier temps les spécificités de notre masque.

Le masque utilisé se présente sous forme de 11 lignes et 11 colonnes (figure 3.7 (A)), permettant la structuration de 121 jonctions tunnel magnétiques. Chaque ligne présente une taille de jonction (tableau 3.1). Le premier motif correspond à des piliers circulaires de tailles latérales entre $30 \mu m$ et $4 \mu m$. Le deuxième motif permet de définir l'électrode inférieure qui se présente sous forme de deux gros "pads" pour la prise de contact et un connecteur liant ces deux derniers dont la taille (D_{inf}) varie selon la taille des jonctions. La taille des "pads" doit être suffisamment grande (longueur : $300 \mu m$, largeur : $150 \mu m$) pour garantir la prise des contacts avec les fils d'aluminium qui seront soudés par la suite avec une micro-soudeuse à ultra-sons, et qui serviront pour réaliser les mesures de transport. Le

troisième motif est nécessaire pour la définition de l'ouverture dans la silice. L'ouverture doit être plus petite que la taille de la jonction d'environ $5 \mu\text{m}$ d'espacement qui est légèrement supérieure à $2 \mu\text{m}$ qui est la résolution de l'aligneur de masque utilisé pour garantir un alignement parfait (dans le cas contraire on risque d'avoir des court-circuits, on montrera pourquoi au paragraphe §A.2). Le dernier motif permet finalement de définir les zones de prise de contact supérieures. L'électrode supérieure est composée de deux gros "pads" connectés par un connecteur qui servira pour la prise de contact avec la partie supérieure de la jonction. La taille du connecteur (D_{sup}) varie selon la taille des piliers. On respecte les mêmes tailles que celles prises pour la définition des électrodes inférieures.

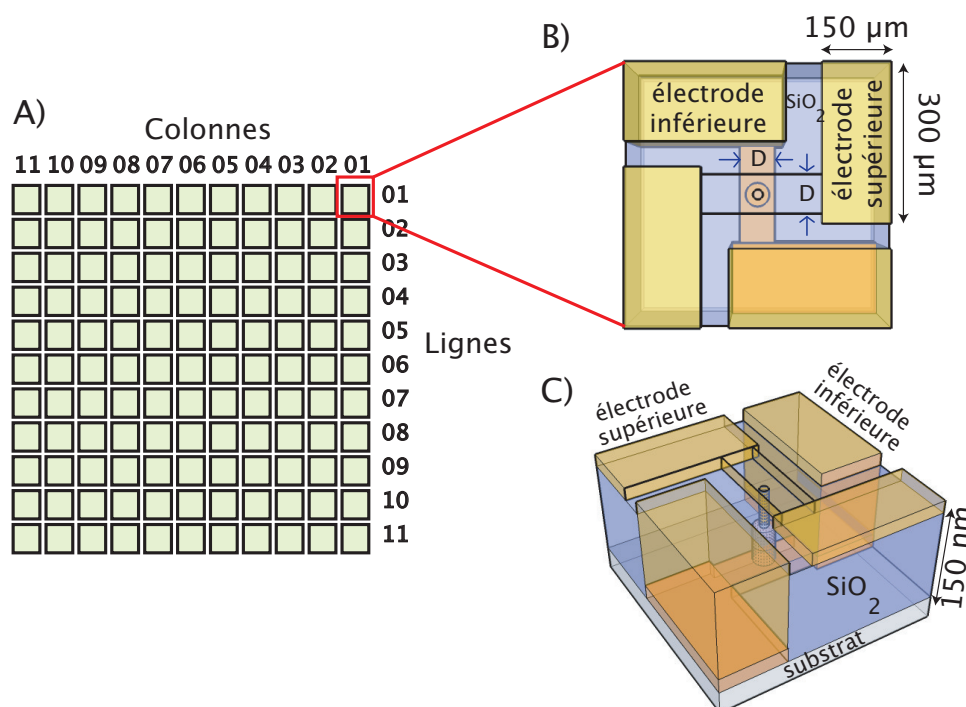


FIGURE 3.7 – A) Dessin du masque utilisé pour notre procédé technologique. Le masque se présente sous forme de 11 colonnes et 11 lignes, donnant naissance à 121 jonctions tunnel magnétiques. B) Une jonction tunnel magnétique (vu du haut). Le paramètre D présente le diamètre des connecteurs entre les pad des électrodes. C) Dessin d'une jonction tunnel magnétique en 3 dimensions.

<i>Ligne</i>	<i>Pilier</i>	D_{inf}	<i>Ouverture dans la silice</i>	D_{sup}
1 et 2	30	40	20	40
2 et 3	25	35	15	35
3 et 4	20	30	10	30
5	15	25	5	25
6	10	20	5	20
7	8	18	4	18
8	6	16	2	16
9	4	14	2	14

TABLE 3.1 – Tableau des différentes dimensions des motifs utilisés dans le masque pour les quatre étapes de la structuration des jonctions tunnel magnétiques. Dimensions des piliers : $4\ \mu m < D(\text{Pilier}) < 30\ \mu m$. Dimensions des électrodes inférieures : $14\ \mu m < D_{inf} < 40\ \mu m$. Dimensions des ouvertures dans la silice : $2\ \mu m < D(\text{Ouverture dans la silice}) < 20\ \mu m$. Dimensions des électrodes supérieures $14\ \mu m < D_{sup} < 40\ \mu m$.

3.3.2 Définition des piliers

C'est la première étape de lithographie, on utilise la résine positive Shipley S-1805 pour définir des motifs de résine sous forme de plots dont la taille varie entre $30\ \mu m$ à $4\ \mu m$ (§paragraphe 3.1.2). La gravure de la surface non protégée par la résine fait éjecter la matière gravée isotropiquement sur les flancs des motifs. La figure 3.8 confirme la présence de ces re-dépôts métalliques, qui peuvent avoir des épaisseurs plus importantes que l'épaisseur des motifs gravés. Ces redépôts peuvent conduire à des chemins de conduction court-circuitant le transport à travers les couches $FM/I/FM$. Pour pouvoir éliminer ce problème, nous avons gravé les échantillons sous un angle de 40° en rotation continue, afin de graver simultanément la surface non protégée par la résine et nettoyer les flancs des jonctions des redépôts.

Inspiré des travaux de *J. FAURE-VINCENT* et *F. MONTAIGNE* du laboratoire LPM de Nancy, l'utilisation de détecteur Auger nous a permis de ne pas graver complètement la barrière, mais laisser une très fine couche de la barrière pour pouvoir déconnecter tout redépôt éventuel avec l'électrode inférieure (un contrôle après la gravure utilisant un profilomètre donne une épaisseur de la barrière restante autour de $0.5\ nm$). On arrête la gravure dès l'observation de la décroissance du signal Auger correspondant à l'oxygène : en réalité, la détection Auger et la gravure ionique ne se fait pas en temps réel. La gravure des piliers se fait par petits pas, et chaque détection est suivie par une analyse Auger qui nous donne la composition des éléments de la surface. Dès que l'intensité du pic d'oxygène

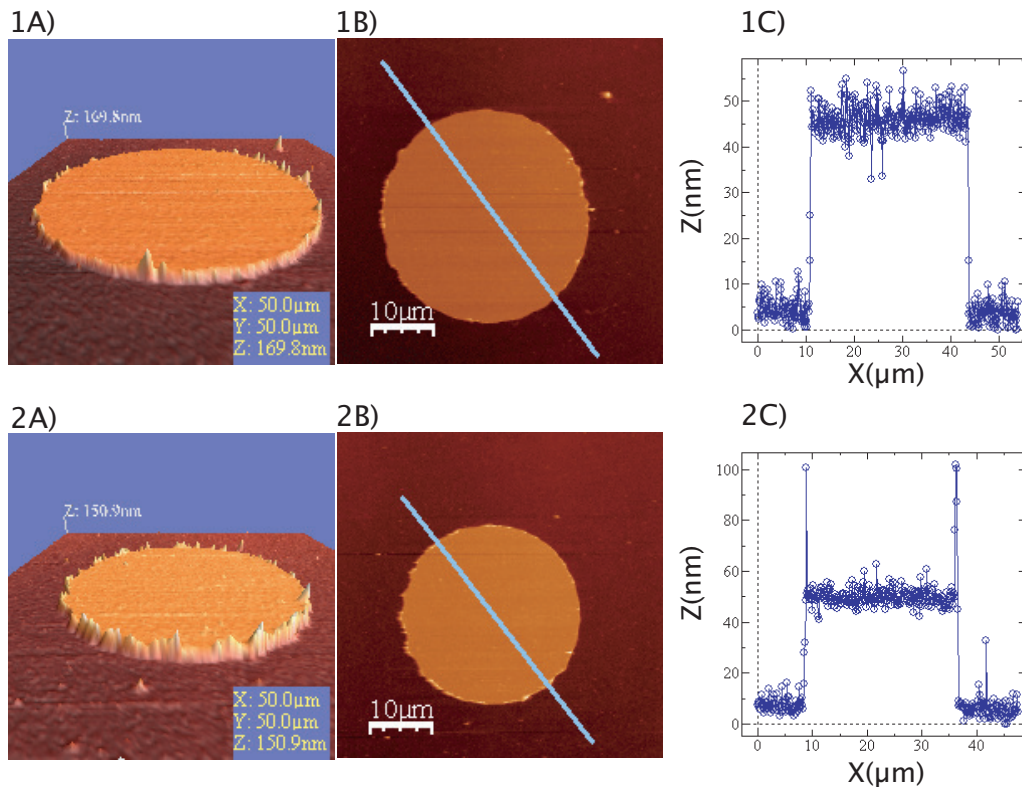


FIGURE 3.8 – Images AFM de deux jonctions du même échantillon Fe/MgO/Cr/MgO/Fe. 1A) Image AFM d'une jonction de $30\ \mu\text{m}$ de diamètre gravée sous un angle de 40° en rotation continue. 1B) et 1C) Image AFM de la même jonction et profil de rugosité montrant une quasi-absence des redépôts. 2A) Image AFM d'une jonction de $25\ \mu\text{m}$ de diamètre gravée sous un angle de 15° en rotation continue. 2B) et 2C) Image AFM de la même jonction et profil de rugosité montrant des re-dépôts qui peuvent atteindre $100\ \text{nm}$ de hauteur.

commence à diminuer et l'intensité du pic de Fer augmente (ce qui signifie qu'on quitte la barrière et on entre dans l'électrode inférieure), on arrête la gravure.

Cette méthode nous permet de protéger l'électrode inférieure de toute oxydation avec l'air ou avec la couche d'oxyde de silicium qui est utilisée pour encapsuler la jonction. L'inconvénient pouvant se présenter dans cette étape est le claquage des jonctions dû au flux d'électrons incidents du canon Auger. Pour garantir l'arrêt de la gravure exactement dans la barrière, la gravure se fait séquentiellement avec des incréments plus petits près de l'électrode inférieure.

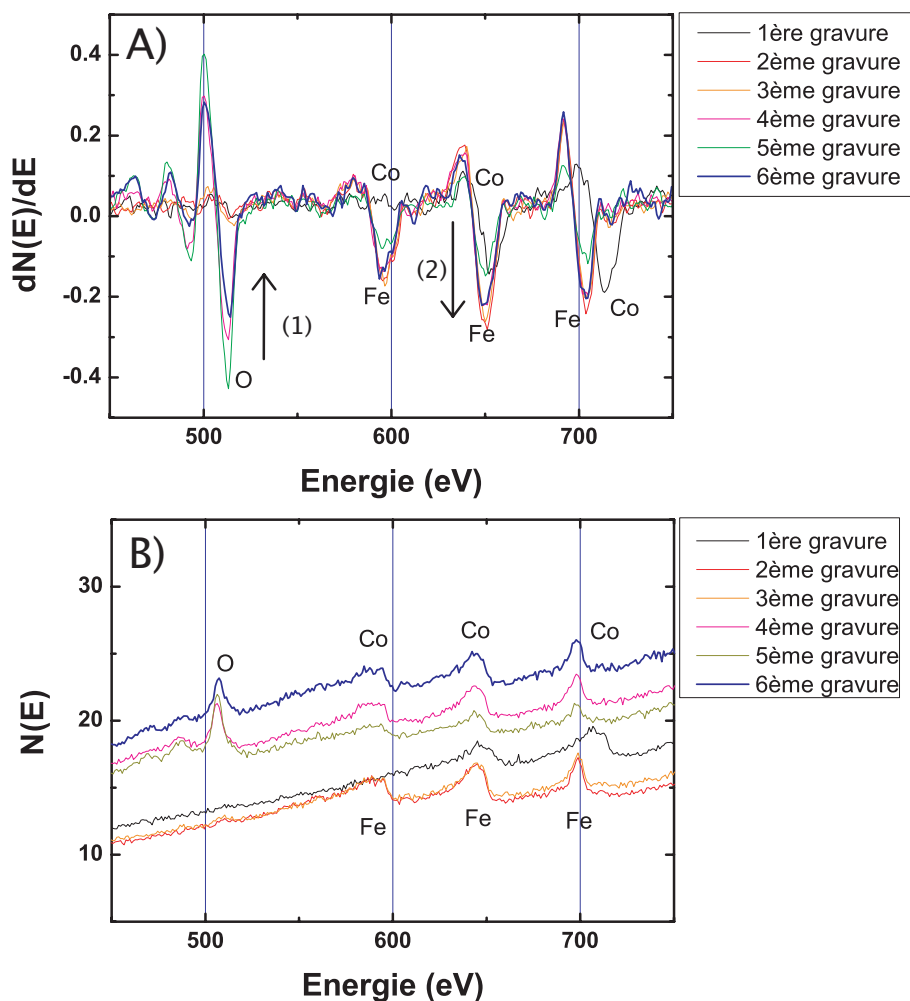


FIGURE 3.9 – Succession de spectres Auger acquis durant la gravure d'une jonction tunnel magnétique $Fe/V/MgO/Fe/Co$ en mode "comptage" (B) et en mode "dérivée" (A) mettant en évidence la présence de Cobalt, Fer et l'Oxygène. Les flèches montrent le passage de la 5^{ème} gravure à la 6^{ème} gravure dont le pic d'oxygène diminue (flèche 1) et le pic de Fer augmente (flèche 2).

3.3.3 Définition des électrodes inférieures

L'électrode inférieure est définie par gravure ionique jusqu'au substrat. Cette étape est moins critique que la première. En effet, on vient couvrir les jonctions tunnel par un ruban de résine positive Shipley S-1805, dont le diamètre est légèrement

plus grand que celui des jonctions (quelques microns). Les redépôts métalliques sur les bords des rubans sont importants. Ils peuvent créer des canaux de conduction faiblement résistifs.

Pour éviter ce problème, le nettoyage des bords peut se faire par une longue gravure (autour d'une minute) sous un angle de 90° en rotation continue. Dans ce cas, seuls les flancs des électrodes sont gravés. Une autre méthode possible, consiste à ne pas arrêter immédiatement la gravure lorsque la couche inférieure de Fer a complètement disparu, mais de continuer à graver pendant une minute ou plus le substrat de MgO qui se déposera sur les bords de l'électrode inférieure, créant ainsi une couche de MgO suffisamment épaisse pour éviter un contact ultérieur de l'électrode inférieure avec l'électrode supérieure.

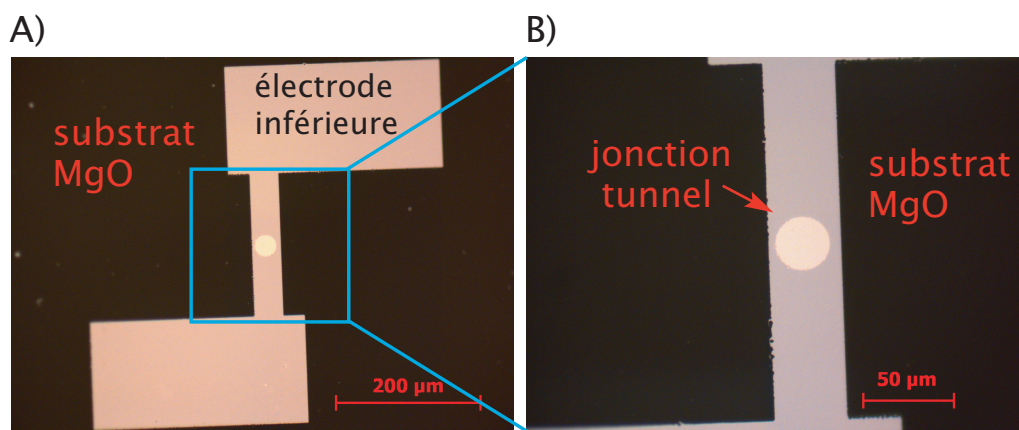


FIGURE 3.10 – Structuration de l'électrode inférieure d'une jonction tunnel $Fe/MgO/Fe$ par lithographie optique et gravure ionique. A) Gravure ionique sèche de la couche de Fer inférieure non protégée par la résine et rinçage à l'acétone. B) Zoom au niveau de la jonction tunnel.

3.3.4 Ouverture dans l'isolant d'oxyde de silicium SiO_2

L'électrode supérieure doit être en contact avec la partie supérieure de la jonction tunnel. Pour cela, on doit protéger les flancs des piliers avec SiO_2 déposé en lift-off pour éviter tout court-circuit possible. On lithographie une couche de résine AZ-5214E en mode négatif, conservant ainsi de la résine que sur les zones de contacts (le masque est négatif). Les tailles des plots de résine sont inférieures aux piliers des jonctions de manière à protéger les bords et éviter tout court-circuit

probable.

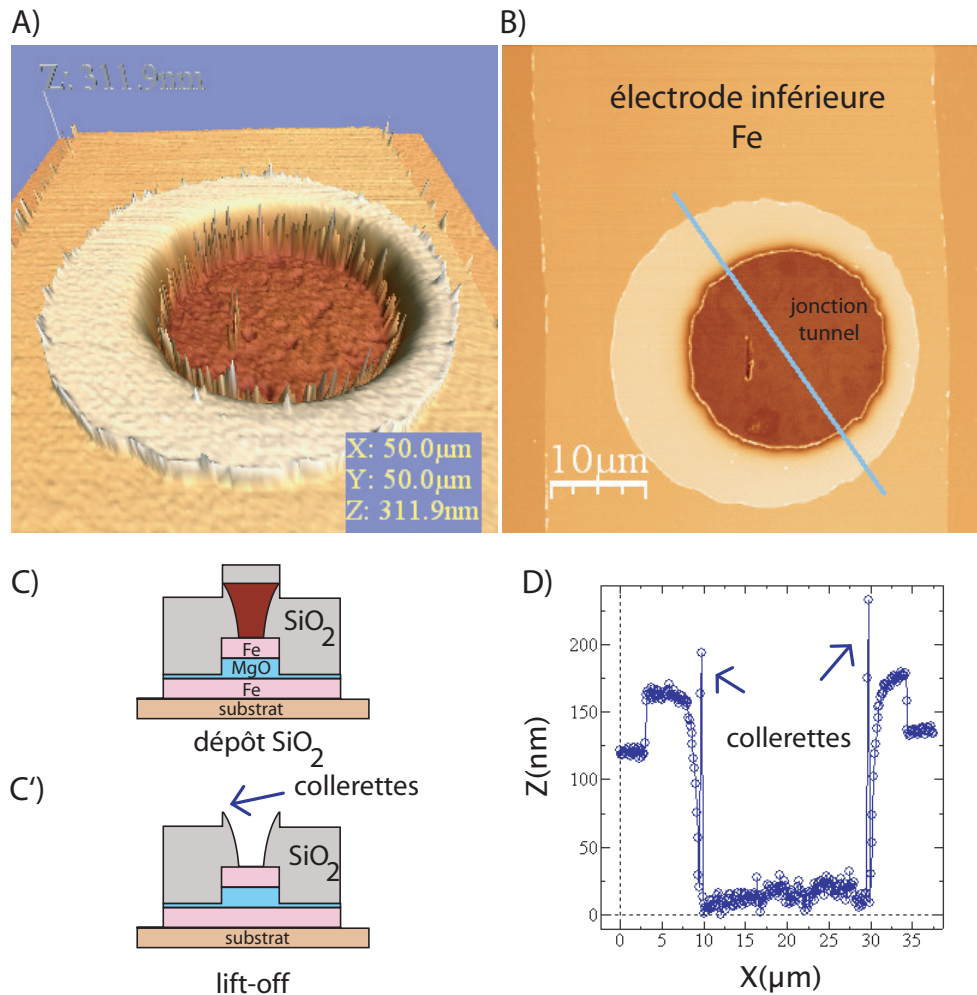


FIGURE 3.11 – A) Images AFM d'une JTM Fe/MgO/Cr/MgO/Fe de $25\ \mu\text{m}$ de diamètre. Sur la figure, un lift-off d'une couche d'oxyde de silicium de $150\ \text{nm}$ déposée par pulvérisation cathodique réactive RF. On peut également remarquer les redépôts en bord de l'électrode inférieure. B) et D) Images AFM de la même jonction et profil de rugosité montrant la présence des collerettes d'environ $200\ \text{nm}$. C) et C') Schémas expliquant l'origine des collerettes de SiO_2 (les échelles verticales respectives entre les épaisseurs des couches et des dépôts de résine et de SiO_2 ne sont pas respectées).

La couche isolante qu'on utilise est une couche de SiO_2 réalisée par pulvérisa-

tion cathodique réactive RF d'une cible d'oxyde de silicium. Le principal problème qui peut se présenter dans la croissance de cette couche isolante est la présence des "pinholes" qui court-circuitent localement la couche isolante. Deux facteurs peuvent expliquer l'origine de ces *pinholes* : Le bâti utilisé pour le dépôt de l'isolant sert aussi pour le dépôt des couches épaisses de matériaux métalliques, et une contamination de l'enceinte ou de la cible par ces matériaux pourrait être à l'origine de ces *pinholes*. Pour cela, on fait une prépulvérisation de 5 min de la cible d'oxyde de silicium, avant chaque dépôt, dont l'objectif est de nettoyer la surface de la cible de toute contamination possible. Le deuxième facteur est l'oxydation de l'électrode inférieure avec l'air ou l'oxyde lui même après le dépôt qui peut créer des points chauds. Ce problème est écarté. On a vu au paragraphe §3.3.2 que la gravure est arrêtée au niveau de la barrière, cela garantit une protection de l'électrode inférieure.

Pour confirmer la qualité d'isolation de ce matériau, nous avons fait des tests de conductivité sur la couche d'oxyde de silicium. Pour cela, nous avons utilisé une tricouche de $Al_{inf}(40\text{ nm})/SiO_2(150\text{ nm})/Al_{sup}(40\text{ nm})$ (figure 3.12). La résistance d'une telle couche montre des résistances de l'ordre de *GigaOhm* jusqu'à environ 30 Volts. Ceci montre que notre couche isolante est de bonne qualité, et qu'elle ne présente pas de *pinholes*.

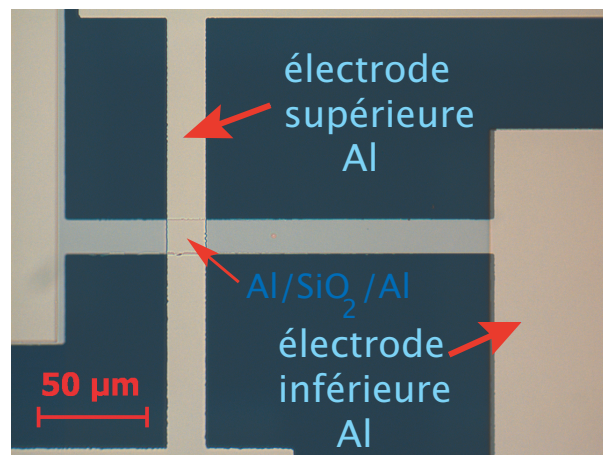


FIGURE 3.12 – Image au microscope optique d'une tricouche de $Al_{inf}(40\text{ nm})/SiO_2(150\text{ nm})/Al_{sup}(40\text{ nm})$ pour des tests de résistivité de la couche de SiO_2 .

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les redépôts métalliques de

100 nm de hauteur sur les bords de l'électrode inférieure sont importants, et qu'ils peuvent créer aussi des canaux de conduction faiblement résistifs avec l'électrode supérieure. Si les solutions que nous avons présentées préalablement s'avèrent insuffisantes, on pulvérise un film de 150 nm de SiO_2 sur toute la surface de l'échantillon, permettant d'encapsuler la connectique inférieure. Le lift-off de cette couche est généralement difficile, essentiellement pour les plots de résine à dissoudre inférieurs à 8 μm . En pratique, si on ne fait rien la résine ne part pas, l'acétone ne parvient pas à traverser le film relativement épais. Il faut laisser l'échantillon pendant 24 heures dans un bain d'acétone, on vient ensuite, appliquer des ultra-sons à l'échantillon pendant 20 min. Ceci a montré une réussite du lift-off de plus de 90 % sur la totalité des jonctions.

Après le lift-off, les jonctions présentent des excroissances de SiO_2 en forme de collerettes d'environ 200 nm de hauteur (figure 3.11 (A) et (D)). Il se forme ainsi, une barrière verticale autour de l'ouverture dans la SiO_2 . Cela gêne la prise de contact métallique réalisée lors du dépôt de la couche $Al(40\text{ nm})/Au(40\text{ nm})$, essentiellement pour les jonctions de taille inférieure à 8 μm . Ce problème peut conduire à des circuits ouverts au niveau de l'électrode supérieure. L'origine de ce problème est le sous développement de la résine négative AZ-5214E. On obtient ainsi des profils de résine carrés, alors le SiO_2 se dépose le long de ses bords. Le surdéveloppement de la résine permet de s'affranchir de ces problèmes de collerettes. Le profil casquette de la résine permet de protéger les flancs de la résine du flux d'oxyde de silicium. Cette étape est très critique, nous avons fait des tests de lift-off pour déterminer la durée nécessaire pour l'obtention du profil casquette, qui nous en conduit à un temps de développement de l'ordre de 45 secondes.

3.3.5 Définition des électrodes supérieures

La partie supérieure de la jonction doit être connectée à une autre électrode par une bicouche $Al(40\text{ nm})/Au(40\text{ nm})$ déposée en lift-off et utilisant la résine AZ-5214E en mode négatif (le masque est positif). Pour cela, nous avons utilisé un évaporateur E-beam pour dépôts métalliques. Avant le dépôt, la surface supérieure de la jonction au niveau des fenêtres dans le SiO_2 est décapée par un plasma d'argon pendant une minute pour enlever la couche d'oxyde qui pourrait empêcher un bon contact avec l'électrode inférieure. L'aluminium, puis l'or sont déposés.

Chaque extrémité de l'électrode inférieure ("pads") possède également une fenêtre dans la couche d'isolant dans laquelle on dépose une bicouche $Al(40\text{ nm})/Au(40\text{ nm})$ par évaporation à canon à électrons suivie d'un lift-off en utilisant la résine AZ-5214E en mode négatif. La couche d'aluminium donne une bonne adhérence de la

couche d'or, ce qui permet par la suite de venir souder des fils d'aluminium avec une micro-soudeuse à ultra-sons (*HYBOND*) pour des mesures de transport.

Chapitre 4

Validation du procédé

Après avoir décrit la technique de la structuration des jonctions tunnel magnétiques par lithographie optique, une validation du procédé est nécessaire avant de passer à l'étape finale des mesures de transport. Dans cette partie, nous allons simplement exposer quelques caractéristiques $I(V)$ des jonctions tunnel mesurées à température ambiante afin de montrer la reproductibilité de notre process.

4.1 Résistance des électrodes supérieures et inférieures

Si la gravure (étape (1) du procédé de la lithographie optique) n'est pas homogène sur toute la surface de l'échantillon, les ions peuvent atteindre le métal inférieur à certains endroits alors qu'à d'autres, une couche d'oxyde résiduelle existe. Ainsi, la gravure se trouve fortement accélérée dans les parties métalliques inférieures, accentuant d'autant plus l'inhomogénéité de la gravure. Cela a des conséquences sur les mesures des résistances des électrodes inférieures.

Pour les échantillons structurés durant la thèse, nous avons comparé les résistances des électrodes inférieures en différentes parties de l'échantillon afin de s'assurer de l'homogénéité de l'étape de gravure ionique. La figure 4.1 montre un exemple d'une jonction tunnel magnétique $Fe/MgO/Fe$ dont on a mesuré les résistances de toutes les électrodes inférieures ainsi que les électrodes supérieures. Les mesures montrent une dispersion limitée des valeurs de résistance, avec des valeurs raisonnablement faibles confirmant la bonne conductivité de la bicouche $Al(40\text{ nm})/Au(40\text{ nm})$.

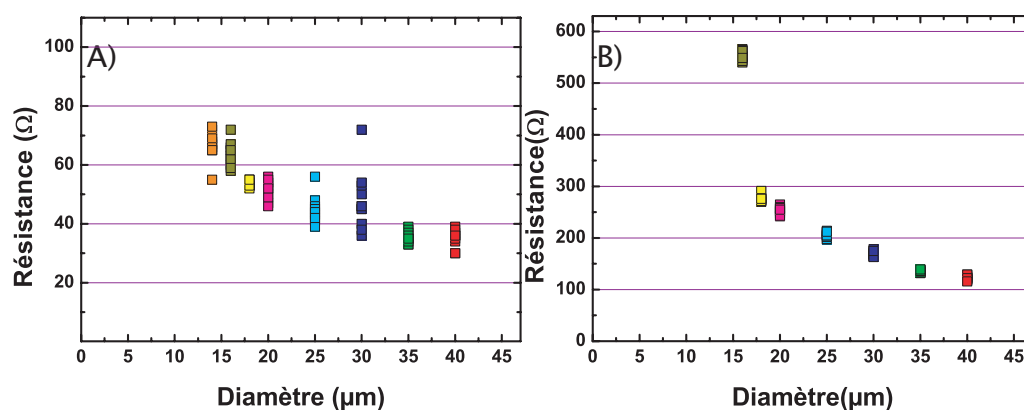


FIGURE 4.1 – Résistance des électrodes supérieures et inférieures des jonctions du même échantillon $Fe/MgO/Fe$ en fonction des diamètres des connecteurs supérieures et inférieures respectivement. A) Résistance des électrodes supérieures $Al(40\text{ nm})/Au(40\text{ nm})$. B) Résistance des électrodes inférieures.

4.2 Mesures DC à quatre points

Le principe de cette méthode est d'utiliser des pointes conductrices en contact avec les électrodes supérieures et inférieures de l'échantillon pour mesurer sa résistance. Quatre pointes sont utilisées. Deux pointes sont utilisées pour réaliser une injection de courant continu dans la jonction, et les deux autres pour mesurer la tension. Ceci permet d'éliminer la résistance en série des électrodes qui pourrait atteindre $1\text{ k}\Omega$, valeur non négligeable par rapport à la résistance de l'échantillon. La figure 4.2 montre un exemple (la résistance en fonction du diamètre des jonctions) d'un échantillon $Fe/MgO/Cr/MgO/Fe$ structuré par lithographie optique. Les résistances sont mesurées à 5 mV en mode quatre points. Pour la même taille des jonctions, les valeurs de la résistance sont très voisines. L'obtention d'un tel graphe est une confirmation de la réussite de toutes les étapes de structuration de nos jonctions tunnel magnétiques.

4.2.1 Caractéristiques $I(V)$ à température ambiante

Pour la réalisation des caractéristiques $I(V)$, on utilise une station de mesure sous pointe "Prober Karl Suss PM8" équipée d'un multimètre digital *Keithley 2100* et d'un sourcemètre *Keithley 2400* avec une interface programmée par *Yves HENRY*. On vient connecter ensuite deux pointes de polarité positive ($+I$ et $+V$) sur les deux électrodes supérieures, et de même pour les deux électrodes inférieures

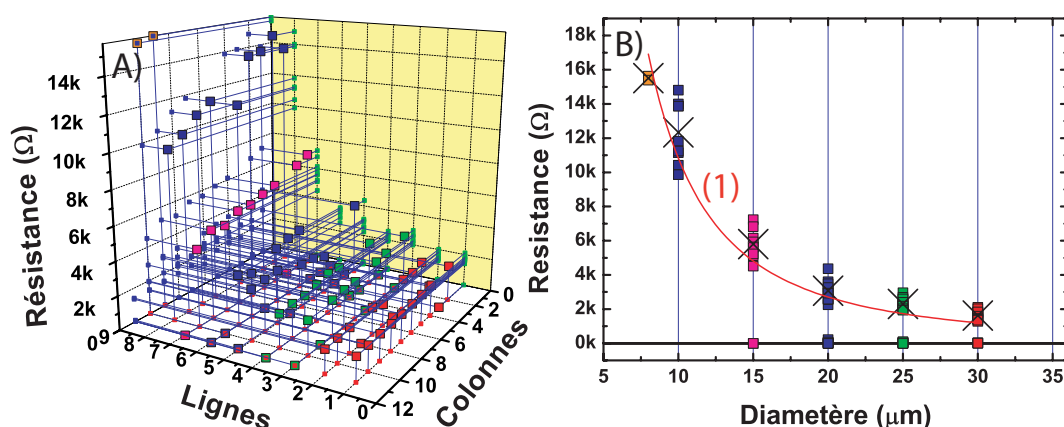


FIGURE 4.2 – A) Mesures des résistances à 5 mV pour un échantillon $Fe/MgO(2,5\text{ nm})/Cr(0,3\text{ nm})/MgO(3\text{ nm})/Fe$. Les lignes présentent les tailles des jonctions (ligne 1 et 2 : $30\text{ }\mu\text{m}$; ligne 3 et 4 : $25\text{ }\mu\text{m}$; ligne 5 et 6 : $20\text{ }\mu\text{m}$; ligne 7 : $15\text{ }\mu\text{m}$; ligne 8 : $10\text{ }\mu\text{m}$; ligne 9 : $8\text{ }\mu\text{m}$). B) Projection sur le plan de la résistance en fonction des diamètres des jonctions (plan en jaune sur la figure (A)). Le fit (1) correspond aux moyennes des résistances des jonctions.

avec une polarité négative ($-I$ et $-V$) : cette connexion sera la même pour tous les échantillons structurés durant la thèse. Des cycles $I(V)$ sont ensuite appliqués entre des tensions limites (typiquement $\pm 400\text{ mV}$) pour éviter toute modification structurale de la barrière. La figure 4.3 montre un échantillon $Fe/MgO/Cr/MgO/Fe$, on remarque qu'on obtient un transport non linéaire sur la majorité des jonctions, les cycles $I(V)$ effectués entre des valeurs de l'ordre de $-0,4\text{ V}$ et $+0,4\text{ V}$ pour ces jonctions sont très reproductibles.

4.2.2 Densité de courant

La figure 4.4.(A) montre un exemple de densité de courant à travers deux échantillons : $Fe/MgO/Cr(0,3\text{ nm})/MgO/Fe$ et le $Fe/V(0,3\text{ nm})/MgO/Fe$ permettant de comparer des échantillons de nature différente. On remarque que l'échantillon présentant une seule barrière tunnel a une densité de courant¹ J quasi-planaire et plus élevée que celle de l'échantillon avec une double barrière. La figure 4.4.(B) présente une projection sur le plan de la densité de courant en fonction du diamètre des jonctions. Les densités de courant sont quasi-constantes avec des légères divergences observées pour les deux ajustements (1) et (2) : les jonctions de

1. La densité de courant $J = I/S$ est mesurée à une tension de 5 mV dans notre cas.

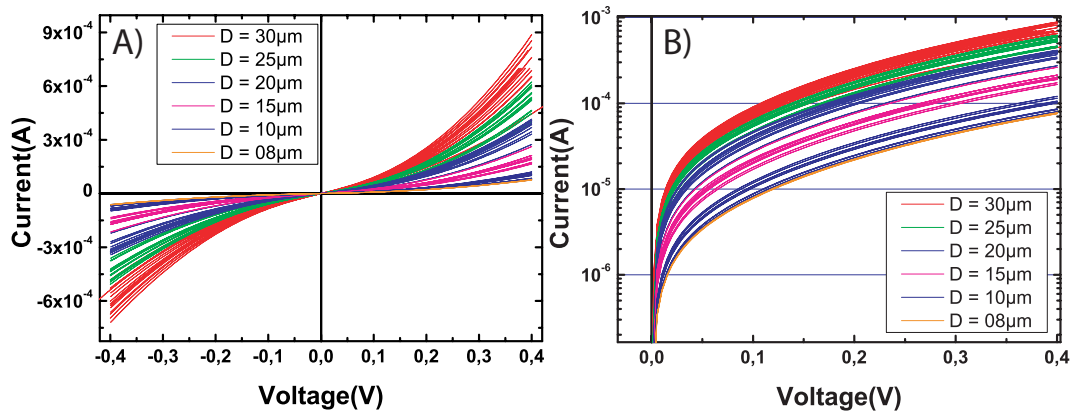


FIGURE 4.3 – Caractéristiques $I(V)$ mesurées à quatre pointes sur un système $Fe/MgO/Cr/MgO/Fe$. A) Les courbes $I(V)$ entre ± 400 mV pour différentes tailles de jonction (entre $30 \mu m$ et $8 \mu m$). B) Les courbes $I(V)$ entre 0 et $+ 400$ mV en mode logarithmique.

petites tailles présentent généralement des difficultés de lift-off de la couche SiO_2 pour la 3^{ème} étape de lithographie optique, ce qui se traduit par une décroissance de la densité de courant en partant des jonctions les plus grandes vers les jonctions les plus petites (c'est le cas de l'ajustement (1)).

4.2.3 Résistivité de la barrière MgO

Les caractéristiques $I(V)$ mesurées en mode quatre pointes pour l'échantillon $Fe/V/MgO(3nm)/Fe$ révèlent une résistivité² ρ de la barrière MgO à $300 K$ de 130 à $180 \Omega.m$ (voir la figure 4.5). La résistivité de la barrière tunnel MgO reste quasi-constante d'un diamètre à l'autre. Ceci est observé pour plusieurs échantillons structurés durant la thèse. Ici, encore une fois, on s'assure ainsi que le procédé de la lithographie optique utilisé après trois années de développement donne satisfaction.

4.2.4 Remarque sur la micro-soudure ou "Bonding"

Afin de réaliser des mesures de transport tunnel à basse température (température de l'hélium liquide $T = 4,2 K$), les contacts supérieurs et inférieurs des

2. La résistivité de la barrière $\rho = R.S/L$ est mesurée à une tension de $5 mV$. R : résistance de la jonction. S : surface de la jonction. L : épaisseur de la barrière tunnel MgO .

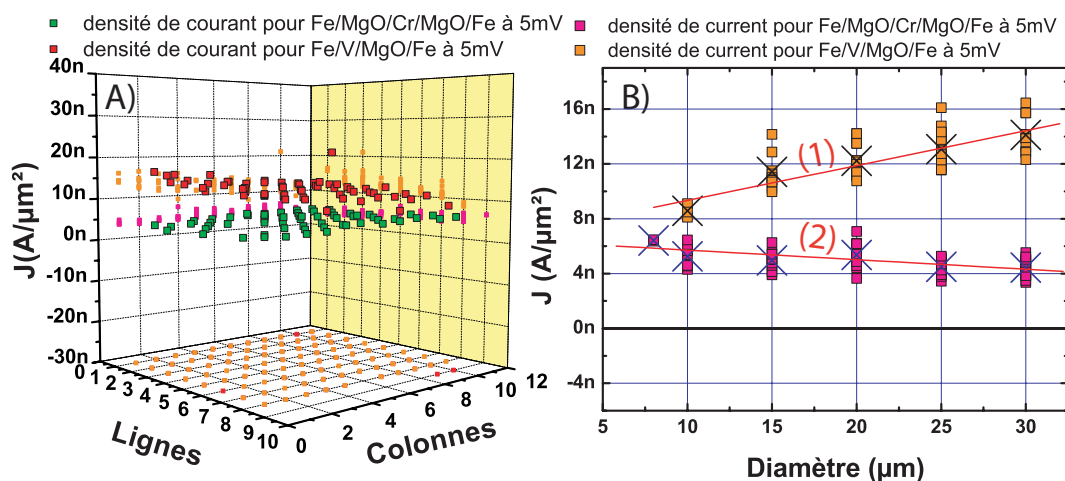


FIGURE 4.4 – A) Graphe de la densité de courant en fonction des lignes et des colonnes de deux échantillons, le $Fe/MgO/Cr/MgO/Fe$ et le $Fe/V/MgO/Fe$. Les lignes correspondent à des dimensions des jonctions différentes (ligne 1 et 2 : 30 μm ; ligne 3 et 4 : 25 μm ; ligne 5 et 6 : 20 μm ; ligne 7 : 15 μm ; ligne 8 : 10 μm ; ligne 9 : 8 μm. B) Projection sur le plan de la densité de courant en fonction des diamètre des jonctions (plan en jaune sur la figure (A)). les ajustements (1) et (2) correspondent aux moyennes des résistances des échantillons $Fe/V/MgO/Fe$ et $Fe/MgO/Cr/MgO/Fe$ respectivement.

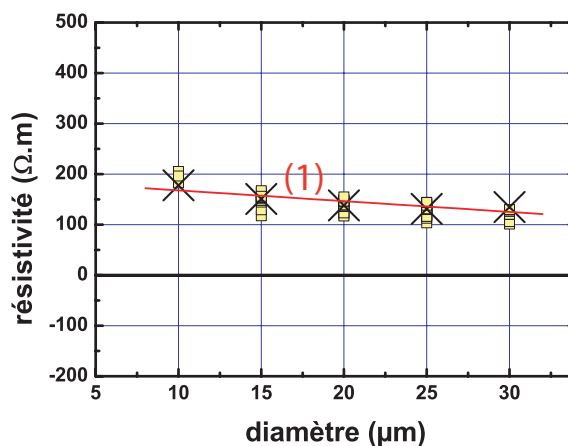


FIGURE 4.5 – La résistivité ρ mesurée à 5 mV en fonction du diamètre des jonctions tunnel d'un échantillon $Fe/V/MgO(3nm)/Fe$. L'ajustement (1) correspond aux moyennes des résistivités.

jonctions tunnels magnétiques sont connectés à la source de courant par un procédé de "bonding" utilisant un "chip" de 16 connexions.

Dans un premier temps, l'échantillon est collé sur un disque de céramique afin d'être coupé en quatre morceaux à l'aide d'une scie à fil diamant (modèle vertical *ESCIL W3242*)³. La micro-soudeuse à ultra-sons (*HYBOND*) utilisée dans notre procédé fonctionne de la manière suivante : à l'aide d'une aiguille, on ramène un fil d'argent de $18\ \mu\text{m}$ de diamètre pour prendre contact avec les électrodes de la jonction tunnel dont l'aire fait $150\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$. La pointe chauffée par le truchement d'ondes ultrasonores pour souder le fil d'argent aux électrodes de la jonction tunnel, résultant ainsi en une soudure stable grâce à l'optimisation des paramètres de la soudeuse (durée du contact aiguille-électrode, la force d'appui de l'aiguille et l'amplitude des ultrasons). Le fil est ensuite déroulé afin d'effectuer une seconde soudure, réalisant ainsi les quatre connections souhaitées entre les électrodes de l'échantillon et les électrodes du "chip" pour chaque jonction tunnel ; puis il est coupé. Il s'avère que le fil est très fragile, difficile à manipuler vu qu'il se charge électrostatiquement par frottement, et a tendance à casser et à sortir du chas de l'aiguille.

La micro-soudure est une étape difficile à fiabiliser pour finaliser le procédé de structuration des jonctions tunnel magnétiques. On a remarqué que des impulsions en courant utilisées pour le déclenchement des ondes ultrasonores (quelques ampères) peuvent atteindre la jonction tunnel, engendrant ainsi un court-circuit. Pour résoudre ce problème très critique, il a fallu connecter toutes les électrodes du "chip" à la masse, pour évacuer toute charge électrique, capable de court-circuiter les jonctions tunnel.

3. Le chip utilisé dans nos mesures de transport fait $7\ \text{mm}$ par $7\ \text{mm}$, tandis que les échantillons structurés durant la thèse ont une dimension de $15\ \text{mm}$ par $15\ \text{mm}$ ou $10\ \text{mm}$ par $10\ \text{mm}$, ainsi une coupure des échantillons est obligatoire.

Troisième partie

Résultats expérimentaux et
discussions

Chapitre 5

Systèmes $Fe/Cr/MgO/Fe$

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser dans un premier temps au système $Fe/MgO/Fe$. On commencera par exposer les résultats magnétorésistifs obtenus sur ce système. Ensuite, nous allons voir que l'introduction d'une très fine couche de Cr ($\sim 9 \text{ \AA}$) entre le Fe et le MgO provoque des instabilités et des hystérèses systématiques dans les courbes $I(V)$. On a remarqué que pour les jonctions mesurées à basse tension, la TMR tombe à quelques %. La très forte affinité de la couche de Cr avec l'oxygène suggère une migration de lacunes d'oxygène à travers le MgO . Par la suite, nous mettons en évidence une dépendance linéaire entre la résistance de la jonction et l'amplitude de la TMR . Ceci permet d'introduire un modèle à deux canaux de conduction qui correspond aux observations expérimentales. L'un des canaux est associé à la conduction élastique par effet tunnel via la barrière de MgO . L'autre canal est associé à des points chauds de forte conductance ne contribuant pas à la magnétorésistance, mais basculant d'un état de résistance à un autre.

5.1 Elaboration des échantillons

Nous avons réalisé des systèmes $Fe/Cr/MgO/Fe$ entièrement épitaxiés que l'on compare au système standard $Fe/MgO/Fe$. Les échantillons sont élaborés dans une enceinte MBE . Un ensemble de différents types de pompage permet d'obtenir un vide limite de l'ordre de 10^{-10} Torr . Nous avons utilisé des substrats monocristalins de MgO (001) avec un paramètre de maille $a_{MgO} = 0.421 \text{ nm}$. Le MgO est un cristal ionique ayant une structure cubique de type $NaCl$ constituée de deux sous-réseaux à face centrée de magnésium et d'oxygène imbriqués l'un dans l'autre. L'épitaxie de la couche du $Fe(001)$ qui servira comme électrode inférieure, se fait tout d'abord à température ambiante, puis suivie d'un

recuit à 450°C . Le Fe adopte ainsi une structure cubique centrée suivant la relation $Fe(001)[100] \parallel MgO(001)[100]$ avec un paramètre cristallin $a_{Fe} = 0.287\text{ nm}$. Le reste de l'empilement est ensuite déposé à température ambiante pour éviter toute interdiffusion de surface. Ceci consiste à déposer dans un premier temps une couche de Cr , l'épitaxie du $Cr(001)$ sur $Fe(001)$ se faisant suivant la relation $Cr(001)[110] \parallel Fe(001)[100]$. Dans un second temps, on vient déposer une barrière de MgO à l'ambiante de $2,7\text{ nm}$ d'épaisseur. L'épitaxie du MgO sur le Fe obéit à la même relation que celle du Fe sur MgO . Cette barrière est ensuite couverte par une électrode supérieure de Fe de 6 nm d'épaisseur. Pour contrôler de manière indépendante les aimantations des deux couches ferromagnétiques de la jonction tunnel, on dépose 15 nm de Co , dont le champ d'échange bloquera le renversement de l'aimantation de la couche ferromagnétique supérieure [19, 25]. Finalement, ces échantillons sont protégés par une couche de Pt d'environ 2 nm d'épaisseur pour éviter toute oxydation pendant les étapes de lithographie optique. L'empilement ainsi réalisé se présente donc sous forme : $MgO/Fe(20)/Cr(0.9)/MgO(2.7)/Fe(6)/Co(15)/Pt(2)$ (les épaisseurs entre parenthèses sont en nanomètres).

5.2 Mesures de transport

Dans ce qui suit, les mesures de transport sont effectuées à quatre points. Le potentiel est toujours pris positif sur l'électrode supérieure. Le champ magnétique extérieur est appliqué dans le plan des couches selon l'axe facile $[100]$ du bcc $Fe(001)$. Les mesures en configuration parallèle (notées P) ont été effectuées à $\pm 1000\text{ Oe}$ et en configuration antiparallèle (notées AP) à 100 Oe après saturation à 1000 Oe . On ne présente ici que les mesures à température ambiante, pour lesquelles les cycles d'hystérèse de la TMR montrent bien les deux configurations P et AP (figure 5.1).

5.2.1 Le cas des systèmes standards $Fe/MgO/Fe$

La figure 5.1 (a) représente les caractéristiques $I(V)$ en configuration P et AP observées pour une jonction tunnel $Fe/MgO(3\text{ nm})/Fe$. Pour des cycles $I(V)$ dont le maximum ne dépasse pas 1 V ($|V| < 1\text{ V}$), aucune anomalie n'est observée. Ceci est très reproductible pour un même échantillon d'une jonction à l'autre. Par ailleurs, nous avons "torturé" quelques jonctions dans un régime des tensions $|V| > 1\text{ V}$, on observe un claquage des jonctions, donnant ainsi des court-circuits. Ici, aucune des jonctions n'a présenté des instabilités ou effets de switch.

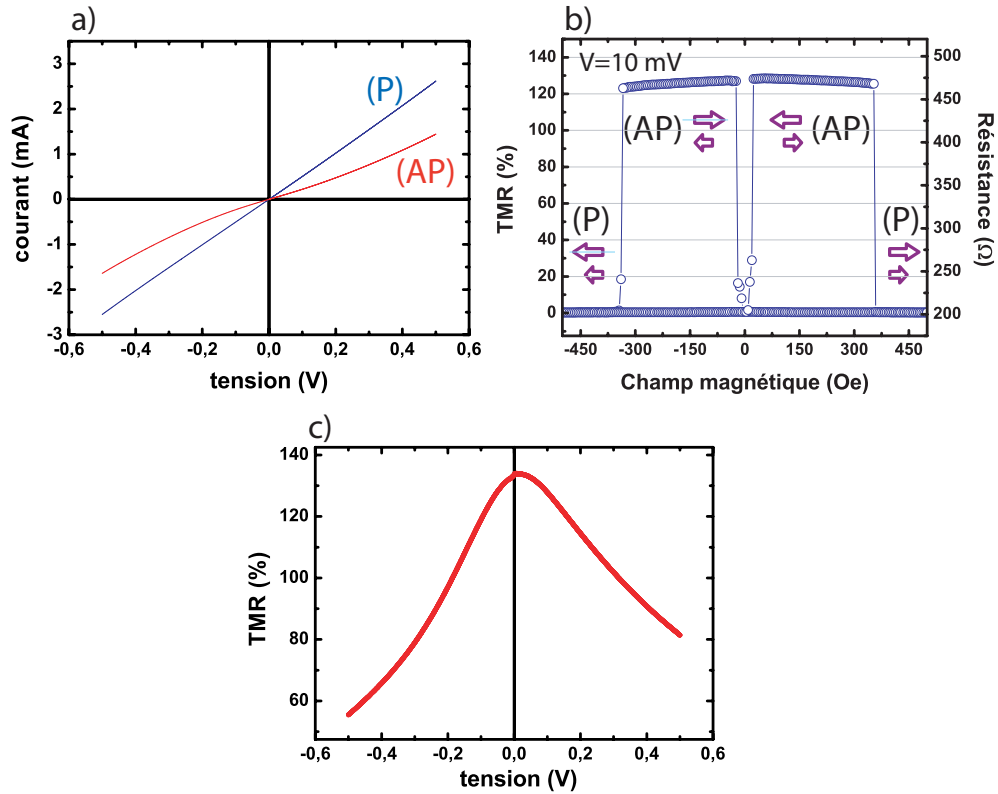


FIGURE 5.1 – a) Caractéristiques $I(V)$ en configuration parallèle (P) et antiparallèle (AP) pour une jonction tunnel $Fe/MgO/Fe$ recuite à 400°C et structurée par lithographie optique à l'IPCMS. b) Cycle de magnétorésistance tunnel mesuré sur la même jonction. c) TMR en fonction de la tension appliquée.

Par ailleurs, ces jonctions tunnel recuites à 400°C après dépôt donnent 130 % de TMR environ (figure 5.1 (b)). Pour un même échantillon, 30 % des jonctions scannées ont montré la même tendance traduisant la reproductibilité des résultats. Sans recuit de ces systèmes, la valeur de la TMR tombe à 100 %, en accord avec des observations réalisées par *S. S. P. Parkin* sur des barrières tunnel de MgO [68]. La figure 5.1 (b) montre un cycle de la magnétorésistance obtenu pour une jonction tunnel $Fe/MgO(3\text{ nm})/Fe$ sous une tension appliquée de 10 mV et selon l'axe de facile aimantation. A fort champ magnétique, les deux couches sont en configuration parallèle (P) puis, lorsque le champ magnétique diminue et inverse son signe, le retournement de la couche douce s'effectue vers 20 Oe . La jonction est alors en configuration antiparallèle (AP) et cela se traduit par une brusque augmentation de la résistance. L'état (AP) est conservé jusqu'à ce que l'intensité

du champ magnétique soit assez fort pour retourner la bicouche dure Fe/Co à son tour.

En conclusion, les caractéristiques tunnel observables dans les systèmes $Fe/MgO/Fe$ standards présentent une bonne référence pour nos études de switch. Dans ce qui suit, nous allons voir qu'une insertion d'une couche très fine de chrome à l'interface Fe/MgO brise cette stabilité, et baisse significativement les valeurs de la TMR .

5.2.2 Le cas des systèmes $Fe/Cr/MgO/Fe$

5.2.2.1 Switching dans les systèmes $Fe/Cr/MgO/Fe$

Les caractéristiques $I(V)$ de nombreuses jonctions $Fe/Cr/MgO/Fe$ ont montré des instabilités ou des hystérèses (figure 5.2 (a)). Elles s'avèrent relativement reproductibles, et se traduisent par une évolution d'un état de haute résistance à un état de basse résistance après une application d'une tension positive (les rapports R_{OFF}/R_{ON} sont de l'ordre de 10 % à 20 %). Ce basculement de la résistance est réversible. A l'application d'une tension de signe opposé, on retrouve l'état de résistance précédent. On est donc en présence d'un switching bipolaire. Par ailleurs, sur quelques jonctions cet effet est moins marqué. L'ouverture du cycle d'hystérèse est continu et dépend de la tension maximale appliquée (figure 5.2 (b)).

Les expériences que nous avons réalisées sur ces systèmes montrent aussi un comportement multi-stable : si plusieurs tensions seuil sont appliquées, les jonctions évoluent vers différents niveaux de résistance. En d'autres termes, en changeant les valeurs maximales des cycles $I(V)$ appliqués, on aboutit en principe à un continuum de valeurs de résistance. Dans un tel régime sans seuil, dans lequel l'ouverture d'hystérèse peut être réalisée sur une large plage de tension donnée, la transition d'une résistance à l'autre est presque systématique en fonction du sens des cycles $I(V)$: on remarque une évolution vers les basses résistances après application d'une tension seuil positive, et inversement, le cycle se referme pour une tension opposée. Une dizaines de cycles $I(V)$ ont été réalisés entre $+1 V$ et $-1 V$, montrant des ouvertures hystérésis très reproductibles (paragraphe §5.2.3 figure 5.5 (a)).

Dans le régime des tensions $|V| > 1V$, on rencontre des instabilités et des sauts brutaux de résistance. L'application successive des cycles $I(V)$ tend à déplacer le seuil du switch progressivement vers des valeurs de tension plus élevées (en valeur absolue). On observe dans ce cas, des phénomènes d'accroissement de résistance en tension négative, tandis qu'en tension positive, on obtient des chutes de résis-

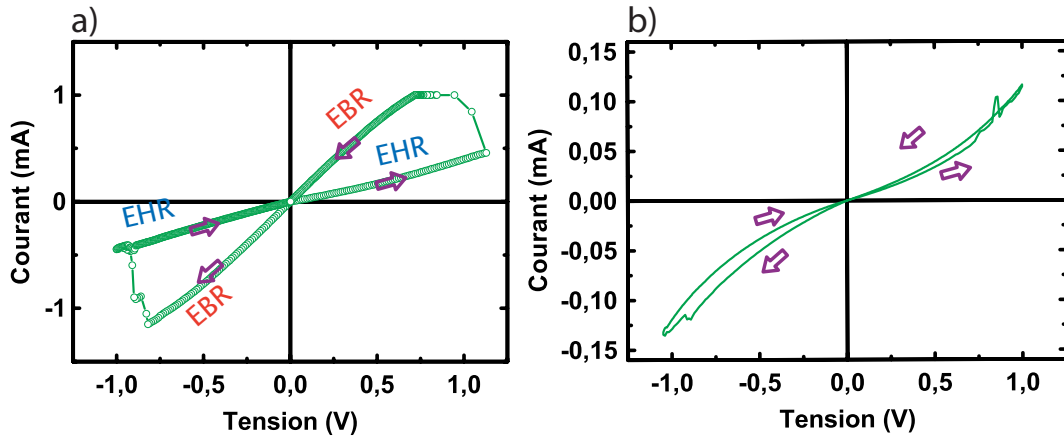


FIGURE 5.2 – Caractéristiques $I(V)$ mesurées sur une jonction $Fe/Cr(0.9\text{ nm})/MgO/Fe$ de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre. Les cycles $I(V)$ sont effectués en quatre points à température ambiante. a) Cycle hystérèse obtenu après application d'un cycle en tension entre $+1\text{ V}$ et -1 V . Des sauts brutaux de résistance sont obtenus. b) Des sauts de résistance moins marqués pour des jonctions de même diamètre.

tance. Ceci se traduit par une évolution (ou "claquage") rapide du système après plusieurs cycles $I(V)$, soit vers des systèmes fermés (court-circuit), soit vers des systèmes ouverts (circuit ouvert).

Signalons au passage que, seulement 25 % des jonctions tunnel $Fe/Cr/MgO/Fe$ montrent des cycles $I(V)$ très reproductibles ; Les autres échantillons claquent pour des valeurs de tensions non prévisibles, sans présenter aucun effet de switch.

5.2.2.2 Mesures de magnétorésistance tunnel dans le cas des systèmes $Fe/Cr/MgO/Fe$

En présence de chrome, pour les jonctions "stables" mesurées à basse tension, la TMR tombe à 3 % (figure 5.3). En effet, ceci s'explique par un filtrage en symétrie des électrons dans la barrière épitaxiée de MgO [30, 32, 62] : les effets de filtrage de symétrie favorisent la transmission des états Δ_1 dans le système $Fe/MgO/Fe$. Ces états sont probablement brisés par la présence de chrome dans le système $Fe/MgO/Fe$ (voir chapitre 2, §paragraphe : effets de symétries).

En effet, la structure électronique du Cr dans la direction Δ ne présente pas d'état de symétrie Δ_1 au niveau de $Fermi$ [30]. Le bas de la bande Δ_1 est situé

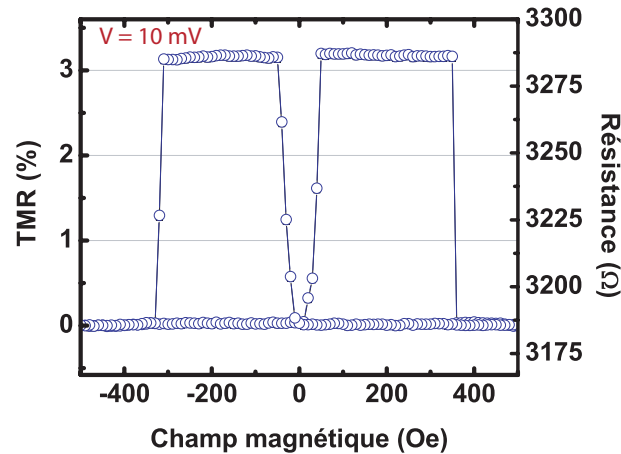


FIGURE 5.3 – TMR mesurée à 10 mV en état à haute résistance pour un échantillon dopé au chrome. Epaisseur de chrome : $0,9\text{ nm}$

à 1.1 eV au-dessus du niveau de $Fermi$ (figure 5.4 (a)). Par conséquent, dans un modèle de filtrage en symétrie, des états incidents de symétrie Δ_1 ne trouveront pas d'états accepteurs dans la couche de Cr . A l'interface Fe/Cr , ils seront en partie réfléchis et pourront, en partie, être transmis par effet tunnel. Le Cr joue donc le rôle d'une barrière de potentiel pour les électrons de conduction Δ_1 de hauteur $\Phi_{Cr} = 1,1\text{ eV}$ et d'épaisseur t_{Cr} (figure 5.4 (b)).

Notons au passage que, quelque soit le nombre de monocouches de Cr déposées, les propriétés magnétiques du système restent inchangées par rapport à un système standard $Fe/MgO/Fe$, tandis que les valeurs de TMR chutent.

5.2.3 Dépendance linéaire de la magnétorésistance tunnel en fonction de la résistance

Pour chaque branche des courbes d'hystérésis obtenues au paragraphe §5.2.2.1 de la figure 5.2 (a), les systèmes $Fe/Cr(0.9\text{ nm})/MgO/Fe$ montrent des effets de magnétorésistance mesurables. Or, en effectuant des cycles $I(V)$ entre des valeurs extrêmes variables, il nous est possible de modifier la valeur de résistance (toujours mesurée à 10 mV). Ceci nous donne accès à une large plage de résistance pour une même jonction. Nous avons donc pu évaluer la dépendance de la TMR en fonction de R . Celle-ci montre un comportement linéaire pour chaque diamètre de jonction (figure 5.5 (b)), chaque jonction présente une pente bien définie. Ceci peut s'expliquer dans le cadre d'un modèle de transport qualitatif via deux canaux

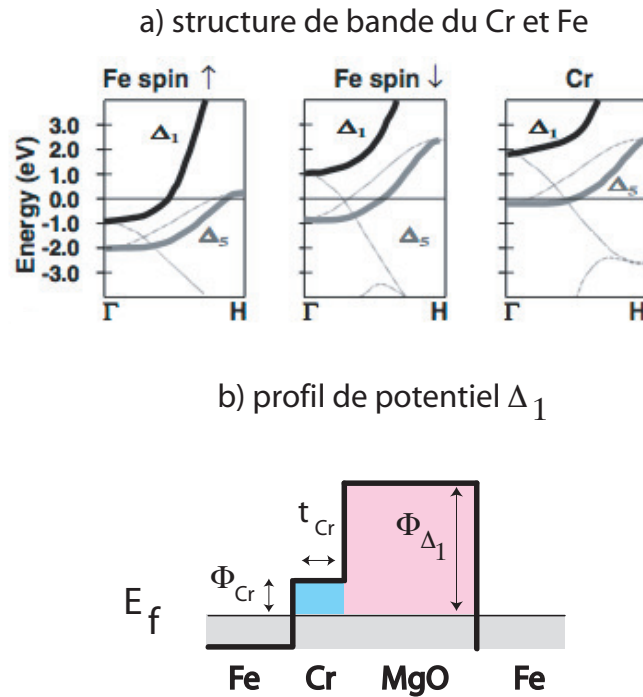


FIGURE 5.4 – a) Structure de bande du chrome et du fer le long de la direction Δ . b) Représentation schématique du profil de potentiel perçu par les électrons de conduction Δ_1 dans la tricouche Fe/Cr/MgO/Fe. D’après [30].

(§paragraphe 5.3). Nous supposons que l’un des canaux est associé à la conduction élastique par effet tunnel via la barrière de MgO , et l’autre canal est associé à des points chauds de forte conductance ne contribuant pas à la magnétorésistance, mais basculant d’un état de résistance à un autre.

5.3 Modèle à deux canaux

Après application d’une tension seuil, le système bascule à un état de basse résistance résultante de la formation de canaux liés à des points chauds de forte conductance indépendante du spin. Ces défauts baissent la magnétorésistance du système comme le montre la figure 5.5 (c) au paragraphe précédent (on passe d’une valeur TMR de 3,2% pour l’état de haute résistance à une valeur de 2,1% pour l’état de basse résistance). On leur associe donc une conductance G_1 qui varie selon l’histoire électrique de la jonction. Si cette conductance tombe à zéro, la TMR est alors maximale. Si le système est basculé cette fois-ci en état de haute résistance, la

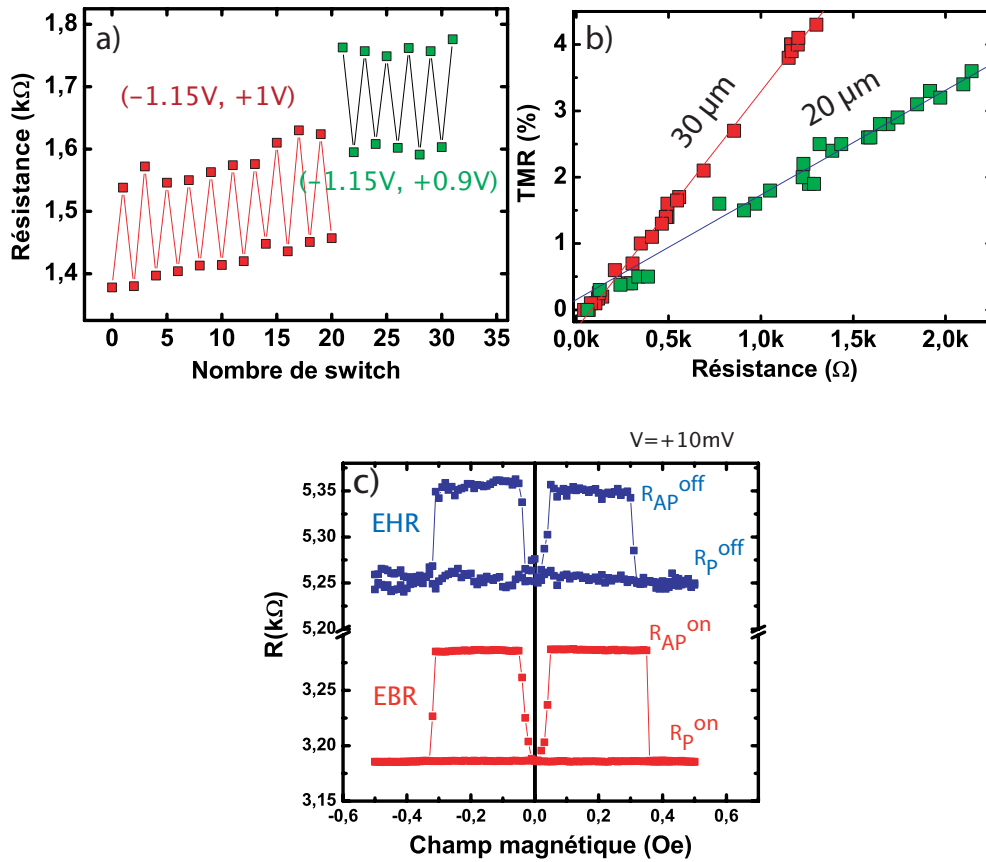


FIGURE 5.5 – a) Bascules de résistance successives pour deux couples de valeurs de tension extrémales ($-1,15\text{ V}$; $+1\text{ V}$ et $-1,15\text{ V}$; $+0,9\text{ V}$). b) Dépendance de la magnétorésistance tunnel en fonction de la résistance pour deux jonctions ($30\text{ }\mu\text{m}$ et $20\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre) d'un même échantillon Fe/Cr/MgO/Fe. c) TMR mesurée à 10 mV en état de haute résistance (EHR en bleu) et en état de basse résistance (EBR en rouge) dans le cas des cycles d'hystérésis présentés au paragraphe §5.2.2.1 figure 5.2 (a).

conductance G_1 tombe à zéro, et le canal associé à la conduction élastique par effet tunnel via la barrière de MgO devient dominant. On lui attribue une conductance G_0 . Si par contre celle-ci croît, le canal dépendant du spin devient un court-circuit, et la TMR décroît éventuellement jusqu'à zéro. On notera aussi que G_0 dépendra de la configuration magnétique du système en état parallèle ou antiparallèle :

$$G_0^P = G_0 + \Delta G_0 \quad (P) \quad (5.1)$$

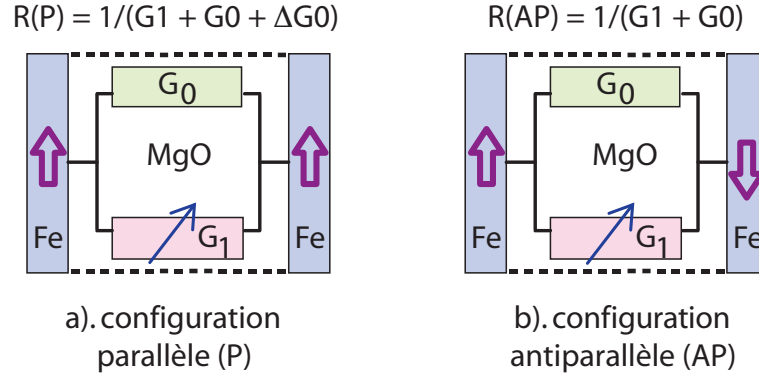


FIGURE 5.6 – Schématisation du modèle à deux canaux. a) Conductance totale $G_{Totale}^P = G_1 + G_0 + \Delta G_0$ à travers une jonction tunnel de MgO dans une configuration magnétique parallèle. b) Conductance totale $G_{Totale}^{AP} = G_1 + G_0$ dans une configuration antiparallèle. Ici G_0 présente la conductance élastique par effet tunnel via la barrière tunnel de MgO, et G_1 présente la conductance via des points chauds.

$$G_0^{AP} = G_0 \quad (AP) \quad (5.2)$$

Et donc, la conductance totale du système en configuration parallèle ou antiparallèle devient :

$$G_{Totale}^P = G_1 + G_0 + \Delta G_0 \quad (P) \quad (5.3)$$

$$G_{Totale}^{AP} = G_1 + G_0 \quad (AP) \quad (5.4)$$

Si l'on calcule la différence de résistance dans les deux configurations magnétiques on, obtient :

$$R_{AP} - R_P = \frac{1}{G_{Totale}^{AP}} - \frac{1}{G_{Totale}^P} \quad (5.5)$$

$$R_{AP} - R_P = \frac{1}{G_0 + G_1} - \frac{1}{G_0 + G_1 + \Delta G_0} \quad (5.6)$$

$$R_{AP} - R_P = \frac{\Delta G_0}{(G_0 + G_1)(G_0 + G_1 + \Delta G_0)} \quad (5.7)$$

Comme la TMR est très inférieure à 1, on a :

$$\Delta G_0 \ll G_0 + G_1 \quad (5.8)$$

Il en résulte donc :

$$R_{AP} - R_P \approx R_{AP} \cdot R_P \cdot \Delta G_0 \approx R^2 \cdot \Delta G_0 \quad (5.9)$$

Cela se traduit par la linéarité de la TMR en fonction de la résistance observée sur la figure 5.5 (b) :

$$TMR \approx R \cdot \Delta G_0 \quad (5.10)$$

Cette baisse de la TMR indique clairement que les points chauds de forte conductance G_1 ne participent pas à un transport dépendant du spin (le canal G_1 est le même quelque soit la configuration magnétique, parallèle ou antiparallèle). D'autre part, ceci confirme que l'essentiel de la jonction n'est pas affecté par les effets de switch. Dans le cas contraire, G_0 devrait varier et la dépendance de la TMR ne serait pas linéaire en fonction de la résistance R .

5.4 Reproductibilité du switch

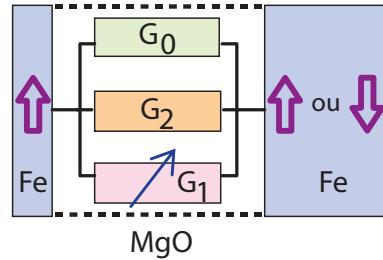


FIGURE 5.7 – Schématisation du modèle à deux canaux corrigé. Dans ce cas la conductance totale $G_{Totale}^P = G_1 + G_0 + \Delta G_0 + G_2$ à travers une jonction tunnel de MgO dans une configuration magnétique parallèle. Et la conductance totale $G_{Totale}^{AP} = G_1 + G_0 + G_2$ dans une configuration antiparallèle.

En ce qui concerne la reproductibilité des effets du switching, nous avons vu dans un premier temps que la linéarité de la TMR en fonction de la résistance est

conservée d'une jonction à l'autre (ceci est valable pour les jonctions présentant des effets de switching). Par contre, la valeur du switch n'est pas la même pour ces jonctions. Autrement dit, la conductance G_1 ne varie pas de la même manière en fonction de la tension d'une jonction à l'autre. Ceci peut se comprendre par une distribution de défauts (points chauds) non uniformes sur toute la surface des échantillons. D'un autre côté, avant même de commencer à basculer les résistances d'un état à l'autre, nous avons remarqué une dispersion des résistances maximales pour les mêmes tailles de jonctions.

Contrairement à G_1 , on devrait trouver des valeurs constantes de G_0 pour la plupart des jonctions puisqu'il s'agit d'une conduction élastique par effet tunnel via la barrière de MgO et non via les défauts. Ceci n'est pas vrai, G_0 dépend de la pente de TMR en fonction des résistances dont la valeur change d'une jonction à l'autre (§paragraphe 5.5 figure 5.5 (b)). La conductance G_0 n'est donc pas constante d'une jonction à l'autre. Pour introduire ceci dans le modèle, il faudrait définir un nouveau canal qui serait associé à une conduction G_2 via des défauts aléatoirement répartis et indépendants de la tension (figure 5.7).

5.5 Hypothèses

Nous allons discuter ici brièvement les différentes explications physiques avancées concernant les origines de switch dans le système $Fe/Cr/MgO/Fe$. Comme il a été discuté au paragraphe 5.2.2.1, il s'agit d'un switch bipolaire, ceci écarte l'hypothèse d'un switch d'origine thermique. Cependant, on peut distinguer plusieurs phénomènes qui peuvent impliquer ces effets de switch : une électromigration (lacunes d'oxygène V_O ou des cations de Cr^{3+}), des effets de charges électriques de l'isolant, ou bien une oxydation de la couche d'insertion du chrome formant ainsi une barrière supplémentaire réversible sous application d'un champ électrique.

Les jonctions $Fe/MgO/Fe$ présentées au paragraphe 5.2.1 ne montrent pas d'effet de switch. On peut donc conclure que l'origine des phénomènes de switch provient de cette couche d'insertion : soit par diffusion et création d'amas de chrome (figure 5.8 (a)), comme par exemple dans le cas des atomes de cuivre dans les systèmes Ta_2O_5 [74], soit une oxydation à l'interface Cr/MgO au moment de la croissance, créant ainsi des lacunes d'oxygène dans la barrière MgO (figure 5.8 (b)). Donc, une accumulation de lacunes d'oxygène peut par exemple créer une zone conductrice au sein de la barrière en modifiant la densité de porteurs et donner lieu à des effets de switch. Ou par contre, une oxydation du Cr à l'interface Fe/MgO formant ainsi une barrière additionnelle s'opposant au passage des élec-

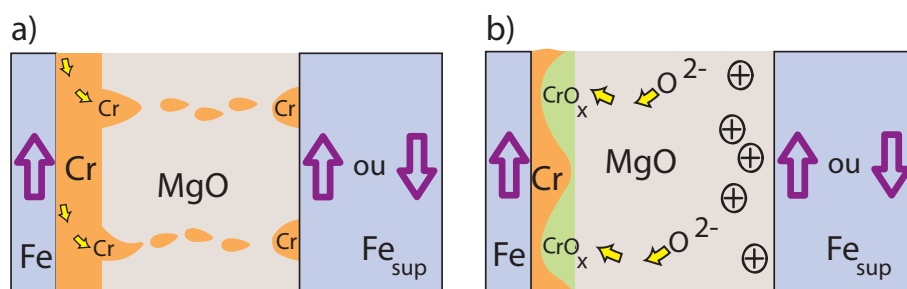


FIGURE 5.8 – Schématisation des deux hypothèses d'électromigration. a) Formation des amas métalliques de chrome à l'interface MgO/Fe_{sup} . b) Oxydation du chrome sur les points chauds de la barrière tunnel.

trons (figure (5.8 (b))).

5.5.1 Diffusion des cations de Cr dans la barrière tunnel MgO

Si l'on fait circuler un courant entre les deux électrodes (anode et cathode) en Fe , une réaction redox électrolytique (à l'anode et à la cathode) du Cr à l'interface Cr/MgO peut provoquer la formation d'une couche métallique de Cr à l'interface supérieure MgO/Fe :



Ainsi, un courant de fuite augmente, conduisant le système à un état de basse résistance (figure 5.9 (a)). Et si l'on inverse la polarité de la tension appliquée, un processus inverse peut avoir lieu. La couche de Cr formée au niveau de l'électrode supérieure est attaquée, accélérant le processus de dégradation des amas métalliques, conduisant ainsi le système à un état de haute résistance cette fois-ci (figure 5.9 (b)). Un exemple de ce mécanisme est déjà détaillée au chapitre 1 (§paragraphe 1.3.3.1) dans le cas d'une diffusion des cations de cuivre dans les systèmes Ta_2O_5 .

Rappelons ici, que le Fe ne joue aucun rôle dans les mécanismes donnant naissance à ces effets de switch, ce qui est cohérent avec les courbes $I(V)$ des systèmes $Fe/MgO/Fe$ déjà évoquées plus haut. Par contre, parmi les rares publications étudiant les systèmes MIM à base de MgO et montrant des effets d'instabilité, on retrouve les travaux de *Yoshida et al.* [106]. Il montre qu'un système $CoFeB/MgO/CoFeB$ peut basculer d'un état de haute résistance à un état de

basse résistance par application d'une tension. Or le bore est réputé de diffuser dans la barrière de MgO : joue-t-il un rôle moins dramatique que le chrome ?

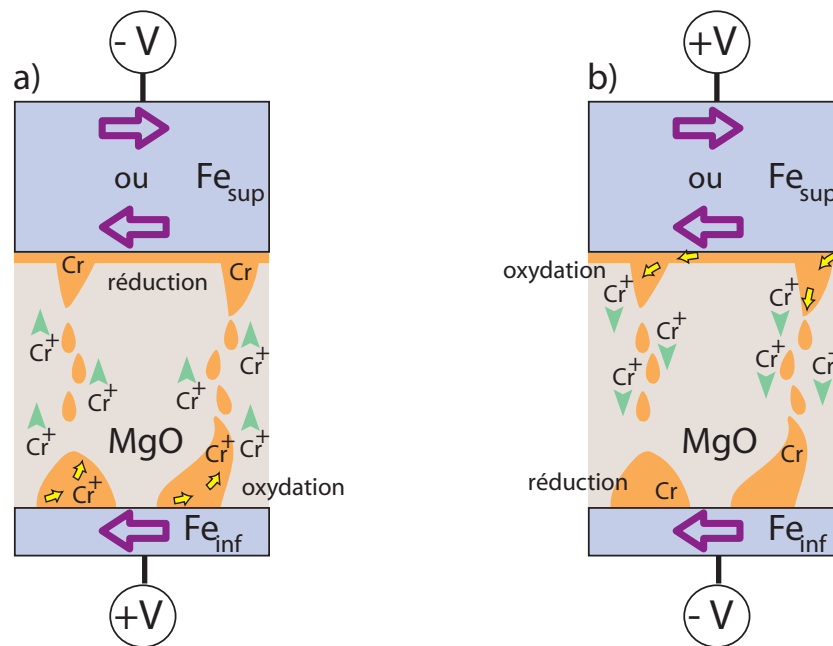


FIGURE 5.9 – Schématisation de l'hypothèse de diffusion de chrome dans la barrière MgO . a) Création d'amas métalliques de chrome à l'interface MgO/Fe_{sup} après avoir appliqué une tension de polarité négative ($+V$ en électrode inférieure et $-V$ en électrode supérieure). b) Détérioration des amas de chrome après application d'une tension de polarité inverse.

5.5.2 Diffusion de lacunes d'oxygène dans la barrière tunnel MgO

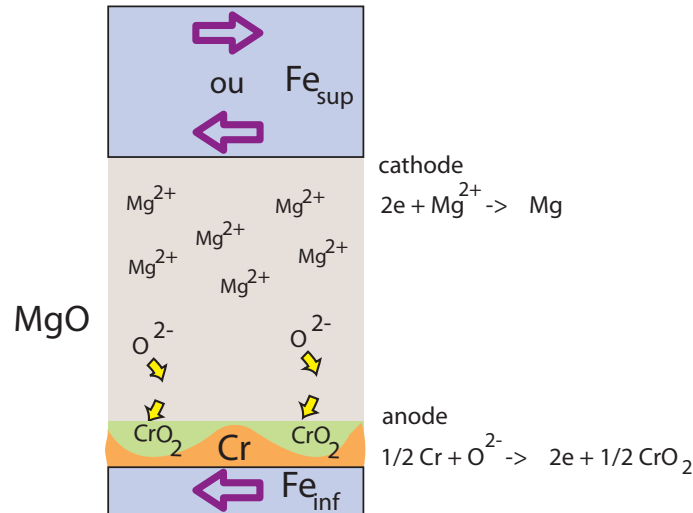
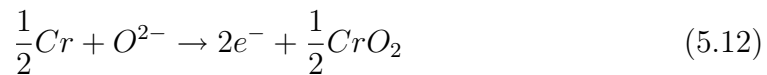


FIGURE 5.10 – Hypothèse d'électromigration des lacunes d'oxygène formant ainsi des amas métalliques de magnésium dans la barrière de MgO au niveau de la cathode, et de l'oxyde de chrome au niveau de l'anode.

L'autre hypothèse qu'on peut suggérer est la diffusion des lacunes d'oxygène dans la barrière tunnel de MgO. Si on suppose que ces lacunes sont très mobiles dans la barrière, ceci provoquerait une réaction redox :



A l'anode une formation d'une barrière supplémentaire de Cr_2O_3 (ou autre Cr_xO_y) peut avoir lieu. Par ailleurs, au niveau de la cathode, on peut observer une apparition du magnésium métallique (figure 5.10). Ceci peut être réversible et très reproductible par application d'un couple en tension entre les deux électrodes de Fe. Si on considère que l'oxyde de chrome ainsi formé se comporte comme un métal, les sauts de résistance observés peuvent être dus à du magnésium métallique au sein de la barrière MgO.

5.5.3 Formation d'une barrière interfaciale d'oxyde de chrome

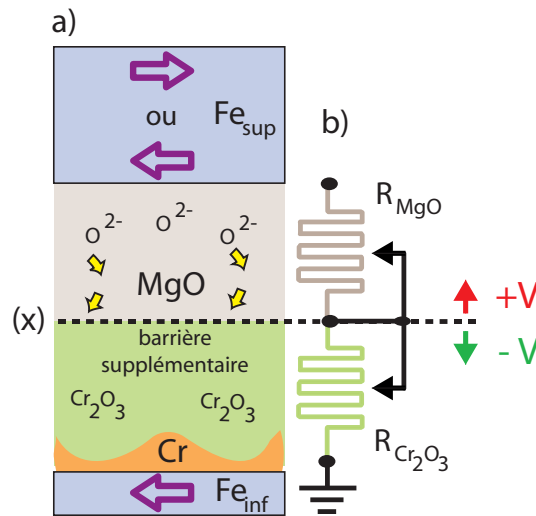


FIGURE 5.11 – a) Schématisation de l'hypothèse de formation d'une barrière supplémentaire de Cr_2O_3 (en vert). b) Un circuit équivalent présentant deux résistances modifiables. L'application d'une tension de polarité positive permet de croître l'épaisseur de la barrière Cr_2O_3 ($R_{Cr_2O_3}$ \nearrow) et de décroître l'épaisseur de la barrière de MgO . L'application de la tension inverse donnerait l'effet inverse (R_{MgO} \nearrow).

Il est possible qu'un effet électrochimique implique une formation d'une barrière supplémentaire d'oxyde de chrome. Ceci est confirmé par la forte affinité pour l'oxygène que présente l'enthalpie de formation à 300 K : $\Delta H_{Cr_2O_3} = -275\text{ kJ/mol}$ contre $\Delta H_{FeO} = -65\text{ kJ/mol}$ dans le cas du fer. On peut supposer que cette couche d'oxyde se forme lors de la croissance *MBE* : le *MgO* est déposé immédiatement après le chrome, ce qui favorise une réaction entre l'oxygène et les atomes du *Cr*. Remarquons aussi que pour des jonctions tunnel *Fe/MgO/Fe*, une oxydation à l'interface *Fe/MgO(001)* n'a jamais pu être mise en évidence sur plus d'une fraction de mono-couche [58]. Notons que dans l'hypothèse où l'oxyde de chrome Cr_2O_3 se formerait (Cr_2O_3 est plus stable que CrO_2), l'épaisseur de la barrière se verrait donc comme une combinaison de deux pseudo barrières (figure 5.11) : une application d'une tension positive conduirait à un épaissement de l'oxyde de chrome et une apparition de défauts dans la barrière *MgO* (transition de l'axe (x) vers le *MgO*), tandis qu'une application de la tension négative donnerait l'effet inverse.

5.6 Mesures TEM

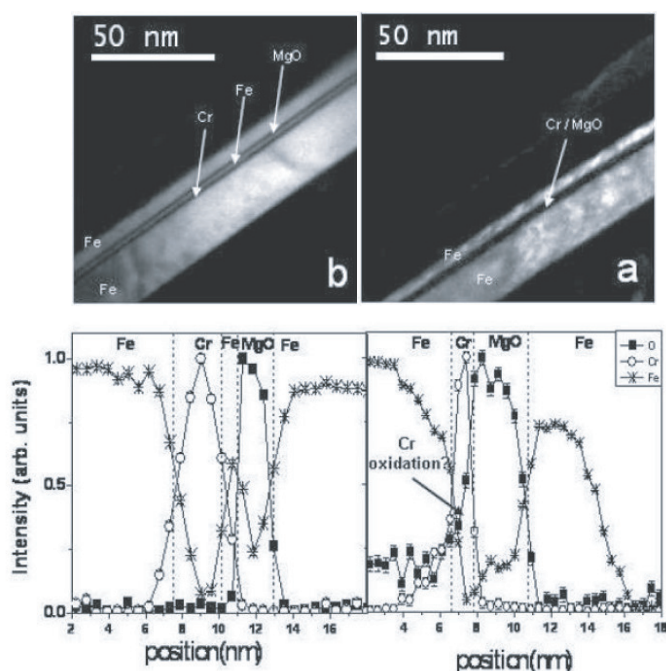


FIGURE 5.12 – a) (haut) Image TEM d'une jonction tunnel magnétique Fe/Cr/MgO/Fe et (bas) spectres d'absorption EELS des espèces Fe, Cr et O perpendiculairement à la barrière de MgO. b) Idem sur une jonction Fe/Cr/Fe/MgO/Fe.

Pour mettre en évidence la couche d'oxyde de chrome qui peut éventuellement se former, des caractérisations chimiques par microscopie électronique ont été effectués à l'interface Fe/MgO. Avec les courbes obtenues en EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) il est difficile de conclure qu'une couche d'oxyde de chrome est formée ou pas (figure 5.12). On peut remarquer, en suivant la concentration des atomes d'oxygène que l'interface Cr/MgO est moins abrupte que l'interface Fe/MgO. Malheureusement on ne peut pas conclure, car cela demeure dans la barre d'erreur de la technique EELS ($\Delta e = \pm 0,5 \text{ nm}$). Ces observations permettent en outre de confirmer que l'oxydation n'est pas continue sur toute la couche du chrome. Par contre, l'oxyde de chrome serait visible sur un échantillon présentant une épaisseur supérieure à 2 nm.

Le modèle mentionné plus haut (§paragraphe 5.3) suggère que les effets de switch sont d'origine locale (points chauds). Il serait donc possible d'observer une oxydation de la couche de chrome au niveau de ces défauts, et de confirmer nos sup-

positions d'une façon définitive. Par contre, leur nombre est inconnu, ce qui rend faible la probabilité de les détecter sur la zone observable en *TEM*. Ceci peut expliquer l'absence de ces points chauds au niveau de quelques microns de l'interface *Cr/MgO*. Une observation planaire serait donc une éventuelle solution pour mettre en évidence ces défauts.

5.7 Conclusion

Nous avons réussi dans ce chapitre à combiner deux effets : des effets de magnétorésistance tunnel et ceux du switching dans des jonctions tunnel à base de *MgO* dopées au chrome. Dans un premier temps, ceci permettrait d'étudier d'avantage les systèmes *Fe/MgO/Fe* à quatre degrés de liberté, deux configurations magnétiques parallèles et antiparallèles contrôlées par application d'un champ magnétique, et deux (ou plusieurs) par application d'un champ électrique. Dans un second temps, ceci nous permettrait de comprendre les origines des mécanismes mis en jeu lors des basculements de résistance par application d'un champ électrique. On peut en effet sonder les états électroniques dus aux défauts dans la barrière et mesurer leur polarisation en spin (pour nos échantillons, les défauts semblent être dépolarisés).

Finalement, nous avons présenté un modèle de transport qualitatif via deux canaux : l'un est associé à la conduction élastique par effet tunnel via la barrière de *MgO*, l'autre est lié à des points chauds de forte conductance ne contribuant pas à la magnétorésistance, mais basculant d'un état de résistance à un autre.

Chapitre 6

Systèmes $Fe/V/MgO/Fe$

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au système $Fe/V/MgO/Fe$. Nous verrons que l'introduction d'une couche de vanadium entre le Fe et le MgO provoque des instabilités et des hystérèses systématiques dans les courbes $I(V)$. On remarquera aussi que l'épaisseur de la couche de vanadium joue un rôle majeur dans l'apparition des effets magnétorésistifs : un système $Fe/V/MgO/Fe$ présentant des épaisseurs de vanadium de l'ordre de $1,3\text{ nm}$ ne montrent pas de magnétorésistance. Par contre, pour une épaisseur de l'ordre de $0,3\text{ nm}$, la TMR demeure mesurable et même élevée.

Le choix du vanadium comme couche d'insertion porte sur plusieurs raisons. Parmi celles-ci : la bonne épitaxie de ces échantillons. Les clichés *RHEED* pris en fin de dépôt ont montré une bonne qualité cristalline de ces systèmes. Par ailleurs, les données thermodynamiques indiquent une très forte affinité du vanadium pour l'oxygène. La présence d'un oxyde de vanadium à l'interface pourrait induire une discontinuité de la conductance au passage de la transition métal-isolant pour VO_x [13].

Nous présenterons un modèle phénoménologique décrivant les effets de switch observés [62]. Ensuite, nous discuterons à la fin de ce chapitre d'un modèle à double puits pour un électron, qui suppose qu'un piégeage d'électrons est l'origine microscopique de la modification de la conductance tunnel.

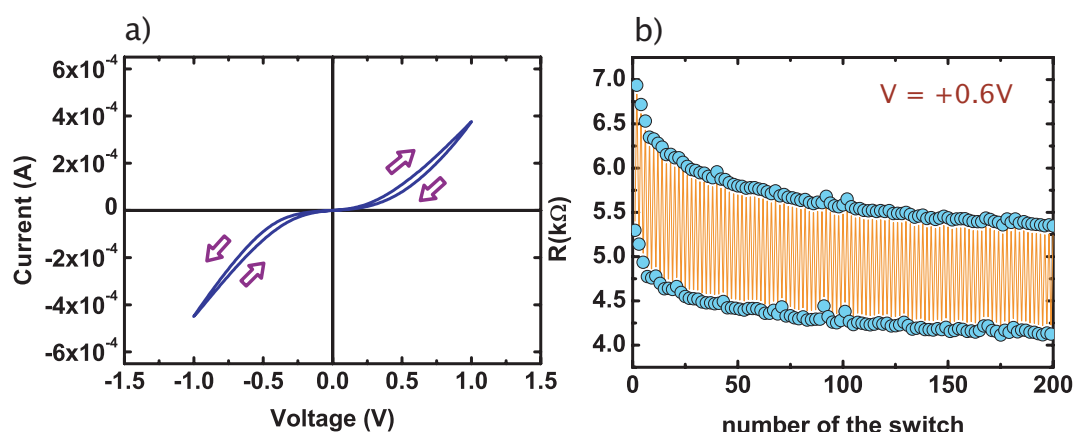


FIGURE 6.1 – a) Caractéristique $I(V)$ mesurée pour un échantillon $Fe/V(1,3\text{ nm})/MgO/Fe$. b) Résistance en fonction du nombre de switchs ($R(n)$) mesurée à $+0,6\text{ V}$ sur la branche aller et retour lors de 200 cycles successifs de $+1\text{ V}$ à -1 V .

6.1 Mesures de transport

6.1.1 Caractéristiques $I(V)$

Une insertion de quelques couches atomiques de vanadium ($1,3\text{ nm}$) dans un système $Fe/MgO/Fe$ conduit aussi à des effets de switch. Les caractéristiques $I(V)$ montrent des courbes hystérétiques très marquées et sans effet de seuil (figure 6.1 (a)). Le sens de parcours des cycles est toujours le même : la résistance s'accroît pour une tension appliquée positive et inversement pour une tension négative. Ce comportement est obtenu sur la majorité des jonctions tunnel du même échantillon. On remarque aussi, pour la plupart des jonctions mesurées une asymétrie dans les courbes $I(V)$. La reproductibilité du switch sur une même jonction semble très bonne : nous avons pu effectuer sur plusieurs jonctions 200 cycles successifs, tous présentent la même allure hystérétique. Notons également que les courbes $R(n)$ mesurées à $+0,6\text{ V}$ sont très reproductibles d'une jonction à l'autre (figure 6.1 (b)), tous présentant la même allure avec toutefois une dérive sur les premiers cycles. Pour ces courbes on trouve un rapport $R_{ON}/R_{OFF} = 77\%$.

Des mesures $I(V)$ en fonction de la vitesse de balayage ont été également effectuées. Nous avons constaté que l'ouverture des cycles $I(V)$ dépend fortement de la vitesse de balayage. Nous y reviendrons plus loin.

6.1.2 Mesures en mode statique

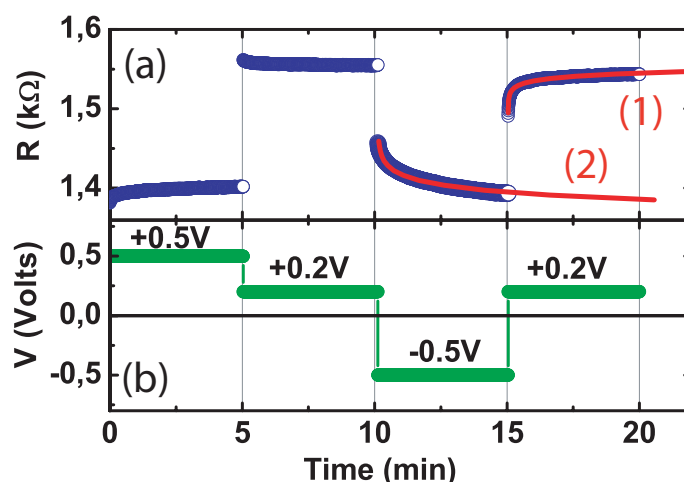


FIGURE 6.2 – a) Relaxations de la résistance en fonction du temps ($R(t)$) pour une jonction tunnel $Fe/V(1,3\text{ nm})/MgO/Fe$. Les ajustements (1) et (2) sont faits au moyen d'une courbe logarithmique (en rouge). b) Plateaux en tension appliqués en fonction du temps.

Etudions tout d'abord l'effet d'une tension constante sur ces échantillons : on observe une évolution continue de la résistance sous application d'une tension constante. Le sens de relaxation des résistances dépend non seulement de la polarité de la tension mais aussi de l'histoire électrique de la jonction. En effet, si on applique à la jonction un palier à une tension V_2 (après un palier à V_1), le sens de la relaxation dépend du signe de $V_2 - V_1$ (figure 6.2). Remarquons ici, que ces courbes de relaxation peuvent être ajustées par des courbes logarithmiques (figure 6.4).

Des mesures similaires ont été réalisées par *R. Oligschlaeger et al.* [65] sur des systèmes $BaTiO_3$ (figure 6.3). On retrouve la même allure des cycles hystérèses, ainsi que l'évolution sous tension constante. Aucun modèle n'a été avancé par ces auteurs pour expliquer ces phénomènes ; seul un effet électrochimique a été évoqué.

6.1.3 Mesures en mode pulsé

Des mesures en mode pulsé ont été également effectuées pour tester la réponse des systèmes $Fe/V/MgO/Fe$ à des impulsions en tension ($V_{pulse} = \pm 1\text{ V}$) (figure

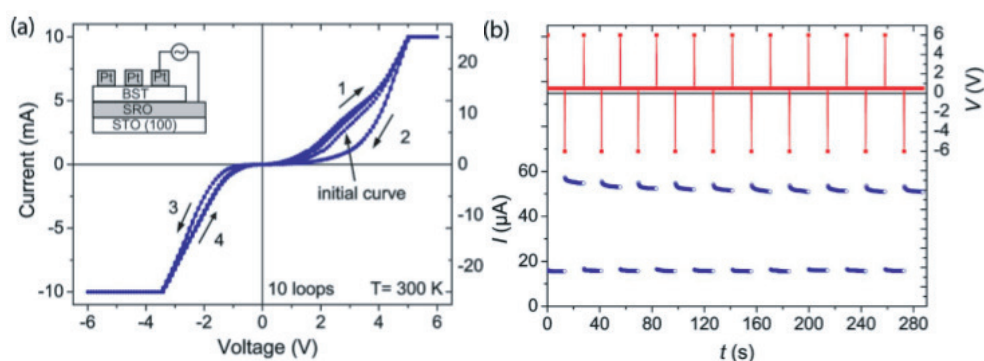


FIGURE 6.3 – a) 10 cycles $I(V)$ successifs d'un système $BaTiO_3$. b) Relaxation de l'état "ON" et "OFF" après application d'une tension en courant négative et positive respectivement. D'après [65].

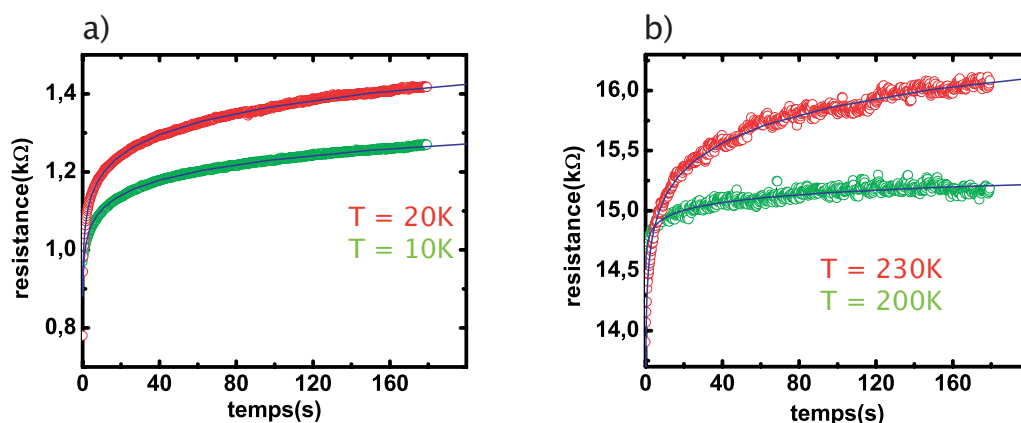


FIGURE 6.4 – Relaxation de la résistance sous une tension constante $V = 0,4 V$ pour différentes températures. L'épaisseur de vanadium est de $1,3 nm$. a) Deux courbes de relaxation à basse température, $T = 10 K$ (en vert) et $T = 20 K$ (en rouge). b) Deux courbes de relaxation à des températures plus élevées, $T = 200 K$ (en vert) et $T = 230 K$ (en rouge).

6.5 (a)). La durée des impulsions utilisées est relativement longue (de l'ordre de quelques dixièmes de secondes comparé aux mesures effectuées par *A. Beck et al.* [7] sur des systèmes $SrZrO_3$: quelques dizaines de nanoseconde sont utilisées). Elles montrent une évolution rapide de la résistance, qui dépend du signe de l'impulsion appliquée, suivie vers un même niveau. Ainsi, l'écriture d'un niveau par une impulsion sera effacée après quelques centaines de secondes (figure 6.5 (b)).

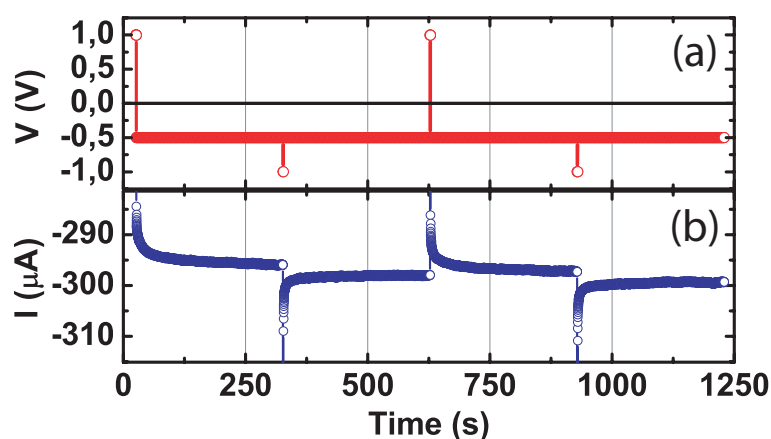


FIGURE 6.5 – a) Impulsions successives de 1 seconde à $+1\text{ V}$ et -1 V . b) Réponse en courant de la jonction, mesurée à -0.5 V . Une certaine analogie existe avec les mesures montrées sur la figure 6.3.

6.1.4 Mesures de magnétorésistance tunnel

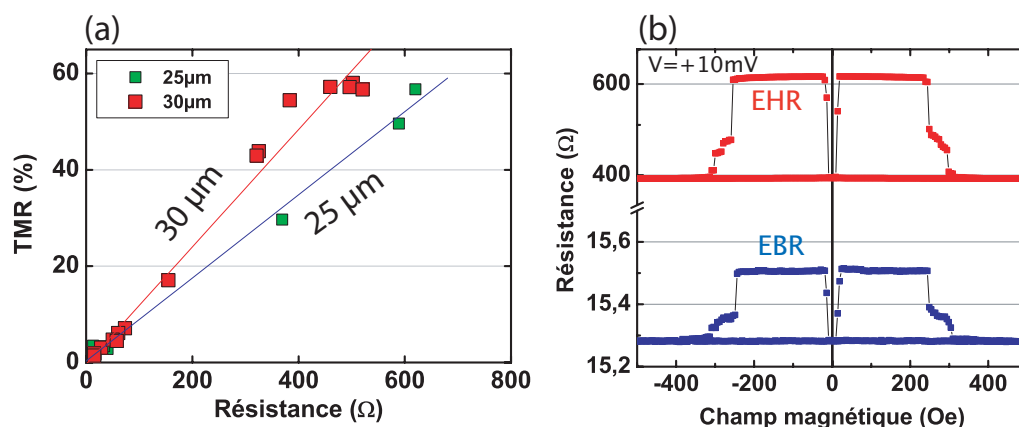


FIGURE 6.6 – a) Dépendance de la magnétorésistance tunnel en fonction de la résistance pour deux jonctions ($30\mu\text{m}$ et $25\mu\text{m}$) d'un même échantillon $\text{Fe}/\text{V}(0,3\text{ nm})/\text{MgO}/\text{Fe}$. b) TMR mesurée à 10 mV en état de haute résistance (EHR en rouge) et en état de basse résistance (EBR en bleu).

Les systèmes $\text{Fe}/\text{V}/\text{MgO}/\text{Fe}$ présentant des épaisseurs de vanadium de l'ordre de $1,3\text{ nm}$ ne montrent pas de magnétorésistance. Par contre, pour une épaisseur de l'ordre de $0,3\text{ nm}$, la TMR demeure mesurable et même élevée sur plusieurs jonctions d'un même échantillon (jusqu'à 60 %) (figure 6.6 (b)). Ainsi, nous avons

donc réalisé les mêmes mesures effectuées sur les systèmes $Fe/Cr/MgO/Fe$ (figure 6.6 (a)) (voir chapitre précédent §paragraphe 1.4; $TMR(R)$ dans le cas du chrome). Ici encore, on fait appel au modèle à deux canaux, l'un étant lié à la conductance tunnel polarisée en spin, l'autre étant lié aux défauts, sans effet de la polarisation en spin. La TMR n'est plus une fonction linéaire de R dans la mesure où elle n'est plus négligeable devant 1 (figure 6.6 (a)), et donc l'approximation du paragraphe 5.3 n'est plus valable dans ce cas. Par contre, on peut toujours écrire que $G_P = G_{AP} + \Delta G_0$ avec ΔG_0 indépendant de la valeur de la résistance R . Ceci est la confirmation du modèle à deux canaux.

6.2 Reproductibilité du switch

Certains échantillons montrent une fatigue et dérivent vers des courants très élevés, puis claquent. D'autres, montrent des cycles d'hystérésis stables et très reproductibles, mais l'ouverture du cycle ou le seuil changent d'une jonction à l'autre. Nous allons détailler la statistique de ces résultats dans cette section.

6.2.1 Reproductibilité d'une jonction à l'autre

Pour les systèmes $Fe/V/MgO/Fe$, l'épaisseur de la couche de vanadium est un paramètre fondamental : les jonctions présentant des épaisseurs de vanadium de l'ordre de $1,3\text{ nm}$ montrent toutes des cycles hystérésis stables et très reproductibles (voire les cycles $I(V)$ au §paragraphe 6.1.1). Par contre, dès que cette épaisseur décroît, l'effet de switch, même s'il est observé sur la plupart des jonctions, n'est plus tout à fait systématique.

Dans le cas des jonctions comportant $1,3\text{ nm}$ de vanadium, les caractéristiques $I(V)$ montrent des courbes hystérésis continues, et des relaxations logarithmiques en fonction du temps à tension constante. Ceci suggère la présence d'un grand nombre de défauts sur une même jonction. On pourrait donc espérer un comportement moyen, issu d'une statistique sur un grand nombre de défauts, de façon à obtenir une bonne reproductibilité d'une jonction à l'autre. Cependant, comme il a été montré par *V. Da Costa* [18], il se peut que ces fluctuations sur un grand nombre de défauts n'aboutissent pas à un comportement moyen typique. En effet, la conductance tunnel dépend exponentiellement de l'épaisseur de la barrière. Ceci a pour conséquence que la conductance puisse être dominée par quelques points chauds, quelques événements rares. Or la distribution de ces quelques points chauds pourrait varier d'une jonction à l'autre. Seules des mesures locales, par

AFM conducteur, pourraient peut-être nous renseigner sur ce point.

6.2.2 Reproductibilité d'un échantillon à l'autre

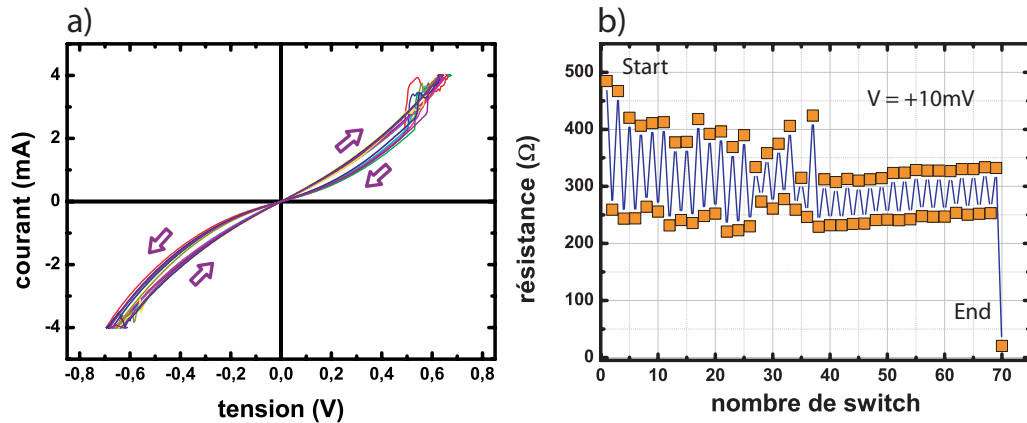


FIGURE 6.7 – a) Courbes $I(V)$ successives d'une jonction $Fe/V(1,3\text{nm})/MgO/Fe$. b) Résistance en fonction du nombre de switch ($R(n)$) mesurée à $+10\text{mV}$ sur la branche aller et retour. La jonction évolue vers un court-circuit.

Nous avons mentionné au chapitre 3 (structuration), que le processus de structuration des jonctions tunnel n'était pas à l'origine du phénomène du switch. Le transport tunnel se fait bien à travers la barrière de MgO et non pas dans l'isolant épais de SiO_2 . Ceci n'écarte pas la possibilité d'avoir des effets imprévisibles induits par le processus de lithographie. Est-il possible que les conditions imposées à la jonction vierge déterminent sa capacité de switch ?

Les étapes de notre procédé technologique, notamment la gravure ionique, doivent avoir une influence sur le transport de nos jonctions tunnel. Il serait donc nécessaire, afin d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures de transport, de s'assurer que la quantité de charges écoulées dans l'échantillon lors de la gravure est la même d'un échantillon à l'autre.

Pour donner un exemple, la figure 6.7 présente un échantillon réalisé en même temps que celui donnant des cycles hystérésis stables présentés plus haut (figure 6.1). Ici encore, on obtient des effets de switch reproductibles (figure 6.7 (a)). Ces systèmes présentent une certaine fragilité qui les font converger vers un état de très

basse résistance (court-circuit) après quelques dizaines de cycles (figure 6.7 (b)). Ceci revient à dire que ces échantillons, structurés avec le même procédé technologique, ne donnent pas les mêmes résultats. Il existe une certaine dépendance entre échantillon et process.

Dans le cadre d'une collaboration avec le *LPM (Laboratoire de Physique des Matériaux)* à Nancy, nous avons structuré des échantillons similaires utilisant un autre procédé technologique (voire la thèse de Jérôme FAURE-VINCENT) afin de voir l'influence du processus sur l'effet de switch : il s'avère que les échantillons $Fe/Cr/MgO/Fe$ montrent beaucoup moins souvent un effet de switch, même si des instabilités ont également été observées. Par contre les systèmes avec du vanadium montrent des effets de switch instables et similaires aux observations de la figure 6.7. Ceci nous conduit à conclure que le procédé technologique n'est pas à l'origine du phénomène de switch, mais il peut l'influencer.

6.3 Mesures AFM

Pour connaître la nature des phénomènes responsables de ces effets de switch dans les systèmes $Fe/V/MgO/Fe/Co/Pt$, nous avons été amené à faire des analyses en champs proche par *AFM* équipée d'une pointe conductrice (*C-AFM*) (figure 6.8), en collaboration avec *Victor DaCosta*.

Les scans *C-AFM* sont réalisés sur des piliers structurés par lithographie optique et gravure ionique sèche (voire chapitre 3 §paragraphe 3.3.2). L'inhomogénéité des images en courant, observée pour les systèmes $Fe/MgO/Fe/Pt$ et $Fe/V/MgO/Fe/Pt$ (état vierge), montre la présence de points de conduction plus élevée ou "points chauds". Ces observations illustrent que l'injection de courant se fait localement de la pointe vers l'électrode inférieure de Fe : dans le cas d'une électrode supérieure équipotentielle, les images en courant devraient présenter aussi une uniformité en courant, ce qui n'est pas vrai dans notre cas. Il est également possible de comparer ces observations avec celles de *Victor DaCosta* [18] sur des barrière tunnel d'alumine Al_2O_3 , dont il a caractérisé les défauts dus à des fluctuations d'épaisseur de la barrière (1 à 2 Å).

Pour les piliers Fe/MgO sans l'électrode supérieure de Fe/Pt , nous n'avons pas pu réaliser des cartographies directement sur la barrière tunnel de MgO : il semble que la surface de MgO se modifie facilement au contact de l'air.

La figure 6.8 montre une image obtenue à l'aide d'une pointe de *Si* recouverte

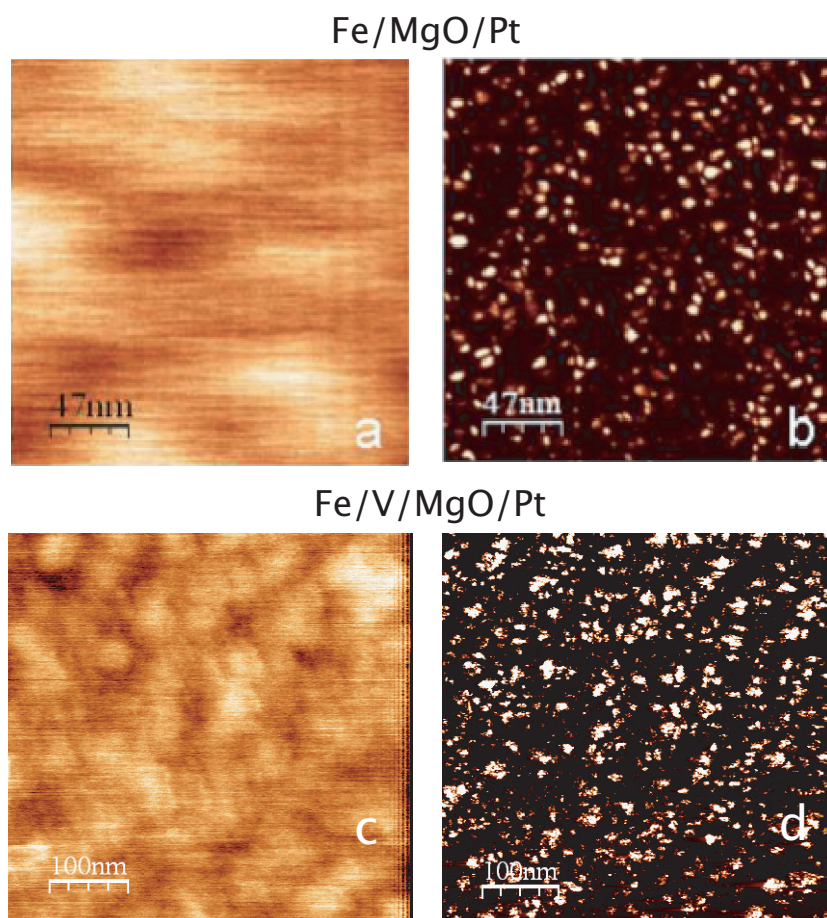


FIGURE 6.8 – Images AFM de deux jonctions tunnels. (a) et (b) : $Fe/MgO/Pt$. (c) et (d) $Fe/V(0,3\text{ nm})/MgO/Fe/Co/Pt$. a) Image topographique sur la jonction $Fe/MgO/Pt$. b) Image en courant mesurée sur la même zone. c) et d) Les mêmes mesures pour $Fe/V(0,3\text{ nm})/MgO/Fe/Co/Pt$. Les points saturés (en blanc sur l'image) correspondent à un courant supérieur à 10 nA .

de TiN , sur un pilier $Fe/V(0,3\text{ nm})/MgO/Fe/Pt$. Ces observations montrent la présence de défauts au sein de la barrière MgO non corrélés à la rugosité au niveau de la surface du pilier. Cependant, on ne peut conclure quant à leur participation dans les effets de switch. En effet, comme le montre la figure 6.8 (a) et (b), ces défauts sont aussi présents dans des systèmes $Fe/MgO/Fe$ sans vanadium ou chrome, ce qui peut traduire la présence de lacunes d'oxygène dans la barrière comme observé sur d'autres systèmes [90, 102, 55].

Pour mettre en évidence la nature des points chauds qui peuvent contribuer

au basculement de la résistance dans les systèmes avec vanadium ou chrome, il semble nécessaire de faire des cartographies de courant par $C-AFM$ dans l'état à haute résistance (état vierge du système) et dans l'état à basse résistance. Ceci nous permettra de conclure le nombre de points chauds qui donnent naissance à ces effets de switch [?]. Pour cela, nous avons fait quelques modifications au niveau de notre masque de lithographie, de façon à ne pas métalliser complètement l'électrode supérieure. En effet, le dépôt de la couche d' Au épaisse en étape finale couvrira une partie du pilier, laissant ainsi une zone libre pour la pointe $C-AFM$ afin de conserver un transport tunnel dans un régime balistique. Ces mesures sont en cours de développement (d'autres mesures $C-AFM$ à basse température sont aussi prévues prochainement).

6.4 Modèle hystérétique

Nous avons vu que l'insertion d'une couche de vanadium à l'interface Fe/MgO se manifestait par des hystérèses dans les cycles $I(V)$. Quel est alors le rôle joué par le vanadium dans l'apparition de ces phénomènes de switch ?

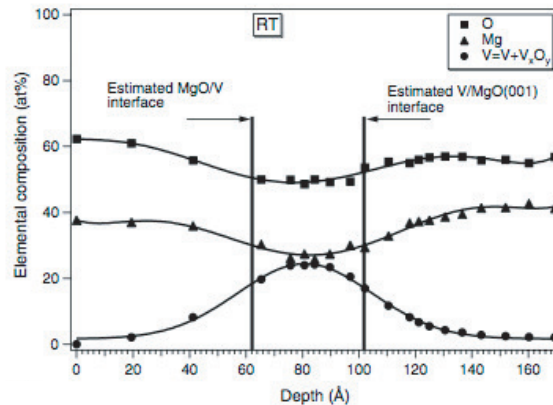


FIGURE 6.9 – Profil XPS d'oxygène et vanadium dans un système $MgO/V/MgO(001)$. D'après [71].

Les études menées par *Cebollada et al.* sur les systèmes $MgO/V/MgO$ au moyen de la spectroscopie XPS ont montrées que ces interfaces n'étaient pas parfaites [71]. En effet, il a observé que le vanadium peut diffuser dans le MgO . Ou encore, une oxydation du vanadium sur quelques dizaines de nanomètre peut aussi avoir lieu (figure 6.9). On retrouve alors les hypothèses déjà avancées au chapitre

précédant concernant le cas des systèmes dopés au chrome : on peut en effet avoir une diffusion des cations V^{2+} dans la barrière MgO [94] ou une oxydation de la couche du vanadium à l'interface V/MgO [109]. De plus, les données thermodynamiques montrent que la vanadium présente une très forte affinité pour l'oxygène, de façon encore plus marquée que le chrome : $\Delta H_{V_3O_5} = -385kJ/mol$ contre $\Delta H_{Cr_2O_3} = -275kJ/mol$ pour le chrome.

Donc, pour résumer, si les cations de vanadium ou les lacunes d'oxygène se déplacent sous l'effet du champ électrique, l'épaisseur effective de la barrière de potentiel doit varier avec l'application d'une tension. Il est possible de quantifier cette modification de la barrière dans un modèle inspiré de la modélisation en memristor.

6.4.1 Le modèle hystérétique avec variation de l'épaisseur de barrière

Le modèle phénoménologique que nous proposons ici, ne détaille pas les mécanismes d'électromigration modifiant la barrière, mais suppose une modification de l'épaisseur effective de la barrière en fonction du courant électrique ou du champ électrique à travers la barrière.

Rappelons que les cycles $I(V)$ sont asymétriques. Or, on obtient, lors de balayages symétriques (de $+V$ à $-V$), un régime stationnaire et reproductible. Si les modifications subies par la barrière étaient principalement liées à l'intégrale du courant qui la traverse, les effets en tension positive et en tension négative ne devraient pas se compenser et l'on devrait observer une évolution des courbes $I(V)$, sans régime stationnaire. Ceci nous amène à supposer que c'est le champ électrique qu'il faut inclure dans le modèle.

En outre, les quelques mesures que nous avons réalisées sur des balayages asymétriques semblent confirmer cette dérive (voir §paragraphe 6.5.1) : autour de $20 K$, un comportement diode presque parfait apparaît après un cycle $I(V)$ entre $+V$ et $-V$. Donnant ainsi un courant en tension négative très faible (de l'ordre de $10^{-8} A$). Tandis qu'une excursion en tension positive donne naissance à des cycles hystérésis. Ceci revient à dire, que la barrière effective est modifiée par application d'un champ électrique et non par un courant électrique. En se référant au modèle développé par *Strukov et al.* [83], on peut donc affirmer que l'épaisseur effective h de la barrière varie en fonction de la tension appliquée u selon l'équation :

$$\frac{\partial h(t)}{\partial t} = \alpha \cdot u(t) \quad (6.1)$$

Cependant, dans cette hypothèse, le sens d'évolution de la résistance ne devrait dépendre que du signe de la tension. Or nous avons vu au paragraphe 6.1.2, que la relaxation en fonction du temps dépendait également de l'histoire électrique de la jonction (de $V_2 - V_1$). Une application de deux paliers en tension de $+0.5 V$ et $+0.2 V$ successifs, fait croître la résistance dans un premier temps, et la relaxer vers des valeurs plus faibles dans le second. Ceci implique qu'un nouveau terme intervient dans l'évolution de l'épaisseur effective. On suppose donc que ce terme correspond à un retour spontané à une épaisseur d'équilibre que l'on note h_0 . Il s'agirait donc d'un terme de rappel, lié par exemple à une réaction chimique inverse stabilisant en quelque sorte la barrière, tandis que l'application d'une tension conduirait à une évolution de l'épaisseur effective h . Dans ce cas, l'équation 6.1 devient :

$$\frac{\partial h(t)}{\partial t} = \alpha \cdot u(t) - \beta(h - h_0) \quad (6.2)$$

Supposons maintenant que nous appliquons une tension sinusoïdale au système :

$$u(t) = u_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (6.3)$$

La résolution de cette équation aboutit alors à :

$$h = h_0 + \frac{\alpha \cdot u_0}{\omega^2 + \beta^2} \cdot (\omega \cdot \sin(\omega \cdot t) + \beta \cdot \cos(\omega \cdot t)) \quad (6.4)$$

Rappelons nous que dans le cas des jonctions tunnel magnétiques avec chrome [32], ou les travaux effectués par *Freitas et al.* [92] sur les barrières d'alumine Al_2O_3 , la plus grande partie de la barrière n'est pas affectée sous application d'un champ électrique. Si on suppose que ceci est vrai pour les systèmes avec le vanadium, seuls quelques points chauds seraient impliqués par l'effet d'électromigration. Donc, si on considère une dépendance exponentielle de la conductance en fonction de l'épaisseur effective de la barrière, on obtient :

$$G = G_0 + G_1 \cdot e^{\frac{-\alpha \cdot u_0}{\omega^2 + \beta^2} \cdot (\omega \cdot \sin(\omega \cdot t) + \beta \cdot \cos(\omega \cdot t))} \quad (6.5)$$

Et si l'on pose :

$$x = \frac{\omega}{\beta} \quad \text{et} \quad y = \frac{\alpha\gamma u_0}{\beta} \quad (6.6)$$

L'équation 6.9 devient :

$$G = G_0 + G_1 \cdot e^{\frac{y}{1+x^2} \cdot (x \cdot \sin(\omega \cdot t) + \cos(\omega \cdot t))} \quad (6.7)$$

Ici G_0 correspondant à la conductance non modifiée du reste de la jonction. L'addition du second terme dans la formule 6.2 rend la courbe $I(V)$ asymétrique. Si ce terme s'annule, résistance et courant sont en quadrature de phase et l'ouverture de l'hystérèse est la même sous tension positive ou négative. Par contre, la présence de ce terme rend les courbes $I(V)$ asymétriques : un coefficient $e^{\frac{2 \cdot y \cdot \cos \omega t}{1+x^2}}$ apparaît entre chacune des branches. Cette asymétrie marquée est en bon accord avec les caractéristiques $I(V)$ obtenues pour nos jonctions (figure 6.10). L'ajustement des paramètres x et y permet de retrouver les mêmes caractéristiques $I(V)$ observées expérimentalement (figure 6.10).

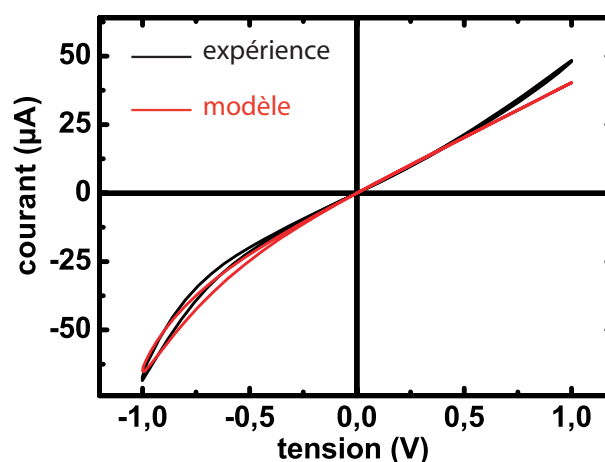


FIGURE 6.10 – Courbes $I(V)$ d'une jonction $Fe/V(1,3 \text{ nm})/MgO/Fe$ avec un ajustement utilisant le modèle 6.7. Les paramètres de l'ajustement sont : $x = 0,15$, $y = 2,2$, $G_0 = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ S}$ et $G_1 = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ S}$.

6.4.2 Effets de la fréquence

Dans le modèle de *Strukov et al.* [83] l'ouverture de l'hystérèse doit décroître en fonction de la fréquence de balayage en tension. Pour cela, nos observations méritent également d'être confrontées au modèle théorique présenté plus haut en

ce qui concerne l'effet de la fréquence de balayage en tension. Contrairement aux observations de *Strukov* [83], notre modèle modifié (avec β non nul) prévoit un comportement non monotone en fonction de la fréquence de balayage en tension (voir figure 6.11 (a)). A basse fréquence ($\beta \ll \omega$) l'hystérèse croît avec la fréquence de balayage, tandis qu'à haute fréquence ($\beta \gg \omega$), on retrouve la décroissance prédite par *Strukov*.

Pour vérifier ceci expérimentalement, nous avons utilisé une électronique de balayage et acquisition rapide permettant ainsi de faire des cycles $I(V)$ à des vitesses de balayage élevées. La figure 6.11 (b) est un exemple de mesure sur une jonction de $25 \mu m$ de diamètre. On remarque bien, si l'on regarde la courbe de ΔI de la branche positive, que l'hystérèse croît dans un premier temps jusqu'à une certaine valeur (de l'ordre de 1 volt/s), puis décroît au-delà de cette valeur.

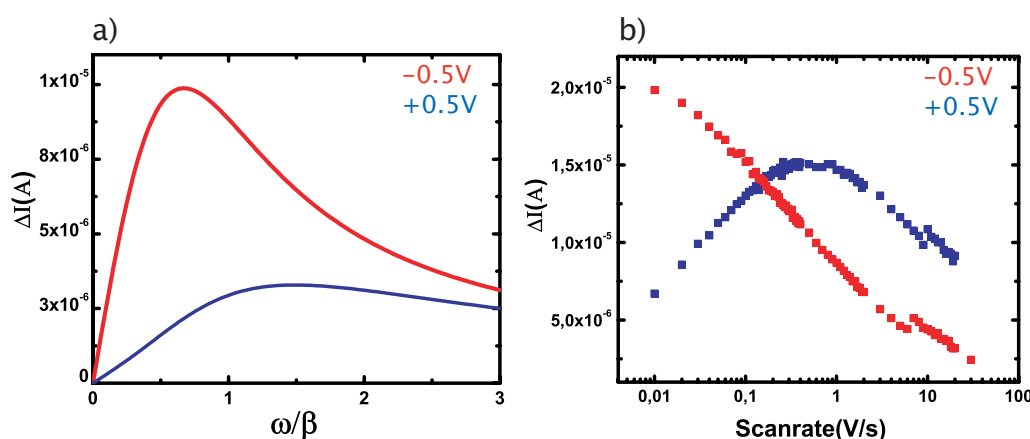


FIGURE 6.11 – a) ΔI_{th} en valeur absolue mesurée sous une tension appliquée de $+0,5 V$ (en bleu) et $-0,5 V$ (en rouge). b) Idem, ΔI_{exp} . Des changements de gamme donnent lieu aux discontinuités observées.

Ces observations montrent bien que notre modèle rend compte de façon cohérente de l'effet de la fréquence sur le phénomène de switching. L'introduction du terme $-\beta(h - h_0)$ dans l'équation 6.2 semble donc être justifiée. Notons ici que dans le cas des ΔI en tension négative, on n'observe pas la phase de croissance de l'hystérèse à basse fréquence. Par contre, la phase de décroissance à haute fréquence demeure observable.

Pour résumer, ce modèle nous a permis de décrire simplement les effets de switch observés dans les courbes $I(V)$ des systèmes $Fe/V(0.3 \text{ nm})/MgO/Fe$. Par

contre, nous n'avons aucune indication sur les origines des phénomènes microscopiques impliqués. Cependant, nous pourrions peut-être aboutir à une mise en équation semblable dans le cadre d'une explication par effet de charge. Il faudrait dans ce cas plus d'arguments pour pouvoir confirmer que l'électromigration est à l'origine de ces phénomènes de switching.

6.5 Effet de la température

6.5.1 Caractéristiques $I(V)$ à basse température

Nous avons réalisé des caractéristiques $I(V)$ ($\pm 600\text{ mV}$) en descendant en température de 300 K à 10 K (figure 6.12 (a)). On observe une asymétrie des courbes $I(V)$ qui devient plus importante à basse température. Pour des tensions positives ($V > +200\text{ mV}$), le courant croît à basse température et est proportionnel à $1/T^2$. Tandis qu'en tension négative, le courant décroît rapidement vers des valeurs très faibles (figure 6.12 (d)). L'hystérèse en courant décroît globalement avec la température. Plus exactement, elle passe par un minimum pour une température de l'ordre de 40 K . (figure 6.12 (a)). D'autres jonctions du même échantillon montrent même des comportements de type diode (figure 6.13 (a)), avec un courant très faible en tension négative et un courant élevé en tension positive.

L'interprétation de ces mesures n'est pas triviale : l'hypothèse d'une création d'une barrière d'oxyde de vanadium au niveau de l'interface Fe/MgO serait compatible avec l'apparition d'un effet diode dans nos jonctions tunnel. Une telle barrière jouerait donc le rôle d'une seconde barrière au voisinage du MgO . Cependant aucune transition du type métal-isolant n'est observée, qui serait la signature de l'oxyde de vanadium.

En effet, dans cette structure à deux barrières asymétriques en hauteur et en épaisseur, on peut imaginer que l'application d'une tension positive (figure 6.13 (d)), permet aux électrons de traverser seulement la barrière de l'oxyde de vanadium. Tandis que sous application d'une tension négative (figure 6.13 (c)), ils verront les deux barrières.

Cependant, on peut conclure du comportement diode présenté sur la figure 6.13, que toute la barrière serait impliquée dans ces effets de switch. Donc, la formation d'un oxyde de vanadium ne serait absolument pas un phénomène local, mais un phénomène sur toute la surface de la jonction. Ce qui contredit nos hypothèses présentées plus haut. Il faut donc prendre en considération que le vanadium

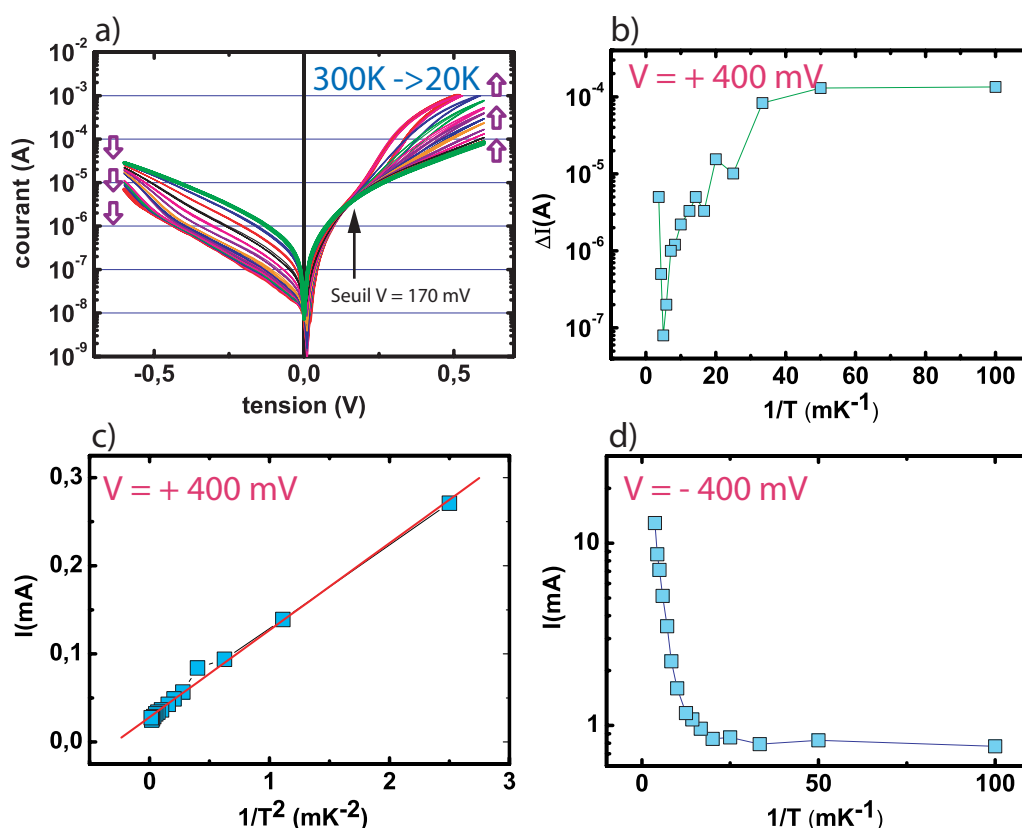


FIGURE 6.12 – a) Caractéristiques $I(V)$ d'une jonction $Fe/V(1,3\text{ nm})/MgO/Fe$. Les flèches indiquent le sens de l'évolution des courbes en descendant en température ($300\text{ K} \rightarrow 20\text{ K}$). L'asymétrie des courbes augmente à basse température. b) L'hystérèse en courant mesuré à $+400\text{ mV}$. c) Courant en fonction de $1/T^2$ mesurée à $+400\text{ mV}$. d) Courant en fonction de $1/T$ mesurée à -400 mV .

présent à l'interface Fe/MgO s'oxyde sur toute la surface, et seul quelques défauts seraient donc à l'origine des ouvertures observées dans les caractéristiques $I(V)$.

6.5.2 Bruits télégraphiques

Un bruit télégraphique a été également observé systématiquement sur ces jonctions à basse température (figure 6.14 (a) et (b)). Il serait tentant d'attribuer ce bruit à la fluctuation de conductance au niveau d'un défaut unique ou de quelques défauts. Ce pourrait être une lacune d'oxygène ou un ion vanadium se déplaçant dans un défaut entre différentes positions métastables. Pour intégrer ceci dans notre

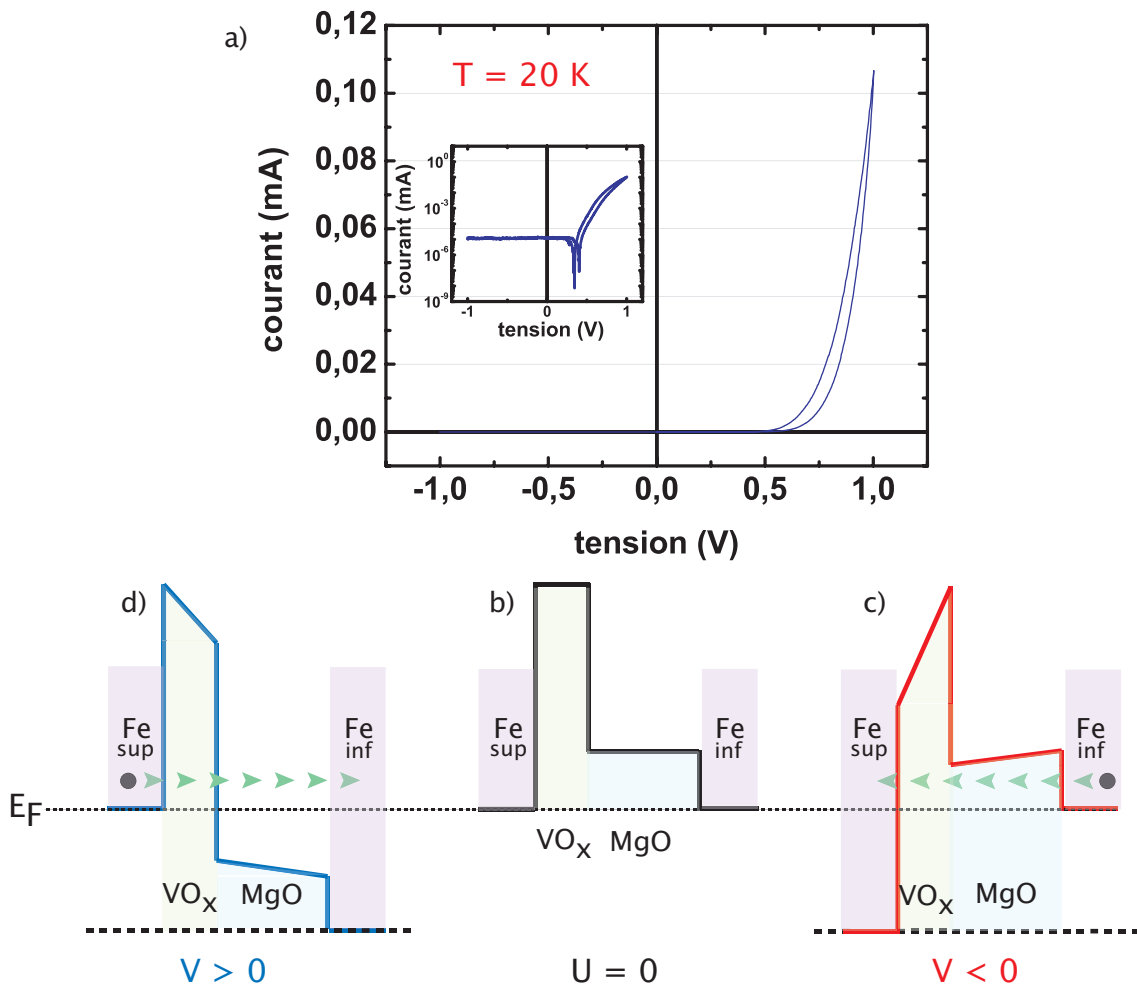


FIGURE 6.13 – a) Courbe $I(V)$ d'une jonction $Fe/V(1,3 \text{ nm})/MgO/Fe$ mesurée à $T = 20 \text{ K}$. b) Schéma de potentiel pour une structure à deux barrières VO_x et MgO asymétriques. c) Application d'une tension positive : transport tunnel à travers les deux barrières. d) Application d'une tension négative : transport tunnel au dessus de la barrière MgO .

modèle à deux canaux, on suppose que ces défauts sont en parallèle avec les autres canaux. On peut donc évaluer les valeurs ΔG (sauts de conductance) liées aux déplacements des ions oxygène ou vanadium lors du bruit télégraphique. Remarquons aussi que celui-ci varie avec la température. Les valeurs ΔG sont de l'ordre de quelques dixièmes de μS à basse température. Ces valeurs sont plus faibles que celles calculées par *Vedyayev* [89] ou *Freitas* [93] dans le cas de "pinholes" dans des

barrières d'alumine, ce qui suggère que l'on a affaire à des fluctuations d'épaisseurs ou à des défauts dans la barrière, mais pas à un "trou" de nature métallique dans la barrière.

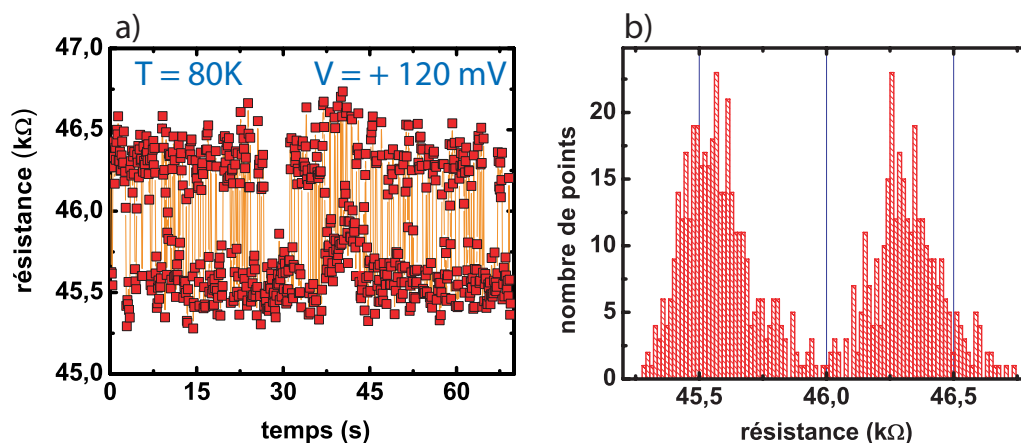


FIGURE 6.14 – a) Bruit télégraphique mesuré à basse température (80 K), sous une tension de +120 mV. b) Histogramme de la courbe (a), montrant les deux populations de défauts.

6.6 Modèle à double puits

Le travail suivant a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec *Eric Bertin* du Laboratoire de Physique, Ecole Normale Supérieure de Lyon.

Jusqu'à présent, nous avons présenté un modèle hystérétique décrivant simplement les effets de switch [62]. Par contre, nous n'avons aucune indication sur les origines des phénomènes microscopiques impliqués. En outre, ce modèle ne nous permet pas de différencier les deux hypothèses suivantes : d'une part une électromigration des lacunes d'oxygène créant ainsi des canaux de haute conductance, et d'autre part une accumulation de charges au sein de la barrière, modifiant ainsi cette hauteur de potentiel, et donc le transport tunnel.

Nous allons présenter un modèle à double puits pour un électron, qui justifie en partie le modèle phénoménologique déjà évoqué plus haut, et soutient l'hypothèse d'un piégeage d'électrons comme étant l'origine microscopique de la modification de la conductance tunnel. En effet, nous avons observé un bruit télégraphique (figure 6.14), que nous pourrions attribuer à un déplacement ionique sur un défaut

ou au piégeage et dépiégeage électronique d'un défaut dans la barrière MgO .

Les doubles puits sont caractérisés par une hauteur de barrière de potentiel aléatoire entre les deux pièges. En supposant une distribution exponentielle de ces hauteurs de barrière, on obtient une loi de puissance entre l'ouverture de l'hystérèse ΔI et la fréquence de balayage en tension. De plus, l'exponentielle de cette loi de puissance est proportionnelle à la température. Des mesures systématiques en fonction de la température ont clairement confirmé ces prédictions théoriques.

6.6.1 Mise en évidence d'un piégeage d'électrons dans la barrière tunnel de MgO

Comme il a été montré sur la figure 6.12 (a), à basses températures, les courbes $I(V)$ présentent toujours un comportement hystérétique. Ces caractéristiques montrent un seuil de l'ordre de 170 mV en dessous duquel l'hystérèse n'est pas observée. Ici, nous allons citer uniquement les résultats pour des tensions positives : dans un régime de tensions faibles ($U < 170\text{ mV}$), un bruit télégraphique est observé (figure 6.14), ce qui prouve un comportement bistable de la jonction. Tant que la tension est inférieure au seuil, aucune relaxation de la conductance n'est observée sur de longues échelles de temps (la conductance reste constante pour une tension fixe). Rappelons ici, que les échantillons de référence $Fe/MgO/Fe$, qui ne montrent pas d'effets de switch ni de relaxation en fonction du temps, ne révèlent aucun bruit télégraphique. Ceci soutient l'hypothèse d'une corrélation entre le bruit observé et les mécanismes de basculement de résistance.

Dans le cas des systèmes montrant un bruit télégraphique, un changement infime de la tension appliquée, modifie les taux d'occupation des charges dans l'état de haute résistance et l'état de basse résistance. Ceci nous permet de tracer le rapport τ_1/τ_2 des taux d'occupation en fonction de la tension appliquée (τ_1 et τ_2 : temps d'occupation dans l'état de basse résistance et l'état de haute résistance respectivement). Ce rapport peut être ajusté par une exponentielle (voir la linéarité de la courbe logarithmique sur la figure 6.15 (b)). Si l'on suppose que le temps d'occupation dans les deux états obéit à une loi d'*Arrhenius* [82, 70], on obtient :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = K.e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (6.8)$$

où, $\Delta E = E_1 - E_2$, K est une constante, k_B est la constante de *Boltzmann* et T la température. On suppose que l'énergie des deux états E_1 et E_2 peut être écrite sous la forme suivante (figure 6.17) :

$$E_1 = E_1^0 + \alpha U \quad E_2 = E_2^0 - \alpha U \quad (6.9)$$

ici, U présente la tension appliquée au système, et E_i^0 définit l'énergie de l'état i sous tension nulle. Ainsi, à partir de la pente de $\ln(\tau_1/\tau_2)$, nous pouvons déduire $\frac{d\Delta E}{dU} = 2\alpha$. Ceci mène à $\frac{d\Delta E}{dU} = 135 \text{ meV/Volt}$ pour les mesures réalisées à $T = 80 \text{ K}$. Des résultats similaires ont été obtenus pour d'autres jonctions sur le même échantillon. En extrapolant la courbe de la figure 6.15 à tension nulle, on trouve $E^0 \equiv E_2^0 - E_1^0$ si l'on suppose que $K = 1$. On obtient alors une valeur de $E^0 = -19 \text{ meV}$.

Ces valeurs d'énergie d'activation E_0 , ainsi que la dépendance en tension (α) sont très faibles par rapport à celles reportées pour d'autres systèmes : $E_0 = 250 \text{ meV}$ dans le cas des systèmes $Se_{0.3}Ge_{0.7}$ dopés au Cuivre [82]. Ceci est d'autant plus remarquable du fait que nos valeurs sont obtenues pour du MgO , dans lequel les déplacements atomiques nécessitent de fortes énergies d'activation, de l'ordre de 2 eV [20]. Ceci est deux ordres de grandeur plus grand que ce que nous observons, et soutient donc l'hypothèse d'un piégeage d'électrons au lieu d'un déplacement atomique.

Il serait intéressant de faire les mêmes mesures en fonction de la température, mais l'obtention de telles données n'a pas été possible. Dans certains cas, aucun bruit télégraphique n'est observé après augmentation et stabilisation de la température (une durée de 15 min est nécessaire). Ce problème n'est pas aussi crucial lorsque la tension est modifiée pour une température donnée : ceci est effectué rapidement, et donc en "suivant" les deux états.

Cette dépendance en tension suggère fortement que les charges peuvent être piégées dans la barrière de MgO ou bien à l'interface : qu'elles soient piégées ou dépiégées, la hauteur de la barrière de potentielle peut être modifiée, et donc ceci influence la probabilité pour que les électrons passent par effet tunnel d'une électrode à l'autre. Un phénomène similaire a été observé dans des canaux *MOSFET* sous la grille d'oxyde isolant [70], ou dans des jonctions *Josephson* [95]. Dans les deux cas, des lacunes en oxygène dans l'oxyde engendrent des défauts dont la charge varie en fonction du temps, menant à un bruit télégraphique tel qu'il a été observé pour nos systèmes.

Dans notre cas, nous pouvons supposer que l'accumulation de la charge électrique, au sein de la barrière, peut changer localement sa hauteur de potentiel à cause des effets électrostatiques, et donc modifier la probabilité de passage des élec-

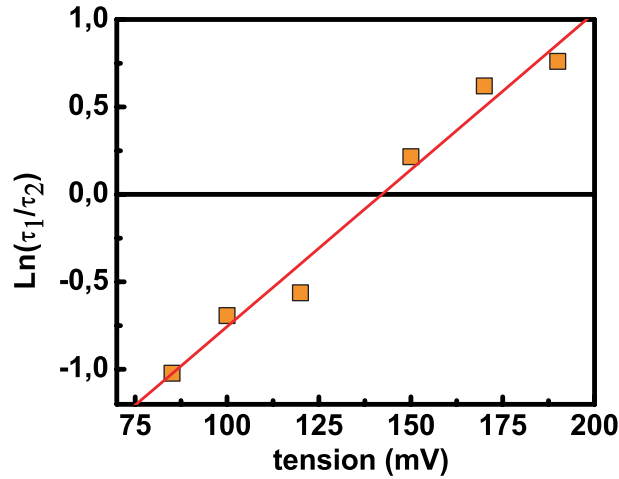


FIGURE 6.15 – $\ln(\tau_1/\tau_2)$ en fonction de la tension calculée à partir des données de l'histogramme de la figure 6.14. τ_1 et τ_2 : temps d'occupation des charges dans l'état de basse résistance et l'état de haute résistance respectivement

trons. Cet effet peut mener à de fortes variations de conductance lorsque le piège est situé sur un point chaud : il a été montré que le transport tunnel à travers des barrières très fines n'est pas homogène, mais dominé par des points chauds [18, 34]. Ils peuvent être dus à une barrière localement plus fine, à cause de la rugosité de l'oxyde ou un défaut. Cet effet d'événements rares explique qu'un piège situé sur un tel point puisse aboutir à des variations de conductance importante.

De plus, la valeur obtenue pour $\frac{d\Delta E}{dU}$, peut être liée à la position du défaut au sein de la barrière MgO . En effet, supposons que la particule chargée impliquée soit un électron, et que la position du piège soit à l'interface V/MgO , la variation de potentiel pour le déplacement de l'électron du piège à l'interface MgO/Fe est de $q.U$, avec q la charge de l'électron, et U la tension appliquée. La valeur de $\frac{d\Delta E}{dU}$ devrait alors être de 1 eV/Volt , ce qui est supérieur à la valeur mesurée. Ceci montre que les deux pièges ne peuvent pas être situés aux interfaces de la barrière MgO , mais plutôt à une distance d l'un de l'autre au sein de la barrière, avec :

$$d = \frac{d\Delta E}{dU} d_{MgO} \quad (6.10)$$

Ici, d_{MgO} correspond à l'épaisseur de la barrière MgO . On trouve alors une valeur de $d = 0,4 \text{ nm}$. Ce qui est cohérent avec la création de lacunes d'oxygène à l'interface inférieure avec la couche de vanadium : $0,4 \text{ nm}$ donne alors un ordre de grandeur de l'épaisseur de MgO contenant des pièges.

Il faut insister sur un autre point : sur la figure 6.14 (a) et (b), on peut remarquer que l'application d'une tension positive élevée, favorise les états de haute résistance. Suivant notre convention de polarité, une tension positive correspond à un déplacement d'électrons de l'interface inférieure (avec le vanadium) à l'interface supérieure. Dans le cas d'un piégeage électronique, cela suggère qu'une tension positive favorise un piège à l'interface V/MgO , et mène alors à un abaissement de la conductance à travers la barrière. De plus, sous tension positive, la dépendance en tension de l'énergie d'activation et la partie constante sont de signes opposés. Deux régimes peuvent alors être distingués dans la relation :

$$U_{th} = -E_0 \left(\frac{dE}{dU} \right)^{-1} \quad (6.11)$$

Dans notre cas U_{th} est de 140 mV . Cette valeur peut être comparée à la valeur seuil des courbes d'hystérésis 6.12 (a), proche de 170 mV . Au delà de cette valeur, le terme de la dépendance en tension domine, menant à un remplissage partiel des pièges dans le MgO , et un accroissement de la résistance de la jonction. En dessous de cette valeur seuil, le terme constant domine, les états pièges se dépeuplent et l'hystérèse disparaît.

6.6.2 Relaxation temporelle et influence de la fréquence de balayage en tension

On s'intéresse maintenant aux régimes de tensions élevées ($U > 170\text{ mV}$). Nous avons montré plus haut (§paragraphe 6.2) que la relaxation de la résistance sous une tension constante était quasi-logarithmique à température ambiante. Ici, nous avons réalisé des mesures de cette relaxation à basses températures, de 10 à 300 K . Comme nous pouvons le constater sur la figure 6.16 (a), le comportement reste le même. La courbe *log-log* de la conductance en fonction du temps est linéaire. Ceci se traduit par une loi de puissance avec un exposant $m \ll 1$. Ce dernier dépend fortement de la valeur estimée de G_0 (la partie constante de la conductance qui correspond à l'asymptote des courbes $G(t) = G_0 + at^{-m}$). Par exemple, comme il est montré sur la figure 6.16 (a), à $T = 80\text{ K}$ on trouve $m \simeq 0,06 \pm 0,01$ en prenant $G_0 = 1.2 \cdot 10^{-4}\text{ S}$, alors qu'on obtient $m \simeq 0,16 \pm 0,04$ pour $G_0 = 3,6 \cdot 10^{-4}\text{ S}$. Dans cet intervalle $[0.06 - 0.16]$ tous les ajustements sont corrects. Néanmoins, cette faible valeur de m indique que les courbes peuvent être vues comme quasi-logarithmique (comme nous l'avons déjà vu au §paragraphe 6.2). Par ailleurs, dans le cas des mesures dynamiques (§paragraphe 6.4.2), nous avons montré que l'hystérèse observée sur les courbes $I(V)$ dépend de la fréquence de balayage en tension :

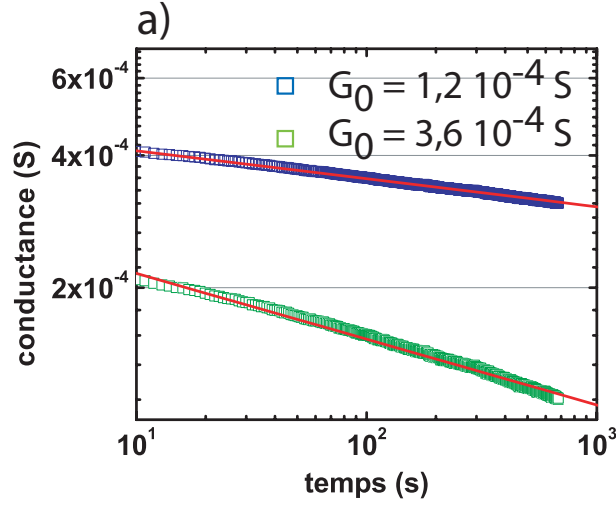


FIGURE 6.16 – a) Relaxation de la conductance à $T = 80\text{ K}$ sous une tension constante $V = +400\text{ mV}$. La courbe en rouge : un ajustement correspondant à $G = G_0 + at^{-m}$ où $G_0 = 1.2 \cdot 10^{-4}\text{ S}$, a est une constante et $m \simeq 0.06$. En encart, $G - G_0 = at^{-m}$ pour deux autres exemples aboutissant à des valeurs différentes de G_0 (en bleu : $G_0 = 1.2 \cdot 10^{-4}\text{ S}$; en rouge : $G_0 = 1.2 \cdot 10^{-4}\text{ S}$). b) $\Delta I(f)$ en valeur absolue mesurée sous une tension appliquée de $+0,4\text{ V}$ à $T = 80\text{ K}$. $\Delta I(f)$ suit une loi en $\omega^{m'}$ avec $m' = 0.22 \pm 0.05$ (l'ajustement en rouge).

la courbe ΔI croît dans un régime de faibles fréquences, puis décroît à de hautes fréquences. Si l'on s'intéresse aux régimes à basses fréquences (figure 6.16 (b)), ΔI suit une loi de puissance en fonction de ω ; à $T = 80\text{ K}$, nous obtenons un exposant $m' \approx 0,22 \pm 0,05$.

6.6.3 Définition du Modèle à double puits

La très lente relaxation de la conductance indique que le système ne possède pas une unique échelle de temps de relaxation, mais plutôt une large distribution d'échelles de temps. Ceci suggère que les effets du désordre puissent jouer un rôle très important. On sait depuis longtemps que la présence du désordre peut fortement affecter les propriétés électriques des matériaux, comme, par exemple, dans les conducteurs ioniques tel que l'*Hollandite* [8], ou dans les matériaux isolants amorphes de type As_2Se_3 [78, 69]. Les modèles basés sur des distributions de hauteurs aléatoires de barrière se sont révélés efficaces pour expliquer le comportement de tels systèmes [9, 52, 91]. Dans cette partie, nous proposons un modèle simple à

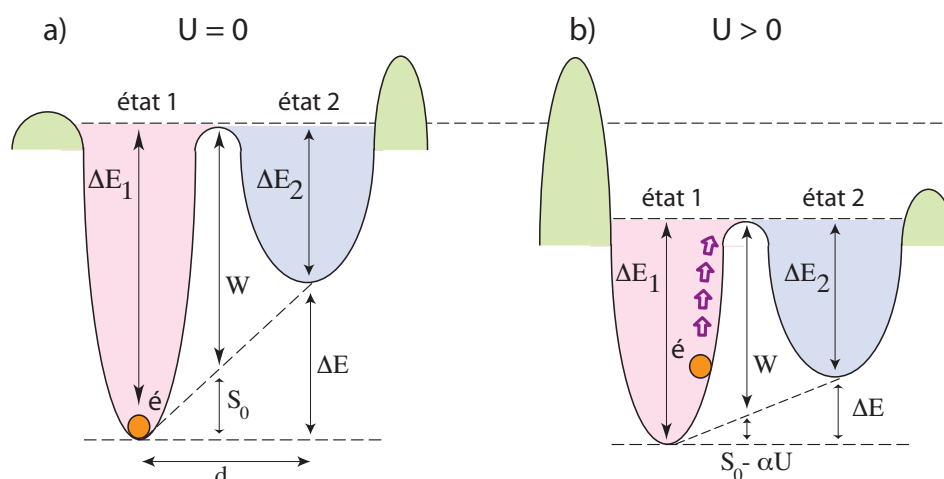


FIGURE 6.17 – Schématisation du modèle à double puits. a) Sous une tension nulle $U = 0$. b) Sous une tension positive $U > 0$.

double puits, afin de décrire nos observations expérimentales.

Comme il est suggéré par les phénomènes expérimentaux observés précédemment, nous allons considérer ici l'hypothèse du piégeage d'électrons dans des défauts présents au sein de la barrière de MgO . Cependant, ce modèle donnerait exactement les mêmes résultats avec l'hypothèse du "drift" atomique, modifiant localement la conductance. Le double puits peut en effet correspondre à deux positions de l'ion considéré sur un piège.

Nous supposons que la conductance électronique G résulte de plusieurs canaux de conductance parallèles et indépendants. Certains de ces canaux sont "standards", et donnent ensemble une contribution de G_0 à G . Les autres canaux sont modélisés par des doubles puits de potentiel dans lesquels les électrons peuvent être piégés. On présume que ces puits sont séparés par une barrière énergétique de hauteur aléatoire. Dans un canal donné, les deux puits de potentiel ont une énergie $E_1 = E_1^0 + \alpha U$ et $E_2 = E_2^0 - \alpha U$ (avec $E_1^0 < E_2^0$), où U représente la tension électrique appliquée, et α une charge électrique effective. On associe à chaque puits une conductance tunnel notée g_1 et g_2 (avec $g_2 > g_1$). Afin de simplifier notre modèle, nous admettons que E_1^0 , E_2^0 , α , U , g_1 et g_2 ont les mêmes valeurs pour tous les canaux. Par contre, la barrière énergétique W varie d'un canal à l'autre. Si on pose $E_1^0 = -S_0$ et $E_2^0 = S_0$, un électron passant du premier état au deuxième, doit traverser une barrière énergétique :

$$\Delta E_1 = W + S_0 - \alpha U \quad (6.12)$$

ce qui définit W (figure 6.17). Dans la direction opposée, la barrière énergétique peut s'écrire comme :

$$\Delta E_2 = W - S_0 + \alpha U \quad (6.13)$$

ainsi, W peut être interprété comme une barrière moyenne entre les deux états. Nous considérons W comme étant une variable aléatoire, et notons $\rho(W)$ sa distribution de probabilité. En supposant un nombre n_c de canaux non standards dans le système, la conductance totale à un instant t est donnée par :

$$G(t) = G_0 + n_c \bar{p}_1(t) g_1 + n_c (1 - \bar{p}_1(t)) g_2 \quad (6.14)$$

où $\bar{p}_1(t)$ représente ici le taux d'occupation moyen dans le puits de conductance g_1 (la moyenne étant faite sur différents canaux ou, de façon équivalente, sur les statistiques de la barrière W) :

$$\bar{p}_1(t) = \langle p_1(t, W) \rangle_W \quad (6.15)$$

pour une température T , le temps moyen pour traverser la barrière ΔE_j est donnée par une loi d'Arrhénius :

$$\tau_j = \tau_0 e^{\Delta E_j / k_B T} \quad (6.16)$$

où τ_0 est un temps microscopique caractérisant les vibrations au fonds des puits. Par conséquent, l'équation d'évolution de $p_1(t, W)$ peut s'écrire comme :

$$\frac{\partial p_1}{\partial t}(t, W) = -\frac{1}{\tau_1} p_1(t, W) + \frac{1}{\tau_2} (1 - p_1(t, W)) \quad (6.17)$$

ce qui peut être réécrit, grâce aux équations 6.12 et 6.13 :

$$\frac{\partial p_1}{\partial t}(t, W) = \frac{1}{\tau_0} e^{-W/k_B T} \times [e^{S(t)/k_B T} - 2p_1(t, W) \cosh(S(t)/k_B T)] \quad (6.18)$$

avec

$$S(t) = S_0 - \alpha U(t) \quad (6.19)$$

6.6.3.1 Réponse sous tension électrique constante

La relaxation de $p_1(t, W)$ après un pas en tension électrique $U(t) = U_0 \Theta(t)$ (avec $\Theta(t)$ la fonction de *Heaviside*) se calcule facilement et donne :

$$p_1(t, W) = p_1^{st} + A \exp(-\gamma t e^{-W/k_B T}) \quad (6.20)$$

avec p_1^{st} , A et γ donnés par les équations :

$$p_1^{st} = \frac{1}{1 + e^{-2(S_0 - \alpha U_0)/k_B T}} \quad (6.21)$$

$$A = \frac{1}{1 + e^{-2S_0/k_B T}} - \frac{1}{1 + e^{-2(S_0 - \alpha U_0)/k_B T}} \quad (6.22)$$

$$\gamma = \frac{2}{\tau_0} \cosh\left(\frac{S_0 - \alpha U_0}{k_B T}\right) \quad (6.23)$$

en moyennant sur les barrières W , on a alors :

$$\bar{p}_1(t) = p_1^{st} + A \langle \exp(-\gamma t e^{-W/k_B T}) \rangle_W \quad (6.24)$$

la moyenne des termes en exponentielle se lit :

$$\langle \exp(-\gamma t e^{-W/k_B T}) \rangle_W = \int_{W_{\min}}^{\infty} dW \rho(W) \times \exp(-\gamma t e^{-W/k_B T})$$

avec W_{\min} la valeur minimale de la barrière W . Afin de calculer explicitement cette dernière, il faut choisir une forme spécifique pour $\rho(W)$. En se basant sur la littérature standard sur les pièges et les modèles de barrière [9, 60], on considère une distribution $\rho(W)$ avec un comportement exponentiel :

$$\rho(W) \sim C e^{-W/W_0}, \quad W \rightarrow \infty, \quad (6.25)$$

où C est une constante positive. Une telle forme est justifiée, par exemple, sur le

principe des valeurs extrêmes statistiques [10]. Si $\rho(W)$ est purement exponentiel, C est donnée par :

$$C = W_0^{-1} e^{W_{\min}/W_0} \quad (6.26)$$

en changeant la variable $z = \gamma t e^{-W/k_B T}$ on obtient pour un temps long t :

$$\langle \exp(-\gamma t e^{-W/k_B T}) \rangle_W \approx \frac{C \Gamma(\mu) k_B T}{(\gamma t)^\mu} \quad (6.27)$$

avec $\mu = k_B T/W_0$ et où $\Gamma(x) = \int_0^\infty dy y^{x-1} e^{-y}$ est la fonction Γ d'Euler. Ainsi, nous avons :

$$\bar{p}_1(t) = p_1^{st} + \frac{A C \Gamma(\mu) k_B T}{(\gamma t)^\mu} \quad (6.28)$$

si on insère l'équation 6.28 dans 6.14, on trouve que la conductivité $G(t)$ relaxe en suivant une loi en puissance $t^{-\mu}$ jusqu'à sa valeur asymptotique :

$$G(t) = G_0 + n_c \left(p_1^{st} + \frac{A C \Gamma(\mu) k_B T}{(\gamma t)^\mu} \right) g_1 + n_c \left(1 - \left(p_1^{st} + \frac{A C \Gamma(\mu) k_B T}{(\gamma t)^\mu} \right) \right) g_2 \quad (6.29)$$

d'après la définition de l'exposant μ , ce dernier est proportionnel à la température. Si celle-ci est faible, et donc $\mu \ll 1$, la relaxation est quasi logarithmique sur de longues échelles.

6.6.3.2 Réponse à une excitation périodique

On s'intéresse maintenant au cas d'une faible excitation périodique $U(t) = u_0 \cos(\omega t)$, de sorte que $\alpha u_0 \ll k_B T$. On considère d'abord un canal de conduction unique avec une barrière fixe de W . En partant de 6.18, on cherche une solution de la forme :

$$p_1(t, W) = p_1^0 + \frac{\alpha u_0}{k_B T} p_1^1(t, W) \quad (6.30)$$

et en linéarisant 6.18 par rapport au paramètre $\alpha u_0/k_B T$, l'équation d'ordre zéro donne alors :

$$p_1^0 = \frac{1}{1 + e^{-2S_0/k_B T}} \quad (6.31)$$

au premier ordre en $\alpha u_0/k_B T$ on obtient :

$$\tau_0 e^{W/k_B T} \frac{\partial p_1^1}{\partial t} = -2p_1^1(t, W) \cosh \frac{S_0}{k_B T} - \left(\cosh \frac{S_0}{k_B T} \right)^{-1} \cos(\omega t) \quad (6.32)$$

on cherche une solution sinusoïdale de la forme :

$$p_1^1(t, W) = \Re [B(W) e^{i(\omega t + \phi(W))}] \quad (6.33)$$

avec un réel $B > 0$. En insérant cette forme dans 6.32, on a pour ϕ et B :

$$\tan \phi(W) = -\frac{\omega \tau_0 e^{W/k_B T}}{2 \cosh(S_0/k_B T)} \quad (\cos \phi < 0) \quad (6.34)$$

$$B(W) = \frac{[\cosh(S_0/k_B T)]^{-1}}{[4 \cosh^2(S_0/k_B T) + (\omega \tau_0)^2 e^{2W/k_B T}]^{1/2}} \quad (6.35)$$

il nous faut maintenant quantifier l'hystérèse dans le plan $(I(t), U(t))$. On choisit une valeur U_1 du potentiel électrique pour que $0 < U_1 < u_0$. Dans l'intervalle de temps $-\pi/\omega < t < \pi/\omega$, il existe deux temps $t_1 < 0$ et $t_2 = -t_1$ tels que $U(t_1) = U(t_2) = U_1$. Ainsi, la différence d'intensité en courant $\Delta I \equiv I(t_2) - I(t_1)$ est une mesure de la variation temporelle de la conductance, vu que $\Delta I = U_1 \Delta G$ avec $\Delta G \equiv G(t_2) - G(t_1)$. Grâce à l'équation 6.14 on peut calculer ΔG :

$$\Delta G = n_c (g_2 - g_1) [\bar{p}_1(t_1) - \bar{p}_1(t_2)] \quad (6.36)$$

afin de calculer cette dernière expression, nous commençons par considérer un canal unique, c'est-à-dire avec une valeur fixe W . La différence $\Delta p_1(W) \equiv p_1(t_1, W) - p_1(t_2, W)$ peut facilement être déterminée par :

$$\Delta p_1(W) = \frac{B \alpha u_0}{k_B T} [\cos(\omega t_1 + \phi) - \cos(\omega t_2 + \phi)]. \quad (6.37)$$

en prenant en compte la relation $t_2 = -t_1$:

$$\Delta p_1(W) = \frac{2B(W) \alpha u_0}{k_B T} \sin \phi(W) \sin \omega t_2 \quad (6.38)$$

et en évaluant $\sin \phi$ de l'équation 6.34, il en résulte :

$$\Delta p_1(W) = \frac{2B(W)\alpha u_0 \omega \tau_0 e^{W/k_B T} (1 - U_1^2/u_0^2)^{1/2}}{k_B T [4 \cosh^2(S_0/k_B T) + (\omega \tau_0)^2 e^{2W/k_B T}]^{1/2}} \quad (6.39)$$

afin d'obtenir une variation du courant sur l'ensemble de l'échantillon, il nous faut moyenner sur toute la barrière énergétique W :

$$\Delta I = U_1 n_c (g_2 - g_1) \langle \Delta p_1 \rangle_W \quad (6.40)$$

si on simplifie l'équation 6.39 en utilisant les notations :

$$b = 2 \cosh(S_0/k_B T) \quad (6.41)$$

$$D = \frac{2\alpha u_0}{k_B T \cosh(S_0/k_B T)} \left(1 - \frac{U_1^2}{u_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.42)$$

la moyenne $\langle \Delta p_1 \rangle$ se calcule comme :

$$\langle \Delta p_1 \rangle_W = D \int_{W_{\min}}^{\infty} dW \rho(W) \frac{\omega \tau_0 e^{W/k_B T}}{b^2 + (\omega \tau_0)^2 e^{2W/k_B T}}. \quad (6.43)$$

en introduisant le changement de variable $x = \omega \tau_0 e^{W/k_B T}$, on trouve :

$$\langle \Delta p_1 \rangle_W = D \int_{\omega \tau_{\min}}^{\infty} \frac{dx}{\beta x} \rho \left(k_B T \ln \frac{x}{\omega \tau_0} \right) \frac{x}{b^2 + x^2} \quad (6.44)$$

avec $\tau_{\min} = \tau_0 e^{W_{\min}/k_B T}$. Pour $\omega \ll \tau_0^{-1}$, le terme $k_B T \ln(x/\omega \tau_0)$ est en général important, on peut donc utiliser l'expression asymptotique 6.25 de $\rho(W)$, l'équation 6.44 devient :

$$\langle \Delta p_1 \rangle_W = \frac{DC}{\beta} (\omega \tau_0)^\mu \int_{\omega \tau_{\min}}^{\infty} \frac{dx}{x^\mu (b^2 + x^2)} \quad (6.45)$$

si $\mu < 1$, l'intégrale converge vers une valeur finie quand sa borne inférieure tend vers zéro, et on voit que $\langle \Delta p_1 \rangle_W$ croît à ω^μ . L'intégrale restante peut être calculée de façon exacte, et on obtient éventuellement une variation moyenne de courant :

$$\Delta I \approx \frac{\pi \alpha C}{2^{1+\mu} \cos \frac{\pi \mu}{2} [\cosh(S_0/k_B T)]^{2+\mu}} \times U_1 u_0 \left(1 - \frac{U_1^2}{u_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} n_c (g_1 - g_2) (\omega \tau_0)^\mu$$

Donc ΔI croît aussi à ω^μ pour un régime $\omega \ll \tau_0^{-1}$ et $\mu < 1$.

6.6.3.3 Comparaison du modèle avec les mesures expérimentales

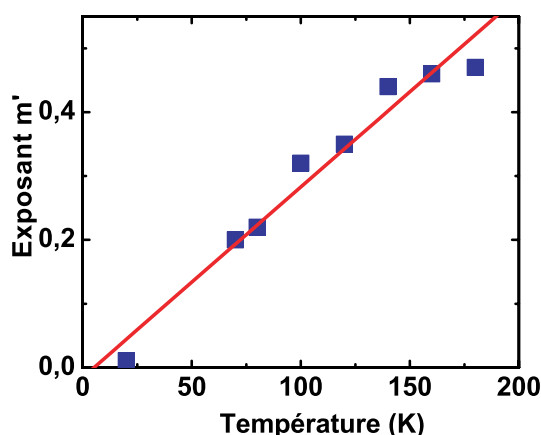


FIGURE 6.18 – m' pour différentes températures obtenu à partir des ajustements des courbes ΔI en fonction de ω . Ici, les ΔI sont mesurées sous une tension + 400 mV. En rouge : un ajustement linéaire.

Dans le cas d'une tensions appliquée constante ou périodique, les deux calculs mènent à une dépendance en loi de puissance de la conductance en fonction du temps dans le premier cas, et en fonction de la fréquence dans le second. Le modèle est donc en accord qualitatif avec les observations montrées en figure 6.16 de la dépendance en loi de puissance. Cependant les valeurs expérimentales obtenues pour les exposants m et m' devraient, selon le modèle, être égaux, alors qu'ils diffèrent légèrement (figure 6.16). Néanmoins, la grande marge d'erreur sur ces valeurs expérimentales ne les rend pas incompatibles avec notre modèle.

De plus, le modèle suppose un exposant μ égal à $k_B T/W_0$, qui est proportionnel à la température T . Or, nous trouvons une relation linéaire entre l'exposant m' et la température expérimentale (figure 6.18).

A partir de nos observations expérimentales, on peut donc évaluer de façon approximative W_0 . En effet, on a $\mu = k_B T/W_0$, donc l'identification de μ et m' donne $W_0 = 57 \text{ meV}$.

Il est important de remarquer que l'hypothèse faite dans les calculs, dans le cas d'une excitation périodique, c'est-à-dire $\alpha u_0 \ll k_B T$, n'est pas justifiée expérimentalement : $\alpha u_0 = 54 \text{ meV}$ si l'on estime α égale à 0.135 eV/V et en prenant $u_0 = 0.4 \text{ V}$. Cette valeur est supérieure à $k_B T$ dans la gamme des températures étudiées, ce qui signifie que l'expression linéarisée de l'équation 6.32 devrait être

vue comme une approximation.

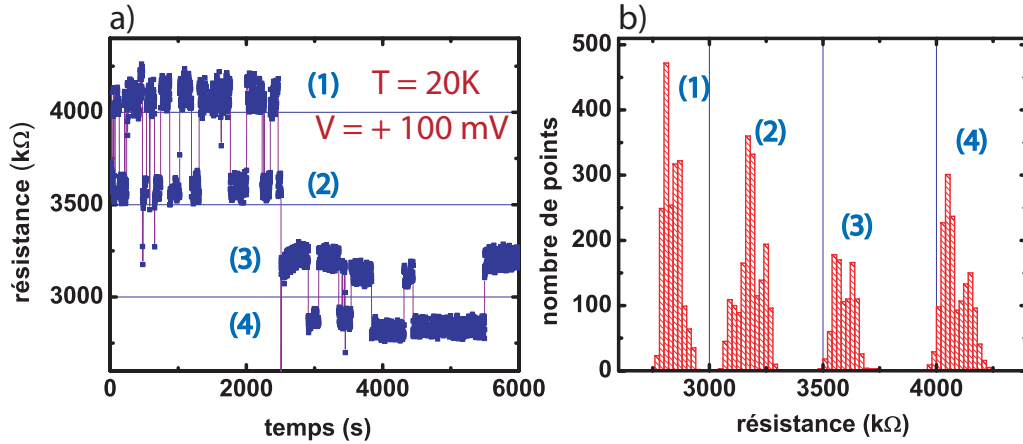


FIGURE 6.19 – a) Bruit télégraphique bistable mesuré à basse température (20 K), sous une tension de +100 mV. b) Histogramme de la courbe (a), montrant les quatre populations de défauts.

Dans ce modèle, nous avons observé, d'une part un bruit télégraphique associé à un défaut, et d'autre part, nous avons modélisé la jonction comme une large distribution de défauts, ce qui pourrait être contradictoire. Soulignons que le bruit télégraphique est observé à basse température et à basse tension. Nous pouvons supposer alors que l'état 1 est dominant, ce qui signifie que les pièges dans la barrière de MgO sont vides, à l'exception d'un seul. Ce bruit télégraphique est parfois observé avec plusieurs niveaux, ce qui implique plusieurs défauts, donnant la somme de deux signaux (figure 6.19). Par contre, à des tensions et températures supérieures, les deux populations (les électrons dans les états 1 et 2) sont présentes, et le bruit télégraphique est masqué à cause de la présence de nombreux défauts.

6.7 Conclusion

Pour conclure, nous observons un effet de switch reproductible dans les jonctions tunnel à base de MgO dopées au vanadium. Nous avons montré qu'un simple modèle statistique de piégeage d'électrons dans la barrière de MgO permet d'expliquer les effets de switch observés dans nos systèmes. Il montre aussi que la relaxation de la conductance observée sur de longues échelles de temps suit un comportement en loi de puissance. De plus, la dépendance en température de l'ex-

posant théorique est en accord avec les observations expérimentales.

On doit insister sur le fait que ce modèle est en accord qualitatif avec le modèle phénoménologique inspiré du modèle *memristor* (§paragraphe 6.4) [83] : dans celui-ci, nous avons introduit un terme d'électromigration qui fait varier l'épaisseur de la barrière tunnel en fonction de la tension appliquée, ainsi qu'un terme indépendant de la tension. Ce second terme fait relaxer la conductance vers une valeur donnée, indépendamment de la tension appliquée. D'une façon générale, ce terme supplémentaire joue un rôle analogue à celui des excitations thermiques dans le présent modèle statistique : les excitations thermiques ont en effet tendance à égaliser les populations de défauts piégés et dépiégés, et ramener ensuite la conductance à une valeur donnée, quelle que soit la tension appliquée.

De façon générale, ce travail a montré que des études de bruit électrique permettent de donner des indications quantitative sur l'origine du switching. Des études plus systématiques serait intéressantes. On peut également se poser la question de l'applicabilité technologique de tels échantillons, en faisant une analyse expérimentale critique de leur bruit électrique intrinsèque.

Chapitre 7

Système Fe/MgO/Cr/MgO/Fe

Dans cette dernière partie, nous avons réalisé des systèmes à double barrière $Fe/MgO/Cr(0.3\text{ nm})/MgO/Fe$ entièrement épitaxiés. On commencera par exposer les résultats magnétorésistifs obtenus sur ces systèmes. Ensuite, nous allons voir que la croissance épitaxiale de chrome sur le MgO mène à une formation de clusters magnétiques.

7.1 Système Fe/MgO/Cr/MgO/Fe épitaxiés

La structure épitaxiée étudiée dans ce chapitre est une jonction tunnel standard $Fe/MgO/Fe$ [107] (voir §chapitre 5), dans laquelle nous allons insérer une fine couche de chrome ($\sim 0,3\text{ nm}$) au sein de la barrière tunnel MgO d'une épaisseur de $5,5\text{ nm}$. La croissance épitaxiale de chrome sur le MgO est tridimensionnelle, telle que vu par le *RHEED*. En effet, ceci mène à une formation de clusters de chrome nanométriques. Les images *MET* en section transversale (figure 7.1) montrent que ces derniers se présentent sous forme de plaquettes : leur épaisseur (pour une épaisseur nominale de chrome de $0,5\text{ nm}$) est de 2 nm , et leur taille latérale est comprise entre 4 à 8 nm . Les images *MET* montrent que les plans cristallins sont continus entre le MgO et les clusters. Ceci signifie qu'ils sont épitaxiés. La distance interatomique dans la direction de croissance est d'environ $0,144\text{ nm}$ tout le long des clusters. En plus de cela, le diagramme de diffraction en section transversale et les vues planes sont cohérents avec la relation d'épitaxie $Cr100 \parallel MgO[110](100)$. Ceci n'exclut pas la présence d'une fine couche (une ou deux couches atomiques) d'oxyde de chrome aux interfaces Cr/MgO , qui devraient néanmoins être aussi épitaxiés. Rappelons ici que l'oxyde Cr_2O_3 est le plus probable à l'interface Cr/MgO , en raison de sa faible enthalpie de formation par rapport aux autres oxydes de chrome.

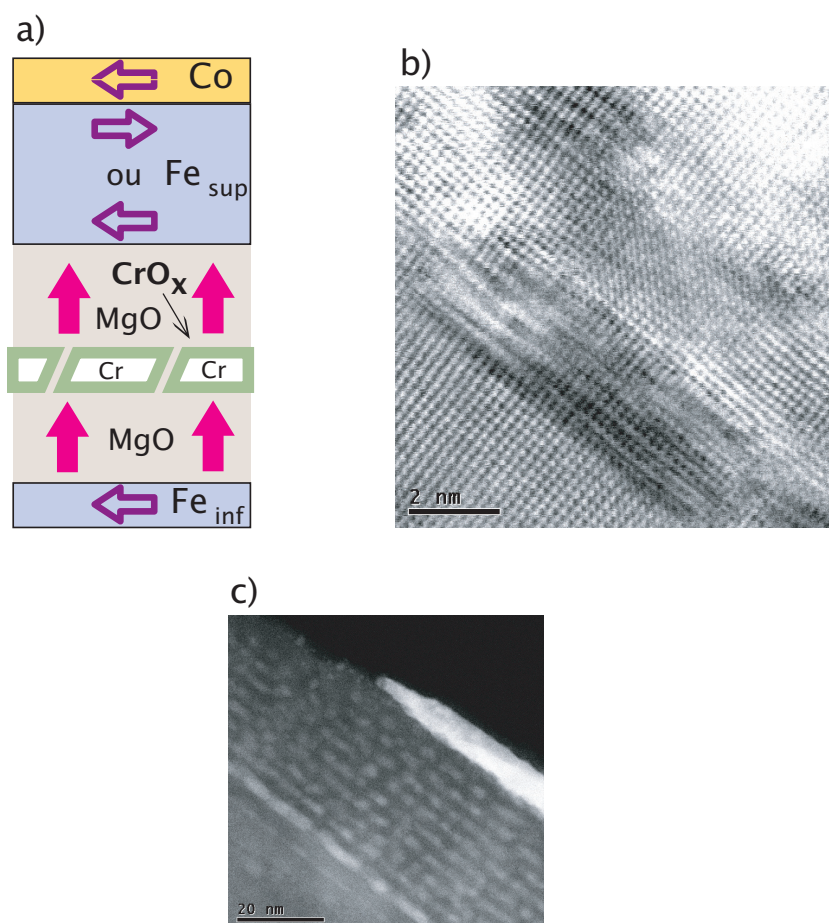


FIGURE 7.1 – Clusters de chrome inséré dans une barrière tunnel de MgO. a) Représentation schématique du système Fe/MgO(2,5nm)/Cr(0,3nm)/MgO(3nm)/Fe ainsi que le transport tunnel séquentiel à travers les clusters de chrome (les flèches en rouge). b) Image MET des clusters de chrome dans la barrière de MgO : ici, 0,5 nm de chrome est enterré dans une barrière de MgO de 3 nm d'épaisseur. c) Image MET des clusters de chrome en section transversale.

7.2 Mesures de transport

7.2.1 Courbes $I(V)$

Dans un régime des tensions $|V| > 0.4 V$, à température ambiante, les caractéristiques $I(V)$ de nombreuses jonctions ont montré des instabilités à température ambiante. Pour donner un exemple, la figure 7.2 présente des courbes $I(V)$ à tem-

pérature ambiante d'une jonction de $20\ \mu\text{m}$ de diamètre. Malheureusement elles ne s'avèrent pas très reproductibles, elles montrent une fatigue, dérivent vers des courants très élevés, puis claquent.

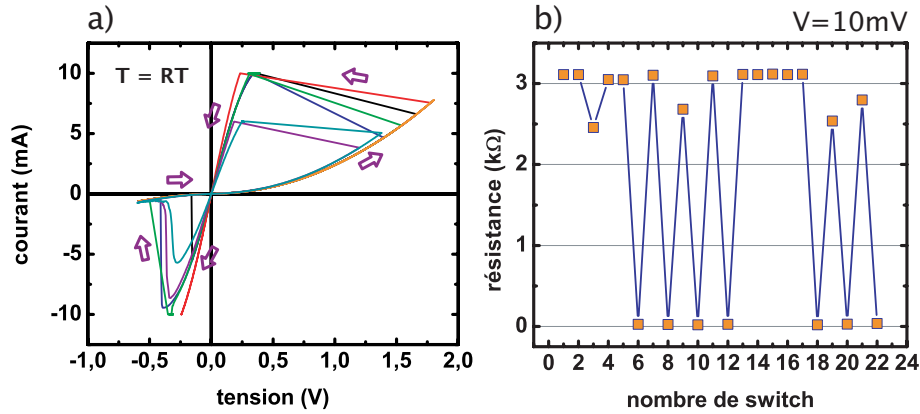


FIGURE 7.2 – a) Courbes $I(V)$ successives à température ambiante d'une jonction $Fe/MgO_{inf}(2, 5\text{ nm})/Cr(0.3\text{ nm})/MgO_{sup}(3\text{ nm})/Fe$. b) Résistance en fonction du nombre de switch ($R(n)$) mesurée à $+10\text{ mV}$ sur la branche aller et retour. La jonction évolue vers un court-circuit au bout de quelques cycles.

Par ailleurs, à basse température $T = 6\text{ K}$: les caractéristiques $I(V)$ de ces jonctions tunnel dont $-0.4\text{ V} < V < +0.4\text{ V}$ semblent être très stables, aucune anomalie n'est observée (figure 7.3). Sur le même échantillon, l'ensemble des jonctions montrent des cycles $I(V)$ très stables et très reproductibles à basse température.

Nous avons réalisé des mesures sous champ magnétique : la figure 7.3 représente des cycles $I(V)$ en configuration parallèle et antiparallèle. Ce comportement a été observé pour plusieurs températures.

7.2.2 Transport tunnel séquentiel et Superparamagnétisme

Dans le cas d'une jonction tunnel magnétique standard $Fe/MgO/Fe$, il n'existe que deux configurations magnétiques (voir chapitre 2). Dans le cas d'un système $Fe/MgO_{inf}(2, 5\text{ nm})/Cr(0, 3\text{ nm})/MgO_{sup}(3\text{ nm})/Fe$, la situation est plus compliquée, car le système est composé de deux couches de Fe mais aussi de multiples amas de chrome enterrés dans le MgO . Ainsi, la résistance en fonction du champ appliqué est largement modifiée, tel que il est montré dans la figure 7.4.

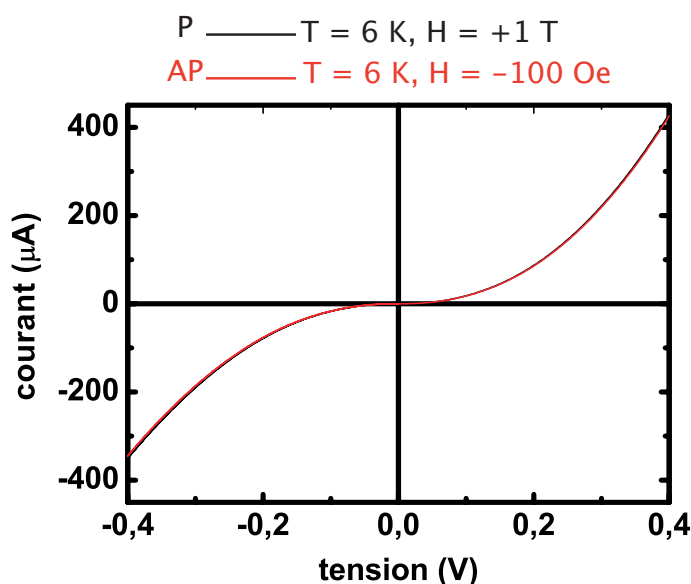


FIGURE 7.3 – Caractéristiques $I(V)$ en configuration parallèle (P) (noir) et antiparallèle (AP) (rouge) pour une jonction tunnel $Fe/MgO_{inf}(2,5\text{ nm})/Cr(0,3\text{ nm})/MgO_{sup}(3\text{ nm})/Fe$. Les mesures sont effectuées à $T = 6\text{ K}$. Le diamètre de la jonction est de $30\text{ }\mu\text{m}$.

En effet, le chrome est anti-ferromagnétique, nous ne nous attendons pas à voir des effets de magnétorésistance tunnel en absence d'oxydation. Mais ici nous observons des valeurs de TMR relativement élevées de $2,4\%$ à basse température $T = 6,2\text{ K}$ (figure 7.4). Remarquons ici que cette valeur augmente jusqu'à $20,7\%$ dans des échantillons avec une barrière de MgO_{inf} de 3 nm au lieu de $2,5\text{ nm}$ (figure). Par ailleurs, les courbes $R(H)$ montrent deux régimes différents en fonction du champ magnétique appliqué : la figure 7.4 illustre un exemple d'un échantillon mesuré à $T = 6,2\text{ K}$ et à $V = -80\text{ mV}$: pour des valeurs de champs magnétiques élevées, les électrodes de fer sont en configuration parallèle. Si on diminue le champ magnétique appliqué jusqu'au champ coercitif $-Hc_1$ de la couche ferromagnétique inférieure Fe_{inf} , cette couche se renverse en configuration antiparallèle, et la résistance de la JTM est ainsi modifiée. Cette configuration est maintenue jusqu'au champ coercitif $-Hc_2$ de la couche ferromagnétique dure Fe_{sup} , et la JTM revient alors en configuration parallèle. Finalement, lorsque le cycle du champ magnétique appliqué est inversé, on obtient un cycle retour similaire.

Dans les deux cas, c'est-à-dire en configuration parallèle et antiparallèle, la courbe $R(H)$ suit une loi de *Langevin*, mais avec deux séries de paramètres dif-

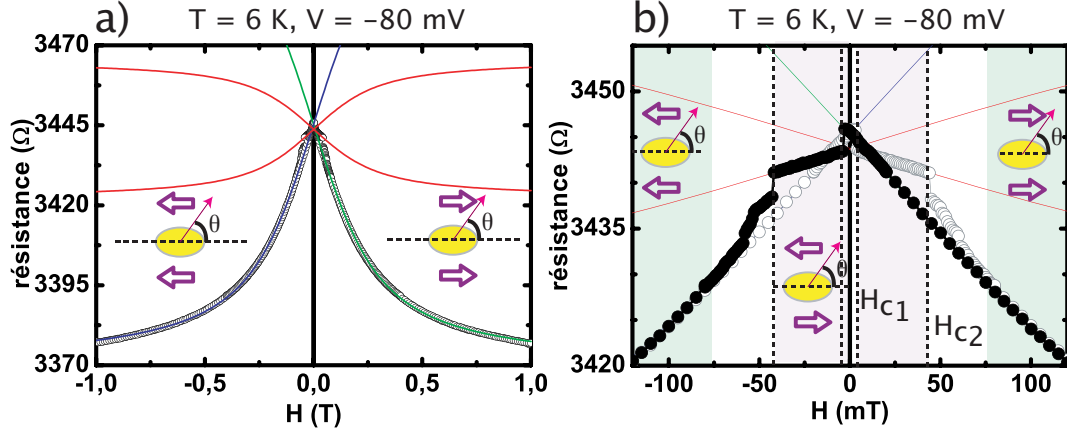


FIGURE 7.4 – a) Courbe $R(H)$ mesurée à $T = 6\text{ K}$ et à $V = -80\text{ mV}$. b) Zoom de la courbe (a) entre $H = -125\text{ mT}$ et $H = +125\text{ mT}$. Les domaines verts et roses indiquent les états parallèles et antiparallèles du système respectivement. Les domaines blancs représentent le renversement de la couche douce en champ positif et négatif. Ici $|H_{c1}| = 0,2\text{ mT}$ et $|H_{c2}| = 47\text{ mT}$.

férents. Ceci peut être expliqué par un renversement progressif des petits amas de chrome présents dans le MgO suivant une loi de *Langevin*. C'est un comportement super-paramagnétique, qui pourrait être modélisé par une la loi de *Langevin*. De plus, le système $Fe/MgO/Cr/MgO/Fe$ n'est pas une jonction tunnel unique mais plus précisément deux jonctions tunnels en série avec des clusters super-paramagnétiques intégrés (voire figure 7.5. $R_1^{P,AP}$ et $R_2^{P,AP}$ présentent les résistances des deux barrières MgO_{sup} et MgO_{inf} respectivement). En effet, différents cas peuvent être distingués selon l'orientation relative des aimantations des couches de Fe (figure 7.5 a,b et c). Dans chaque cas, les deux résistance R_1 et R_2 des deux jonctions en série seront prises en compte.

7.2.3 Modèle d'un transport tunnel séquentiel

Dans une jonction tunnel magnétique classique où la direction de l'aimantation des couches ferromagnétiques peuvent varier dans l'espace, la résistance de la jonction est donnée par :

$$R_i = \bar{R}_i - \frac{\Delta R_i}{2} \cos(\theta - \theta_i) \quad (i = 1, 2) \quad (7.1)$$

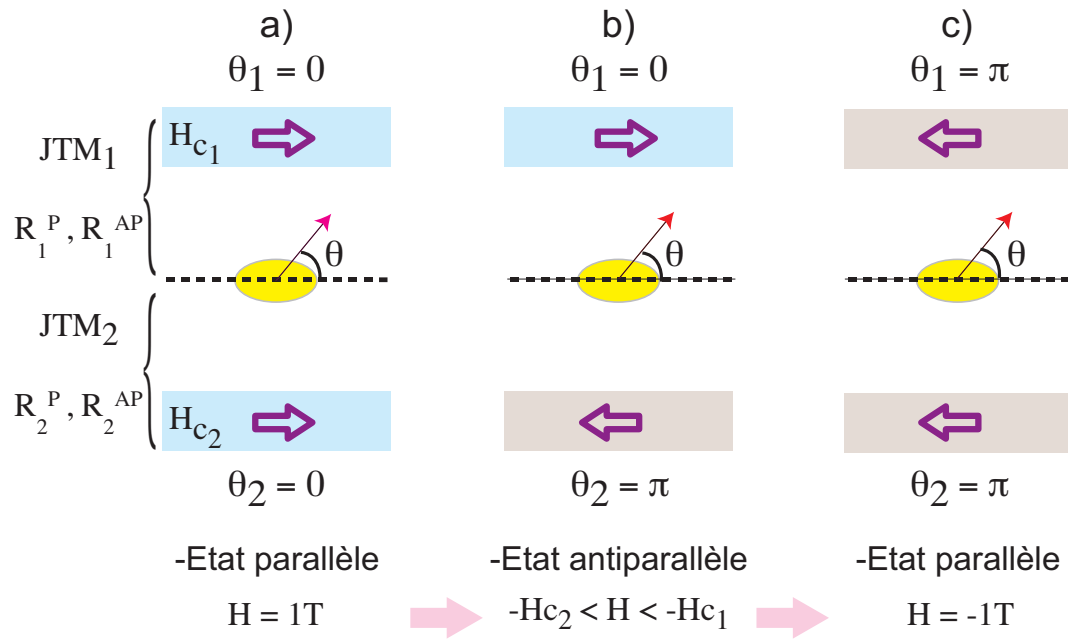


FIGURE 7.5 – Représentation schématique de deux jonctions tunnel JTM_1 et JTM_2 en série, ainsi que le transport tunnel séquentiel à travers les clusters de chrome. a) Etat parallèle $R_{Totale}^{\vec{}}$ à $H = 1T$. b) Etat antiparallèle $R_{Totale}^{\overleftarrow{}}$ pour $-Hc_2 < H < -Hc_1$. c) Etat parallèle $R_{Totale}^{\overleftarrow{}}$ à $H = -1T$.

Avec

$$\bar{R}_i = \frac{R_i^P + R_i^{AP}}{2} \quad ; \quad \Delta R_i = R_i^P - R_i^{AP} \quad (7.2)$$

Où θ représente l'angle entre les aimantations des couches ferromagnétiques. \bar{R}_i est la résistance moyenne de la JTM_i , et ΔR_i est la variation de la résistance de la JTM_i entre l'état parallèle et antiparallèle. Dans le cas de deux jonctions tunnel en série, l'angle θ provoque des variations de résistance indépendantes. Ainsi, dans la première situation (figure 7.5 (a)), un champ positif est appliqué et les aimantations des couches de fer sont parallèles. Donc, dans cette configuration, la résistance totale de la jonction peut être écrite :

$$R_{Totale}^{\vec{}} = R_1 + R_2 = \bar{R}_1 + \bar{R}_2 - \frac{\Delta R_1 + \Delta R_2}{2} \cos(\theta) \quad (7.3)$$

Dans la deuxième configuration (figure 7.5 (b)), un champ magnétique négatif est appliqué, de sorte que qu'une des électrodes magnétique est renversée. La nouvelle expression de la résistance est alors :

$$R_{Totale}^{\rightarrow} = R_1 + R_2 = \bar{R}_1 + \bar{R}_2 + \frac{\Delta R_1 - \Delta R_2}{2} \cos(\theta) \quad (7.4)$$

Enfin, si le champ magnétique négatif est suffisamment fort, la deuxième électrode est aussi renversée (figure 7.5 (c)). L'expression de la résistance devient :

$$R_{Totale}^{\leftarrow} = R_1 + R_2 = \bar{R}_1 + \bar{R}_2 - \frac{\Delta R_1 + \Delta R_2}{2} \cos(\theta) \quad (7.5)$$

De plus, comme dit précédemment, les effets paramagnétiques peuvent être associés aux petits amas, de sorte que l'angle moyen de magnétisation $\langle \cos(\theta) \rangle$ dépende du champ appliqué suivant la loi de *Langevin* :

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \mathcal{L}\left(\frac{\mu_{plan}H}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu_{plan}H}{k_B T}\right) - \frac{\mu_{plan}H}{k_B T} \quad (7.6)$$

Ainsi, l'aspect des courbes $R(H)$ dépend principalement de deux paramètres : ΔR_1 et ΔR_2 . Par ailleurs, les champs coercitifs Hc_i des deux couches ferromagnétiques dominant la transition entre les différentes situations présentées ci-dessus. En fonction des valeurs de ΔR_1 et ΔR_2 et de leur signe, plusieurs cas sont possibles. La figure 7.6 présente le modèle décrit ci-dessus pour $|Hc_1| = 0, 2$, $|Hc_2| = 0, 8$, $\mu_{plan}/k_B T = 1$, $\bar{R}_i = 0$ et différentes valeurs de ΔR_1 et ΔR_2 .

Cependant, le modèle diffère très légèrement des mesures expérimentales (figure 7.7). Dans le modèle, les lignes rouges, bleues et vertes convergent en un point commun, la résistance moyenne des jonctions, qui n'est expérimentalement jamais le cas. Il semble que les deux jonctions ne puissent pas être considérées indépendantes, et que le renversement de l'une implique une légère modification des propriétés de la deuxième.

7.3 conclusion

Nous déduisons des mesures structurales et de transport que l'interface entre les clusters de chrome et le *MgO* possède un moment magnétique μ attribué à une fine couche de *CrO_x*. Ceci mène à un transport tunnel polarisé par le spin de la

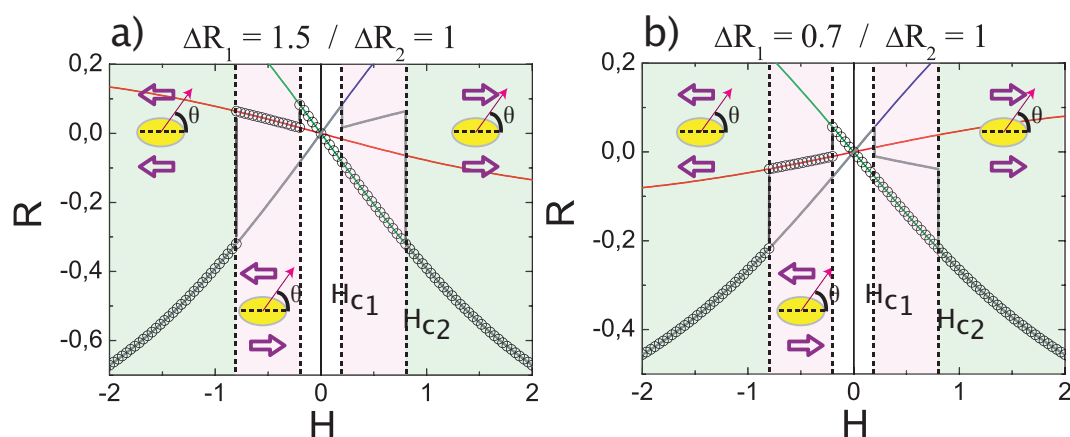


FIGURE 7.6 – Courbes $R(H)$ obtenues d'après le modèle du transport séquentiel pour différentes valeurs de ΔR_1 et ΔR_2 . a) $\Delta R_1 = 1,5$ et $\Delta R_2 = 1$. b) $\Delta R_1 = 0,7$ et $\Delta R_2 = 1$. Ici, $|H_{c1}| = 0,2$, $|H_{c2}| = 0,8$, $\mu_{plan}/k_B T = 1$, $\bar{R}_i = 0$.

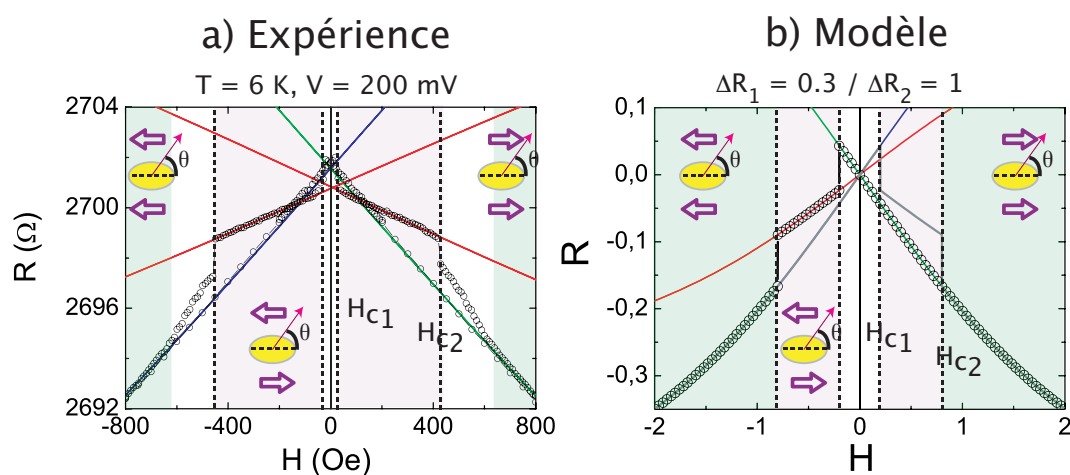


FIGURE 7.7 – a) Courbe $R(H)$ expérimentale mesurée à $T = 6 K$ et à $V = 200 mV$. b) Courbe $R(H)$ obtenue d'après le modèle du transport séquentiel pour $\Delta R_1 = 0,7$ et $\Delta R_2 = 1$. Ici, $|H_{c1}| = 0,2$, $|H_{c2}| = 0,8$, $\mu_{plan}/k_B T = 1$, $\bar{R}_i = 0$.

couche inférieure de Fe aux clusters métalliques, et symétriquement des clusters à la couche supérieure Fe/Co . L'assemblage de clusters se comporte alors comme un super-paramagnétique.

conclusion

Bilan

Les différentes améliorations apportées à notre procédé de structuration des JTM à base de MgO , nous ont permis l'obtention et la reproductibilité des effets de magnétorésistance tunnel et ceux du switching.

Nous avons donc réussi dans ce manuscrit à combiner deux effets : des effets de magnétorésistance tunnel et ceux du switching dans des JTM à base de MgO dopées au chrome et au vanadium. Dans un premier temps, ceci permettrait d'étudier d'avantage les systèmes $Fe/MgO/Fe$ à quatre degrés de liberté, deux configurations magnétiques parallèles et antiparallèles contrôlées par application d'un champ magnétique, et deux (ou plusieurs) par application d'un champ électrique. Dans un second temps, ceci nous permettrait de comprendre les origines des mécanismes mis en jeu lors des basculements de résistance par application d'un champ électrique.

Nous avons montré qu'un modèle statistique de piégeage d'électrons pourrait expliquer les effets de switching observés dans nos systèmes à base de MgO . La relaxation de la conductance observée sur de longues échelles de temps suit un comportement en loi de puissance. De plus, la dépendance en température de l'exposant théorique est cohérente avec les observations expérimentales. Dans ce modèle, la probabilité de piégeage des électrons peut être modifiée à cause d'une accumulation des charges électriques au sein de la barrière. De façon générale, ce travail a montré que des études de bruit électrique permettent de donner des indications quantitative sur l'origine du switching.

Ce modèle est en accord qualitatif avec le modèle inspiré du *memristor* : nous avons introduit un nouveau terme d'électromigration qui fait varier l'épaisseur de la barrière tunnel en fonction de la tension appliquée, ainsi qu'un terme indépendant de la tension. Ce second terme fait relaxer la conductance vers une valeur donnée, indépendamment de la tension appliquée. D'une façon générale, ce terme

supplémentaire joue un rôle analogue à celui des excitations thermiques dans notre modèle statistique : les excitations thermiques ont en effet tendance à égaliser les populations de défauts piégés et dépiégés, et ramener ensuite la conductance à une valeur donnée, quelle que soit la tension appliquée.

Dans le dernier chapitre, nous avons démontré que les clusters de l'oxyde de chrome CrO_x portent une aimantation. Les mesures structurales et de transport montrent que l'interface entre les clusters de chrome et le MgO possède un moment magnétique μ attribué à une fine couche de CrO_x . Ceci mène à un transport tunnel polarisé par le spin de la couche inférieure de Fe aux clusters métalliques, et symétriquement des clusters à la couche supérieure Fe/Co .

Perspectives

Concernant les perspectives, plusieurs mesures sont envisageables, notamment pour améliorer la statistique et dégager des tendances nettes. Les premières questions qu'on peut se poser sont :

- Quelle est l'influence de l'épaisseur de la couche isolante sur l'effet de switch ?
- Quelle est aussi l'influence de l'épaisseur de la couche de pollution (chrome ou vanadium) sur ces effets ?
- La température de dépôt de l'isolant joue-t-elle un rôle ?
- Ne serait-ce qu'en modifiant la densité de lacunes d'oxygène (défauts) dans le MgO [59] ?

On peut aussi se poser la question sur les origines des mécanismes mis en jeu lors d'un basculement de résistance. Comment discriminer entre les différents phénomènes microscopiques évoqués dans cette thèse, et qui peuvent aboutir à de tels effets ? Différentes expériences peuvent être envisagées pour répondre à cette question :

- L'utilisation d'autres métaux comme électrodes : Cu , Ti , Nb ,...
- L'utilisation d'une barrière de MgO irradiée par des ions d'argon avant toute structuration. L'irradiation peut probablement créer des lacunes d'oxygène dans le MgO .
- L'utilisation d'une barrière de MgO volontairement dopée au Vanadium.
- Des mesures $C(V)$. Il semble en effet que la présence de lacunes d'oxygène dans le MgO doive se traduire par une anomalie dans la constante diélectrique du MgO [27].

Des mesures de bruit sont également envisageables à basse température : dans le chapitre 6, nous avons vu que les études de bruit électrique permettent de donner des indications quantitative sur l'origine du switching. Des études plus systématiques serait intéressantes. On peut également se poser la question de l'applicabilité technologique de tels échantillons, en faisant une analyse expérimentale critique de leur bruit électrique intrinsèque. De plus, il est envisageable de réduire la taille latérale des jonctions afin de réduire le nombre de défauts à l'origine du switch. Donc, il faut faire appel à un processus de lithographie électronique pour définir des piliers de tailles nanométriques.

Des mesures de caractérisations structurales devrait également être réalisées :

- Des mesures de microscopie par transmission d'électrons (TEM). Il serait envisageable, en collaboration avec le CEA Grenoble, de réaliser des mesures avec injection d'un courant in situ. Ceci semble cependant délicat à réaliser, la nature et la densité des défauts présentant le switch restant inconnue.
- Des mesures AFM avec pointe conductrice sur des jonctions présentant un effet de switch.
- Des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) sur l'atome de Vanadium afin de reconstituer son environnement et suivre son éventuelle diffusion dans l'oxyde.

Enfin, il est intéressant de coupler transport et optique. Des mesures récentes d'électroluminescence (figure 7.8) réalisées par l'équipe de *G. Bednorz* [2, 56] sur $SrTiO_3$ dopé au chrome ont mis en évidence une réponse spectroscopique différente sur l'ion chrome selon l'état de résistance du système : les branches de haute et de basse résistance ne donnent pas le même signal d'électroluminescence, ce qui trahit des populations de défauts différentes. Nous pourrions envisager ce type de mesures sur nos systèmes. À l'inverse, on pourrait tenter de modifier le transport par illumination : s'il est possible de changer la population électronique des défauts sous éclairage, le transport via ces défauts doit être sensiblement modifié.

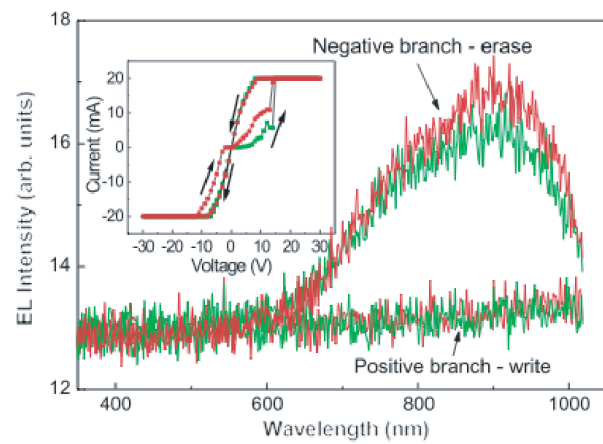


FIGURE 7.8 – Mesure d'électroluminescence sur un échantillon de $SrTiO_3$ dopé au chrome présentant un effet de switch. Le signal optique sur la branche "on" diffère fortement de celui sur la branche "off". D'après [2].

Quatrième partie

Annexes

Annexe A

Procédé technologique

Nous présenterons dans cette annexe les détails des quatre étapes du procédé technologique de structuration que l'on a mis au point pour la réalisation de nos jonctions tunnel magnétiques. Ce procédé a été développé par *Hicham MAJJAD*, *David HALLEY* et moi-même à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.

A.1 Étape 1 : Définition des piliers

A.1.1 Recette de lithographie optique : Shipley S-1805

C'est la première étape de lithographie, on utilise la résine positive Shipley S-1805 pour définir des motifs de résine sous forme de plots dont la taille varie entre $30\ \mu\text{m}$ à $4\ \mu\text{m}$. Le détail d'un protocole de lithographie optique en positive est précisé dans le tableau A.3. L'aligneur de masque utilisé pour la thèse est un MJB4, SUSS MICROTEC, en mode "*hard-contact*". L'alignement du masque et l'insolation de la résine (lumière UV avec une longueur d'onde $\lambda \sim 365\ \text{nm}$) se fait manuellement.

A.1.2 Structuration des piliers par gravure ionique à l'Argon

Cette étape de gravure est l'un des points les plus délicats du procédé de structuration. L'échantillon est gravé sous un angle de 40° en rotation continue pour éliminer les re-dépôts sur les flancs des piliers. Par ailleurs, nous utilisons, un filament conducteur parcouru par un fort courant continu ($I = 12\ \text{A}$) qui permet de

neutraliser électrostatiquement le faisceau d'ions. On vient coller également de la laque d'argent sur le coin de l'échantillon de telle sorte que la surface de ce dernier soit connectée à la masse pour faciliter l'évacuation des charges. Les paramètres utilisés pour la gravure sont regroupés dans le tableau A.1 (canon à ion).

Le contrôle de la gravure s'effectue par spectroscopie des électrons Auger sous vide de 1.10^{-7} mbar. La gravure des piliers se fait par petits pas, et chaque détection est suivie par une analyse Auger qui nous donne la composition des éléments de la surface. Dès que l'intensité du pic d'oxygène commence à diminuer et l'intensité du pic de Fer augmente, on arrête la gravure. Les paramètres utilisés pour la détection Auger sont regroupés dans le tableau A.1 (détection auger).

À la fin de cette étape, un test au profilomètre mécanique est recommandé pour vérifier l'épaisseur gravée.

canon à ion	vide primaire	1.10^{-7} mbar	
	pression d'Argon	$1,4.10^{-4}$ mbar	
	puissance HF du canon	50 Watts	
	grille d'accélération	$V = 200$ V, $I = 6$ mA	
	faisceau d'ion d' Ar^+	$V = 200$ V, $I = 0,1$ mA	
	courant de neutralisation	12 A	
	angle de gravure	40°	
detection auger	vide	1.10^{-7} mbar	
	source d'électrons	énergie	3 keV
		filament	1,5 A
		courant d'émission	-0,3 μ A
	analyseur	énergie initiale	-400 eV
		mode	ordinateur
	détecteur	tension initiale	2338 V
angle	12°		

TABLE A.1 – Paramètres utilisés pour la gravure ionique et détection Auger.

A.2 Étape 2 : Électrodes inférieures

L'électrode inférieure est définie par gravure ionique jusqu'au substrat. Cette étape est moins critique que la première. C'est une étape similaire à la précédente. Par contre, la matière gravée dans cette étape est plus importante, induisant ainsi

des re-dépôts plus épais. Pour résoudre ce problème, il faut nettoyer les bords des électrodes par une gravure (autour d'une minute) sous un angle de 90° en rotation continue.

A.3 Étape 3 : Ouverture dans l'isolant

La couche isolante qu'on utilise est une couche de SiO_2 réalisée par pulvérisation cathodique réactive RF d'une cible d'oxyde de silicium.

vide primaire	$4.10^{-6} Torr$
débit d'Argon	$20 sccm$
pression d'Argon	$7,5.10^{-3} Torr$
puissance RF	$100 watts$
température de dépôt	$T_i = 20^\circ C ; T_f = 43^\circ C$

TABLE A.2 – Paramètres utilisés pour la pulvérisation cathodique réactive RF.

A.3.1 Recette de lithographie optique : AZ-5214E

On lithographie une couche de résine AZ-5214E en mode négatif de manière à ne conserver de la résine que sur les zones où doivent s'effectuer les contacts. La taille du plot de résine est inférieure à celle de la jonction de manière à protéger à coup sûr les bords et éviter ainsi les court-circuits. Le détail d'un protocole de lithographie optique en négative est précisé dans le tableau A.4. Attention, ici on utilise un masque négatif pour des raisons évoquées au chapitre §3 paragraphe §3.5.

A.3.2 Lift-off d'oxyde de silicium SiO_2

Le lift-off de cette couche est généralement difficile, essentiellement pour les plots de résine à dissoudre inférieurs à $8\mu m$. En pratique, si on ne fait rien la résine ne part pas, l'acétone ne parvient pas à traverser le film relativement épais. Il faut laisser l'échantillon pendant $24 heures$ dans un bain d'acétone, on vient ensuite, appliquer des ultra-sons à l'échantillon pendant $20 min$. Ce problème a montré une réussite du lift-off de plus de 90% sur la totalité des jonctions.

A.4 Étape 4 : Électrodes supérieures

La lithographie optique pour définir les électrodes supérieures est identique à celle de l'oxyde de silicium : Une bicouche $Al(40\text{ nm})/Au(40\text{ nm})$ est déposée en lift-off en utilisant la résine AZ-5214E en mode négatif (le masque est positif). Pour cela, nous avons utilisé un évaporateur E-beam pour dépôts métalliques. Avant d'effectuer le dépôt de la bicouche, on passe l'échantillon au plasma d'Argon (1 minute à la puissance de 50 W) pour enlever la couche d'oxyde qui pourrait faire un lien faible en série avec l'électrode inférieure. Le détail d'un protocole de lithographie optique en négative est précisé dans le tableau A.4

étapes	procédé technologique	
type de masque	étape 1	masque positif
	étape 2	masque positif
nettoyage du masque	acétone (utilisation de la pipette)	
	éthanol (utilisation de la pipette)	
	séchage à l'azote N_2	
nettoyage de l'échantillon	ultrasons dans l'acétone (~ 10 minutes)	
	ultrasons dans l'éthanol (~ 10 minutes)	
	séchage à l'azote N_2	
dépôt de la résine	résine	résine positive Shipley S-1805
	étalement	4000 <i>trs/min</i> pendant 30 secondes
	recuit après dépôt	$T = 120^\circ\text{C}$ pendant 2 minutes
insolation de la résine	aligneur de masque	MJB4 (SUSS MICROTEC)
	mode	hard-contact
	durée d'insolation	2 secondes
développement des motifs	développeur	MF-919
	durée du développement	40 secondes
rinçage	rinçage	eau désionisée pendant 1 minute
vérification	microscope optique	
recuit	$T = 120^\circ\text{C}$ pendant 1min30s	

TABLE A.3 – Protocole de lithographie optique en positif. La résine utilisée est la Shipley S-1805. Le développeur utilisé est le MF-919.

étapes	procédé technologique	
type de masque	étape 3	masque négatif
	étape 4	masque positif
nettoyage du masque	acétone (utilisation de la pipette)	
	éthanol (utilisation de la pipette)	
	séchage à l'azote N_2	
nettoyage de l'échantillon	ultrasons dans l'acétone (~ 10 minutes) $\times 2$	
	ultrasons dans l'éthanol (~ 10 minutes) $\times 2$	
	séchage à l'azote N_2	
dépot de la résine	résine	résine négative AZ-5214E
	étalement	4000 <i>trs/min</i> pendant 30 secondes
	recuit après dépôt	$T = 120^\circ\text{C}$ pendant 1 minute
première insolation	aligneur de masque	MJB4 (SUSS MICROTEC)
	mode	hard-contact
	durée d'insolation	3,6 secondes
recuit d'inversion	$T = 120^\circ\text{C}$ pendant 1min30s	
deuxième insolation	aligneur de masque	MJB4 (SUSS MICROTEC)
	mode	hard-contact (FLOOD)
	durée d'insolation	25 secondes
développement des motifs	développeur	MIF-726
	durée du développement	45 secondes
rinçage	rinçage	eau désionisée pendant 1 minute
vérification	microscope optique	

TABLE A.4 – Protocole de lithographie optique en négative. Résine utilisée : AZ-5214E. Développeur utilisé : MIF-726.

Bibliographie

- [1] S. E. AHN, M. J. LEE, Y. PARK, B. S. KANG, C. B. LEE, K. H. KIM, ET AL., *Write current reduction in transition metal oxide based resistance-change memory*, *Advanced Materials*, 20 (2008), pp. 924 – 928.
- [2] S. ALVARADO, F. LA MATTINA, AND J. BEDNORZ, *Electroluminescence in SrTiO₃ : Cr single-crystal nonvolatile memory cells*, *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 89 (2007), pp. 85 – 89.
- [3] F. ARGALL, *Switching phenomena in titanium oxide thin films*, *Solid-State Electronics*, 11 (1968), pp. 535 – 541.
- [4] A. ASAMITSU, Y. TOMIOKA, H. KUWAHARA, AND Y. TOKURA, *Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites*, *Nature Materials*, 388 (1997), pp. 50 – 52.
- [5] I. G. BAEK, M. S. LEE, S. SEO, M. J. LEE, D. H. SEO, D. S. SUH, ET AL., *Highly scalable nonvolatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses*, *Tech. Dig. IEDM*, (2004), pp. 587 – 590.
- [6] T. BAIATU, R. WASER, AND K.-H. HARDTL, DC ELECTRICAL DEGRADATION OF PEROVSKITE-TYPE TITANATES : III, A MODEL OF THE MECHANISM, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1990), pp. 1663 – 1673.
- [7] A. BECK, J. G. BEDNORZ, C. GERBER, C. ROSSEL, AND D. WIDMER, *Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications*, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000), pp. 139 – 141.
- [8] J. BERNASCONI, H. U. BEYELER, S. STRÄSSLER, AND S. ALEXANDER, *Anomalous frequency-dependent conductivity in disordered one-dimensional systems*, *Phys. Rev. Lett.*, 42 (1979), pp. 819 – 822.
- [9] J. P. BOUCHAUD AND A. GEORGE, *Anomalous diffusion in disordered media : Statistical mechanisms, models and physical applications*, *Physics Reports*, 195 (1990), pp. 127 – 293.

- [10] J.-P. BOUCHAUD AND M. MÉZARD, *Universality classes for extreme-value statistics*, Journal of Physics A : Mathematical and General, 30 (1997), p. 7997.
- [11] J. C. BRUYERE AND B. K. CHAKRAVERTY, *Switching and negative resistance in thin films of nickel oxide*, Appl. Phys. Lett., 16 (1970), pp. 40 – 43.
- [12] W. H. BUTLER, X.-G. ZHANG, T. C. SCHULTHESS, AND J. M. MACLAREN, *Spin-dependent tunneling conductance of Fe/MgO/Fe sandwiches*, Phys. Rev. B, 63 (2001), p. 054416.
- [13] C.-R. CHO, S. CHO, S. VADIM, R. JUNG, AND I. YOO, *Current-induced metal-insulator transition in VO_x thin film prepared by rapid-thermal-annealing*, Thin Solid Films, 495 (2006), pp. 375 – 379.
- [14] B. J. CHOI, D. S. JEONG, S. K. KIM, C. ROHDE, S. CHOI, J. H. OH, ET AL., *Resistive switching mechanism of TiO_2 thin films grown by atomic-layer deposition*, J. Appl. Phys., 98 (2005), p. 033715.
- [15] K. L. CHOPRA, *Avalanche-induced negative resistance in thin oxide films*, Journal of Applied Physics, 36 (1965), pp. 184 – 187.
- [16] L. O. CHUA, *Memristor-the missing circuit element*, IEEE Transactions on Circuit Theory, 18 (1971), pp. 507 – 519.
- [17] F. A. CHUDNOVSKII, L. L. ODYNETS, A. L. PERGAMENT, AND G. B. STEFANOVICH, *Electroforming and switching in oxides of transition metals : The role of metal-insulator transition in the switching mechanism*, Journal of Solid State Chemistry, 122 (1996), pp. 95 – 99.
- [18] V. D. COSTA, C. TIUSAN, T. DIMOPOULOS, AND K. OUNADJELA, *Tunneling phenomena as a probe to investigate atomic scale fluctuations in metal/oxide/metal magnetic tunnel junctions*, Phys. Rev. Lett., 85 (2000), pp. 876–879.
- [19] C. COWACHE, B. DIENY, S. AUFFRET, AND M. CARTIER, *Spin valve structures on NiO pinning layer*, IEEE, 34 (1998), pp. 284 – 284.
- [20] A. DE VITA, M. J. GILLAN, J. S. LIN, M. C. PAYNE, I. ŠTICH, AND L. J. CLARKE, *Defect energetics in MgO treated by first-principles methods*, Phys. Rev. B, 46 (1992), p. 12964.
- [21] A. DEAC, O. REDON, R. C. SOUSA, B. DIENY, J. P. NOZIERES, Z. ZHANG, Y. LIU, AND P. P. FREITAS, *Current driven resistance changes in low resistance x area magnetic tunnel junctions with ultra-thin Al – O_x barriers*, Journal of Applied Physics, 95 (2004), pp. 6792 – 6794.
- [22] J. F. DEWALD, A. D. PEARSON, W. R. NORTHOVER, AND J. W. F. PECK, *Semi-conducting glasses*, J. Electrochem. Soc., 109 (1962), p. 243c.

- [23] S. DIETRICH, M. ANGERBAUER, M. IVANOV, D. GOGL, H. HOENIGSCHMID, AND M. KUND, *A nonvolatile 2-Mbit CBRAM memory core featuring advanced read and program control*, IEEE Journal of Solid-State Circuits, 42 (2007), pp. 839 – 845.
- [24] L. ESAKI, R. B. LAIBOWITZ, AND P. J. STILES, *Polar switch*, IBM Tech. Discl. Bull, 13 (1971), p. 2161.
- [25] J. FAURE-VINCENT, C. TIUSAN, E. JOUGUELET, F. CANET, M. SAJIEDDINE, C. BELLOUARD, E. POPOVA, M. HEHN, F. MONTAIGNE, AND A. SCHUHL, *High tunnel magnetoresistance in epitaxial Fe/MgO/Fe tunnel junctions*, Applied Physics Letters, 82 (2003), pp. 4507 – 4509.
- [26] R. FORS, S. I. KHARTSEV, AND A. M. GRISHIN, *Giant resistance switching in metal-insulator-manganite junctions : Evidence for mott transition*, Phys. Rev. B, 71 (2005), p. 045305.
- [27] M. M. FREUND, F. FREUND, AND F. M. C. BATLLO, *Highly mobile oxygen holes in magnesium oxide*, Phys. Rev. Lett., 63 (1989), pp. 2096 – 2099.
- [28] M. GAJEK, M. BIBES, S. FUSIL, K. BOUZEHOANE, J. FONTCUBERTA, A. BARTHELEMY, AND A. FERT, *Tunnel junctions with multiferroic barriers*, Nature Materials, 6 (2007), pp. 296 – 302.
- [29] J. F. GIBBONS AND W. E. BEADLE, *Switching properties of thin nio films*, Solid-State Electronics, 7 (1964), pp. 785 – 790.
- [30] F. GREULLET, C. TIUSAN, F. MONTAIGNE, M. HEHN, D. HALLEY, O. BENGONE, M. BOWEN, AND W. WEBER, *Evidence of a symmetry-dependent metallic barrier in fully epitaxial MgO based magnetic tunnel junctions*, Phys. Rev. Lett., 99 (2007), p. 187202.
- [31] P. N. GUZDAR, A. S. SHARMA, AND S. K. GUHARAY, *Charging of substrates irradiated by particle beams*, Appl. Phys. Lett., 71 (1997), p. 3302.
- [32] D. HALLEY, H. MAJJAD, M. BOWEN, N. NAJJARI, Y. HENRY, C. ULHAQ-BOUILLET, W. WEBER, G. BERTONI, J. VERBEECK, AND G. V. TENDELOO, *Electrical switching in Fe/Cr/Mgo/Fe magnetic tunnel junctions*, Applied Physics Letters, 92 (2008), p. 212115.
- [33] D. HALLEY, C. ROSSEL, D. WIDMER, H. WOLF, AND S. GARIGLIO, *Thermal stability of SrRuO₃ epitaxial layers under forming-gas anneal*, Materials Science and Engineering B, 109 (2004), pp. 113 – 116.
- [34] D. HERRANZ, F. G. ALIEV, C. TIUSAN, M. HEHN, V. K. DUGAEV, AND J. BARNAS, *Tunneling in double barrier junctions with "hot spots"*, Phys. Rev. Lett., 105 (2010), p. 047207.
- [35] W. R. HIATT AND T. W. HICKMOTT, *Bistable switching in niobium oxide diodes*, Applied Physics Letters, 6 (1965), pp. 106 – 108.

- [36] T. W. HICKMOTT, *Electroluminescence, bistable switching, and dielectric breakdown of Nb₂O₅ diodes*, Journal of Vacuum Science and Technology, 6 (1969), pp. 828 – 833.
- [37] H. J. HOVEL AND J. J. URGELL, *Switching and memory characteristics of ZnSe - Ge heterojunctions*, J. Appl. Phys., 42 (1971), p. 5076.
- [38] D. S. JEONG, S. SCHROEDER, AND R. WASER, *coexistence of bipolar and unipolar resistive switching behaviors*, Electrochem. Solid-State Lett., 10 (2007), pp. G51 – G53.
- [39] M. JULLIERE, *Tunneling between ferromagnetic films*, Physics Letters A, 54 (1975), pp. 225 – 226.
- [40] G. Y. JUNG, S. GANAPATHIAPPAN, A. A. OHLBERGDOUGLAS, D. L. OLYNICK, AND Y. CHEN, *Fabrication of a 34 × 34 crossbar structure at 50 nm half-pitch by UV-based nanoimprint lithography*, Nano Letters, 4 (2004), pp. 1225 – 1229.
- [41] G. Y. JUNG, H. E. JOHNSTON, W. WU, Z. YU, S. Y. WANG, AND W. M. TONG, *Circuit fabrication at 17 nm half-pitch by nanoimprint lithography*, Nano Letters, 6 (2006), pp. 351 – 354.
- [42] T. KEVER, U. BOTTFGER, C. SCHINDLER, AND R. WASER, *On the origin of bistable resistive switching in metal organic charge transfer complex memory cells*, Appl. Phys. Lett., 91 (2007), p. 083506.
- [43] D. C. KIM, S. SEO, S. E. AHN, D.-S. SUH, M. J. LEE, AND B.-H. PARK, *Electrical observations of filamentary conductions for the resistive memory switching in NiO films*, Appl. Phys. Lett., 88 (2006), p. 202102.
- [44] D. S. KIM, Y. H. KIM, C. E. LEE, AND Y. T. KIM, *Colossal electroresistance mechanism in a Au/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Pt sandwich structure : Evidence for a Mott transition*, Phys. Rev. B, 74 (2006), p. 174430.
- [45] M. KLAUA, D. ULLMANN, J. BARTHEL, W. WULFHEKEL, J. KIRSCHNER, R. URBAN, T. L. MONCHESKY, A. ENDERS, J. F. COCHRAN, AND B. HEINRICH, *Growth, structure, electronic, and magnetic properties of MgO/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers*, Phys. Rev. B, 64 (2001), p. 134411.
- [46] H. KOHLSTEDT, N. A. PERTSEV, J. R. CONTRERAS, AND R. WASER, *Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions*, Phys. Rev. B, 72 (2005), p. 125341.
- [47] M. N. KOZICKI, M. YUN, L. HILT, AND A. SINGH, *Applications of programmable resistance changes in metal-doped chalcogenides*, Pennington NJ USA : Electrochem. Soc., (1999), pp. 298 – 309.

- [48] Y. G. KRIGER, N. F. YUDANOV, I. K. IGUMENOV, AND S. B. VASHCHENKO, *Study of test structures of a molecular memory element*, Journal of Structural Chemistry, 34 (1993), pp. 966 – 970.
- [49] M. KUND, G. BEITEL, C. U. PINNOW, T. ROHR, J. SCHUMANN, AND R. SYMANCZYK, *Conductive bridging RAM(CBRAM) : an emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20 nm*, IEDM Tech. Digest, (2005), pp. 754 – 757.
- [50] N. KUWATA, J. KAWAMURA, K. TORIBAMI, T. HATTORI, AND N. SATA, *Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition*, Electrochemistry Communications, 6 (2004), pp. 417 – 421.
- [51] M. J. LEE, Y. PARK, D. S. SUH, E. H. LEE, S. SEO, D. C. KIM, R. JUNG, ET AL., *Two series oxide resistors applicable to high speed and high density nonvolatile memory*, Advanced Materials, 19 (2007), pp. 3919 – 3923.
- [52] S. B. LEE, S. PARK, J. S. LEE, S. C. CHAE, S. H. CHANG, M. H. JUNG, Y. JO, B. KAHNG, B. S. KANG, M.-J. LEE, AND T. W. NOH, *Large 1/f noise of unipolar resistance switching and its percolating nature*, Applied Physics Letters, 95 (2009), p. 122112.
- [53] C. LI AND A. J. FREEMAN, *Giant monolayer magnetization of Fe on MgO : A nearly ideal two-dimensional magnetic system*, Phys. Rev. B, 43 (1991), pp. 780 – 787.
- [54] J. MAIER, *Nanoionics : ion transport and electrochemical storage in confined systems*, Nature Materials, 4 (2005), pp. 805 – 815.
- [55] P. G. MATHER, J. C. READ, AND R. A. BUHRMAN, *Disorder, defects, and band gaps in ultrathin (001) MgO tunnel barrier layers*, Phys. Rev. B, 73 (2006), p. 205412.
- [56] F. L. MATTINA, J. G. BEDNORZ, S. F. ALVARADO, A. SHENGELAYA, AND H. KELLER, *Detection of charge transfer processes in Cr-doped SrTiO₃ single crystals*, Applied Physics Letters, 93 (2008), p. 022102.
- [57] G. I. MEIJER, U. STAUB, M. JANOUSCH, S. L. JOHNSON, B. DELLEY, AND T. NEISIUS, *Valence states of Cr and the insulator-to-metal transition in Cr-doped SrTiO₃*, Phys. Rev. B, (2005), p. 155102.
- [58] H. L. MEYERHEIM, R. POPESCU, N. JEDRECY, M. VEDPATHAK, M. SAUVAGE-SIMKIN, R. PINCHAUX, B. HEINRICH, AND J. KIRSCHNER, *Surface x-ray diffraction analysis of the MgO/Fe(001) interface : EVIDENCE FOR AN FeO LAYER*, Phys. Rev. B, 65 (2002), p. 144433.
- [59] G. X. MIAO, Y. J. PARK, J. S. MOODERA, M. SEIBT, G. EILERS, AND M. MÜNZENBERG, *Disturbance of tunneling coherence by oxygen vacancy*

- in epitaxial Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*, Phys. Rev. Lett., 100 (2008), p. 246803.
- [60] C. MONTHUS AND J.-P. BOUCHAUD, *Models of traps and glass phenomenology*, J.PHYS.A, 29 (1996), p. 3847.
- [61] L. NAGARAJAN, R. A. D. SOUZA, D. SAMUELIS, I. VALOV, A. BORGER, AND J. JANEK, *A chemically driven insulator-metal transition in non-stoichiometric and amorphous gallium oxide*, Nature Materials, 7 (2008), pp. 391 – 398.
- [62] N. NAJJARI, D. HALLEY, M. BOWEN, H. MAJJAD, Y. HENRY, AND B. DOUDIN, *Electrical switching in Fe/V/Mgo/Fe tunnel junctions*, Phys. Rev. B, 81 (2010), p. 174425.
- [63] A. NAKAMURA, K. MATSUNAGA, J. TOHMA, T. YAMAMOTO, AND Y. IKUHARA, *Conducting nanowires in insulating ceramics*, Nature Materials, 2 (2003), pp. 453 – 456.
- [64] T. OKA AND N. NAGAOSA, *Interfaces of correlated electron systems : Proposed mechanism for colossal electroresistance*, Phys. Rev. Lett., 95 (2005), p. 266403.
- [65] R. OLIGSCHLAEGER, R. WASER, R. MEYER, S. KARTHAUSER, AND R. DITTMANN, *Resistive switching and data reliability of epitaxial (Ba,Sr)TiO₃ thin films*, Applied Physics Letters, 88 (2006), p. 042901.
- [66] S. R. OVSHINSKY, *Localized states in the gap of amorphous semiconductors*, Phys. Rev. Lett., 36 (1976), pp. 1469 – 1472.
- [67] H. PAGNIA AND N. SOTNIK, *Bistable switching in electroformed metal-insulator-metal devices*, phys. Status. Solidi, 108 (1988), pp. 11 – 55.
- [68] S. S. P. PARKIN, C. KAISER, A. PANCHULA, P. M. RICE, B. HUGHES, M. SAMANT, AND S. H. YANG, *Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers*, Nature Materials, 3 (2004), pp. 862 – 867.
- [69] G. PFISTER AND H. SCHER, *Dispersive (non-gaussian) transient transport in disordered solids*, Advances in Physics, 27 (1978), pp. 747 – 798.
- [70] K. S. RALLS, W. J. SKOCPOL, L. D. JACKEL, R. E. HOWARD, L. A. FETTER, R. W. EPWORTH, AND D. M. TENNANT, *Discrete resistance switching in submicrometer silicon inversion layers : Individual interface traps and low-frequency ($\frac{1}{f}$?) noise*, Phys. Rev. Lett., 52 (1984), pp. 228 – 231.
- [71] E. ROMAN, Y. HUTTEL, M. LOPEZ, R. GAGO, A. CLIMENT-FONT, A. MUNOZ-MARTIN, AND A. CEBOLLADA, *Structure of MgO/V/MgO(001) thin films studied by the combination of X – ray photoemission and ion beam analysis techniques*, Surface Science, 600 (2006), pp. 497 – 506.

- [72] M. J. ROZENBERG, I. H. INOUE, AND M. J. SÁNCHEZ, *Nonvolatile memory with multilevel switching : A basic model*, Phys. Rev. Lett., 92 (2004), p. 178302.
- [73] T. SAKAMOTO, N. BANNO, N. IGUCHI, H. KAWAURA, H. SUNAMURA, AND S. FUJIEDA, *A Ta₂O₅ solid-electrolyte switch with improved reliability*, VLSI Technology, 2007 IEEE Symposium on, (2007), pp. 38 – 39.
- [74] T. SAKAMOTO, K. LISTER, N. BANNO, T. HASEGAWA, K. TERABE, AND M. AONO, *Electronic transport in Ta₂O₅ resistive switch*, Appl. Phys. Lett., 91 (2007), p. 092110.
- [75] A. SAWA, *Resistive switching in transition metal oxides*, Materials Today, 11 (2008), pp. 28 – 36.
- [76] A. SAWA, T. FUJII, M. KAWASAKI, AND Y. TOKURA, *Hysteretic current-voltage characteristics and resistance switching at a rectifying Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ interface*, Appl. Phys. Lett., 85 (2004), pp. 4073 – 4075.
- [77] ———, *Colossal electro-resistance memory effect at Metal/La₂CuO₄ interfaces*, Japanese Journal of Applied Physics, 44 (2005), pp. L1241–L1243.
- [78] H. SCHER AND E. W. MONTROLL, *Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids*, Phys. Rev. B, 12 (1975), pp. 2455 – 2477.
- [79] J. C. SCOTT AND L. D. BOZANO, *Nonvolatile memory elements based on organic materials*, Advanced Materials, 19 (2007), pp. 1452 – 1463.
- [80] J. G. SIMMONS AND R. R. VERDERBER, *New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films*, Proc. R. Soc. Lond. A, 301 (1967), pp. 77 – 102.
- [81] A. SOKOLOV, R. SABIRIANOV, I. SABIRIANOV, AND B. DOUDIN, *Voltage-induced switching with magnetoresistance signature in magnetic nanofilaments*, Journal of Physics : Condensed Matter, 21 (2009), p. 485303.
- [82] R. SONI, P. MEUFFELS, A. PETRARU, M. WEIDES, C. KUGELER, R. WASER, AND H. KOHLSTEDT, *Probing Cu doped Ge_{0.3}Se_{0.7} based resistance switching memory devices with random telegraph noise*, Journal of Applied Physics, 107 (2010), p. 024517.
- [83] D. B. STRUKOV, G. S. SNIDER, D. R. STEWART, AND R. S. WILLIAMS, *The missing memristor found*, Nature Materials, 453 (2008), pp. 80 – 83.
- [84] K. SZOT, R. DITTMANN, W. SPEIER, AND R. WASER, *Nanoscale resistive switching in SrTiO₃*, phys. Status. Solidi, 1 (2007), pp. R86 – R88.
- [85] K. SZOT, W. SPEIER, G. BIHLMAYE, AND R. WASER, *Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃*, Nature Materials, 5 (2006), pp. 312 – 320.

- [86] K. TERABE, T. HASEGAWA, T. NAKAYAMA, AND M. AONO, *Quantized conductance atomic switch*, Nature Materials, 433 (2005), pp. 47 – 50.
- [87] J. M. TOUR AND T. HE, *Electronics : The fourth element*, Nature Materials, 453 (2008), pp. 42 – 43.
- [88] E. Y. TSYMBAL AND H. KOHLSTEDT, *Tunneling across a ferroelectric*, Science, 313 (2006), pp. 181 – 183.
- [89] A. VEDYAYEV, M. ZHURAVLEV, E. TSYMBAL, AND B. DIENY, *Resistance of a tunnel barrier with a pinhole*, Journal of Experimental and Theoretical Physics, 104 (2007), pp. 87–95. 10.1134/S1063776107010104.
- [90] J. P. VELEV, K. D. BELASHCHENKO, S. S. JASWAL, AND E. Y. TSYMBAL, *Effect of oxygen vacancies on spin-dependent tunneling in Fe/Mgo/Fe magnetic tunnel junctions*, Applied Physics Letters, 90 (2007), p. 072502.
- [91] J. VENTURA, J. P. ARAUJO, J. B. SOUSA, Y. LIU, Z. ZHANG, AND P. P. FREITAS, *Probing atomic rearrangement events in resistive switching nanostructures*, Applied Physics Letters, 96 (2010), p. 043505.
- [92] J. VENTURA, J. B. SOUSA, Y. LIU, Z. ZHANG, AND P. P. FREITAS, *Electromigration in thin tunnel junctions with ferromagnetic/nonmagnetic electrodes : Nanoconstrictions, local heating, and direct and wind forces*, Phys. Rev. B, 72 (2005), p. 094432.
- [93] J. VENTURA, Z. ZHANG, Y. LIU, J. B. SOUSA, AND P. P. FREITAS, *Electrical current induced pinhole formation and insulator–metal transition in tunnel junctions*, Condensed Matter, 19 (2007), p. 176207.
- [94] M. VLASSOVA ET AL., Zhurnal Prikladnoi Spektroskopi, 27 ((1977)), p. 329.
- [95] R. T. WAKAI AND D. J. VAN HARLINGEN, *Direct lifetime measurements and interactions of charged defect states in submicron josephson junctions*, Phys. Rev. Lett., 58 (1987), pp. 1687 – 1690.
- [96] R. WASER, *Nanoelectronics and Information Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2 ed., 2003.
- [97] R. WASER AND M. AONO, *Nanoionics-based resistive switching memories*, Nature Materials, 6 (2007), pp. 833 – 840.
- [98] R. WASER, R. DITTMANN, G. STAIKOV, AND K. SZOT, *Redox-based resistive switching memories – nanoionic mechanisms, prospects, and challenges*, Advanced Materials, 21 (2009), pp. 2632 – 2663.
- [99] Y. WATANABE, J. G. BEDNORZ, AND A. BIETSCH, *Current-driven insulator–conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO₃ single crystals*, Appl. Phys. Lett., 78 (2001), pp. 3738 – 3740.

- [100] R. C. WHITED, C. J. FLATEN, AND W. C. WALKER, *Exciton thermoreflectance of MgO and CaO*, Solid State Communications, 13 (1973), pp. 1903 – 1905.
- [101] S. X. WU, L. M. XU, X. J. XING, S. M. CHEN, Y. B. YUAN, Y. J. LIU, ET AL., *Reverse-bias-induced bipolar resistance switching in Pt/TiO₂/SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O₃/Pt devices*, Appl. Phys. Lett., 93 (2008), p. 043502.
- [102] W. WULFHEKEL, M. KLAUA, D. ULLMANN, F. ZAVALICHE, J. KIRSCHNER, R. URBAN, T. MONCHESKY, AND B. HEINRICH, *Single-crystal magnetotunnel junctions*, Applied Physics Letters, 78 (2001), pp. 509 – 511.
- [103] H. YAMAMOTO, M. OSHIMA, M. FUKUDA, I. ISA, AND K. YOSHINO, *Characteristics of aluminium solid electrolytic capacitors using a conducting polymer*, Journal of Power Sources, 60 (1996), pp. 173 – 177.
- [104] J. J. YANG, M. D. PICKETT, X. LI, A. A. OHLBERGDOUGLAS, D. R. STEWART, AND R. S. WILLIAMS, *Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices*, Nature Materials, 3 (2008), pp. 429 – 433.
- [105] S. M. YOON, N. Y. LEE, S. O. RYU, K. J. CHOI, Y. S. PARK, S. Y. LEE, ET AL., *Sb-Se-based phase-change memory device with lower power and higher speed operations*, IEEE Electron Device Letters, 27 (2006), pp. 445 – 447.
- [106] C. YOSHIDA, M. KURASAWA, Y. M. LEE, M. AOKI, AND Y. SUGIYAMA, *Unipolar resistive switching in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junction*, Applied Physics Letters, 92 (2008), p. 113508.
- [107] S. YUASA, T. NAGAHAMA, A. FUKUSHIMA, Y. SUZUKI, AND K. ANDO, *Giant room-temperature magnetoresistance in single – crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*, Nature Materials, 3 (2004), p. 868.
- [108] X.-G. ZHANG AND W. H. BUTLER, *Band structure, evanescent states, and transport in spin tunnel junctions*, Journal of Physics : Condensed Matter, 15 (2003), p. R1603.
- [109] Z. ZHANG AND V. E. HENRICH, *Electronic interactions in the vanadium/TiO₂(110) and vanadia/TiO₂(110) model catalyst systems*, Surface Science, 277 (1992), pp. 0039 – 6028.
- [110] N. B. ZHITENEV, A. SIDORENKO, D. M. TENNANT, AND R. A. CIRELLI, *Chemical modification of the electronic conducting states in polymer nanodevices*, Nature Materials, 2 (2007), pp. 237 – 242.

Publications personnelles

1. "*Electrical switching in Fe/V/MgO/Fe tunnel junctions*",
N. Najjari, D. Halley, M. Bowen, H. Majjad, Y. Henry and B. Doudin,
Phys. Rev. B. 81, 174425 (2010)-Published May 25, 2010.
2. "*Electrical switching in Fe/Cr/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*",
D. Halley, H. Majjad, M. Bowen, N. Najjari, Y. Henry, C. Ulhaq-Bouillet,
W. Weber, G. Bertoni, J. Verbeeck, and G. Van Tendeloo, **Appl. Phys.
Lett. 92, 212115 (2008)-Published May 30, 2008.**
3. "*Random barrier double-well model for resistive switching in tunnel bar-
riers*",
E. Bertin, D. Halley, Y. Henry, N. Najjari, H. Majjad, M. Bowen, V. Da-
Costa, J. Arabski and Bernard Doudin. **J. Appl. Phys. 109, 083712
(2011)-Published April 21, 2011.**
4. "*Effect of interface bonding on the transport properties in
CoFe₂/SrTiO₃/CoFe₂/NiFe magnetic tunnel junctions*",
R. Moubah, S. Colis, F. Schleicher, N. Najjari, H. Majjad, G. Versini, S.
Barre, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerbert, M. Bowen, and A. Dinia, **Phys.
Rev. B. 82, 024415 (2010)-Published July 14, 2010.**