



HAL
open science

Etude, réalisation et caractérisation de memristors organiques électro-greffés en tant que nanosynapses de circuits neuro-inspirés

Théo Cabaret

► **To cite this version:**

Théo Cabaret. Etude, réalisation et caractérisation de memristors organiques électro-greffés en tant que nanosynapses de circuits neuro-inspirés. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112168 . tel-01196515

HAL Id: tel-01196515

<https://theses.hal.science/tel-01196515>

Submitted on 10 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : STITS (422)

Laboratoire d'innovation en chimie des surfaces et nanosciences, IRAMIS, CEA
& Nano-Architecture, IEF, Université Paris-sud

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Théo CABARET

Etude, réalisation et caractérisation de
memristors organiques électro-greffés en tant
que nanosynapses de circuits neuro-inspirés

Date de soutenance : 09/09/2014

Composition du jury :

Directeur de thèse : Jacques-Olivier KLEIN
Encadrant de thèse : Vincent DERYCKE

Professeur des Universités (Université Paris-Sud)
Directeur de laboratoire (CEA de Saclay)

Rapporteurs : Ian O'CONNOR
Dominique VUILLAUME

Professeur des Universités (Ecole centrale Lyon)
Directeur de recherche (CNRS)

Examineurs : Jean-Christophe LACROIX
Cristell MANEUX
Arnaud BOURNEL

Professeur des Universités (Université Paris Diderot)
Professeur des Universités (Université de Bordeaux 1)
Professeur des Universités (Université Paris-Sud)

Remerciements

Je tiens à remercier en premier les rapporteurs de ce manuscrit, Mr O'Connor et Mr Vuillaume ainsi que le président du jury Mr Lacroix et les examinateurs Mme Maneux et Mr Bournel.

Je remercie aussi mon directeur de thèse Jacques-Olivier Klein ainsi que mon encadrant Vincent Derycke.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui m'ont accueilli au sein des différents laboratoires dans lesquels j'ai pu travailler, je pense entre autres à Eric Vincent, Serge Palacin et François Daviaud.

Je veux aussi chaleureusement remercier Bruno Jousselme pour l'aide qu'il m'a apportée pour toute la partie électrochimie de mon doctorat.

Enfin je veux remercier toutes les personnes qui m'ont aidé pendant ces trois années. Je pense notamment à Laure, ma correctrice attitrée (mais vraiment pas que ça même si je pense que ce rôle lui a laissé une impression durable) qui a dû lire ma thèse presque autant de fois que moi, à Olivier Segut, Olivier Bichler, Jean Etienne Lorival et Djaafar Chabi pour leur connaissance dans le domaine des circuits qu'ils ont bien voulu partager avec moi mais aussi à Gaga (non pas la chanteuse), Léa, Mr Cordialement (aussi appelé Joël), Nassim, Ploplo (dit Ploplounet ou Diplodocus), Tiphaine, Patrick et toutes les autres personnes qui ont croisé ma route pendant ces trois années.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et ma chérie pour leur soutien indéfectible.

Table des matières

Table des matières	1
Table des acronymes	3
Introduction	5
Chapitre 1 : Electronique neuromorphique et memristors	9
I. Intérêt des memristors pour l'électronique neuromorphique	9
a) Contexte et principe de fonctionnement des réseaux de neurones artificiels.....	9
b) Rôle des memristors dans le contexte des réseaux de neurones artificiels	13
II. Les memristors: contexte et applications potentielles.....	15
a) Origines et cadre théorique des memristors.....	15
b) Les différentes applications potentielles des memristors	19
III. Historique et description physique de différents types de memristors	21
a) Les memristors de type métal-isolant-métal (MIM).....	22
b) Les memristors à base de matériaux à changement de phase	28
c) Les memristors à base de matériaux organiques	31
IV. Le circuit mixte du projet MOOREA	39
a) L'algorithme d'apprentissage	39
b) Critères nécessaires à une intégration efficace du memristor	41
Références	44
Chapitre 2 : Une proposition de memristor organique	49
I. Mémoires à base de complexes métalliques : état de l'art	49
a) Dispositif à base de SAMs ou de molécules uniques	49
b) Dispositifs à base de films de complexes métalliques.....	51
II. Mémoires à base de films électrographés de Fe ²⁺ tris(bipyridine)	53
a) Synthèse de la molécule active.....	53
b) Méthode de fabrication et propriétés des films	54
III. Les méthodes de fabrication des dispositifs	63
a) Les méthodes de reprise de contact sur une couche organique : état de l'art	63
b) La jonction horizontale.....	69
c) La jonction crossbar intégrant un nanotube de carbone comme électrode	70
d) Du dispositif individuel aux matrices.....	74
Références	76
Chapitre 3 : Etude du memristor et de ses performances	79
I. Mode de fonctionnement des memristors	79
II. Endurance, variabilité intra-dispositif et temps de rétention	84
a) Endurance et variabilité.....	84
b) Différences entre dispositifs à nanotubes et dispositifs horizontaux	85
c) Temps de rétention	87
III. Etats de conductivité intermédiaires.....	89
a) Caractéristiques des états intermédiaires atteints par limitation externe du courant	89
b) Caractéristiques des états intermédiaires atteints par des rampes de tension	90
c) Caractéristiques des états intermédiaires atteints par des impulsions de tension.....	91
d) Caractéristiques des états intermédiaires atteints par des séries d'impulsions de tension	92
IV. Endurance, variabilité intra-dispositif et temps de rétention en mode impulsif.....	94
a) Endurance et rétention.....	94
b) Vitesse de programmation.....	96
c) Maximisation du rapport ION/IOFF.....	97

Références	99
Chapitre 4 : Etude des phénomènes physiques du memristor	101
I. Conduction électrique dans les matériaux désordonnés	101
a) La conduction par effet tunnel	101
b) Limitation du courant par des charges d'espace (SCLC : Space Charged Limited Current)	103
c) Transport par sauts au plus proche voisin thermiquement assisté (HNN : hopping to nearest neighbour)	103
d) Transport par sauts à distance variable (VRH : variable range hopping)	104
e) La conduction dans les polymères conducteurs π -conjugués	106
f) La conduction dans les systèmes à valences mixtes	110
g) Transport dans un réseau de percolation	111
II. Caractérisation des propriétés physiques du memristor	112
a) Les régimes de conduction	112
b) Evolution de la tension d'écriture	116
c) Influence de la géométrie du dispositif sur le comportement memristif	118
d) L'étape de forming	122
III. Proposition de mécanismes de commutation	127
a) Mécanismes à exclure	127
b) Conduction par filaments carbone	130
c) Commutation par transfert de charge intramoléculaire	133
Références	141
Chapitre 5 : Vers l'implémentation de memristors organiques dans un circuit neuromorphique	143
I. Fabrication et caractérisation d'assemblées de memristors	143
a) Fabrication	143
b) Caractérisation et optimisation des paramètres des memristors	145
II. Exemple d'utilisation des memristors organiques pour l'apprentissage non supervisé	153
a) Règle d'apprentissage de type STDP	153
b) Démonstration de la fonction réflexe conditionnel (de type « chien de Pavlov »)	157
Références	164
Conclusion et perspectives	165
I. Bilan	165
II. Perspectives	167
a) Evolution de la couche active	167
b) Evolution des structures de fabrication des memristors	168
c) Le démonstrateur développé dans le cadre du projet MOOREA	169
Conférences et publications	171
Annexe	172
Annexe 1 : Protocole de synthèse des composés organométallique	172
Annexe 2 : Protocole pour le dépôt de complexes de Fer	176
Annexe 3 : protocole de photolithographie	177
Annexe 4: protocole de lithographie électronique	178
Annexe 5 : Illustration des difficultés pour l'automatisation de l'extraction de la tension d'effacement	179
Annexe 6 : Courbes complémentaires pour l'évaluation des caractéristiques des impulsions d'écritures et d'effacement	180

Table des acronymes

AFM : microscope à force atomique
ALQ₃ : Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium
ANN : réseau de neurones artificiels
CNT : nanotube de carbone
CP : chrono-potentiométrie
CTC : complexe à transfert de charges
CV : voltammétrie cyclique
DARPA : Agence pour les projets de recherche avancée de défense (Defense Advanced Research Projects Agency)
FPGA : réseau de portes programmables in situ (Field-Programmable Gate Array)
HOMO : orbitale occupée la plus haute en énergie
HNN : sauts au plus proche voisin thermiquement assisté (Hopping to Nearest Neighbour)
IMT : transition d'isolant à métal
ITO : oxyde d'indium-étain
LUMO : orbitale non occupée la plus basse en énergie
MEB : microscope électronique à balayage
MET : microscope électronique en transmission
MIM : métal-isolant-métal
MWCNT : nanotube de carbone multi-paroi
NDR : résistance différentielle négative
Ox-RAM
PANi : polyaniline
PEDOT:PSS : mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS)
PPP : Poly(p-phenylene)
RAM : mémoire à accès non séquentiel (Random Access Memory)
R/W/R/E : lecture/écriture/lecture/effacement
SAM : monocouche moléculaires auto-assemblée
SCLC : limitation du courant par des charges d'espace
STDP : plasticité en fonction du temps d'occurrence des impulsions (Spike Timing Dependent Plasticity)
STM : microscope à effet tunnel
SWCNT : nanotube de carbone mono-paroi
TBPFe : tris(bipyridine) de fer
VRH : saut à distance variable (Variable Range Hopping)
UAL : unité arithmétique et logique
μCP : micro-contact printing

Introduction

Rapidement après l'invention des premiers ordinateurs, il est apparu clairement qu'ils pourraient résoudre certains problèmes plus précisément et plus vite que le cerveau humain. Pourtant, certains types de problèmes faisant plutôt appel à une forme d'intelligence qu'à de pures capacités de calculs semblaient mettre le cerveau à l'abri d'une compétition homme/machine. Cependant, plus la puissance des ordinateurs augmentait, plus ils devenaient capables de résoudre des problèmes complexes et diversifiés, que seul un humain savait résoudre jusqu'alors. Cela n'a fait que s'accroître avec le développement des supercalculateurs. Nous pouvons citer notamment le fameux *Deep Blue* d'IBM qui fut le premier ordinateur à battre le champion du monde d'échecs Garry Kasparov en 1997. Aujourd'hui, comme le montre l'exemple des *Google Cars*, les ordinateurs peuvent même conduire une voiture de façon autonome. Un autre exploit récent est la victoire de la machine *Watson* d'IBM au jeu *Jeopardy* (jeu télévisé de culture générale consistant à imaginer les questions à partir de réponses) face aux deux plus grands champions humains de l'histoire de ce jeu.ⁱ Cependant, cette victoire sans appel n'est plus aussi impressionnante si nous comparons le critère d'efficacité énergétique. En effet, *Watson* consommait environ 90 000 W alors qu'un cerveau humain ne consomme que 13 W environ.ⁱⁱ L'ordinateur n'a donc gagné que 11 \$ par watt alors que le meilleur humain de la partie en a gagné 23 800 ! Les ordinateurs sont certes plus puissants en termes de calculs mais ils restent en retard pour ce qui est de l'efficacité énergétique, même si cela dépend fortement du type de tâches effectuées.

C'est notamment pour optimiser cette puissance de calcul par rapport à la puissance consommée que les architectures de circuits inspirées du vivant (architectures neuromorphiques) se sont développées et sont actuellement l'objet de très intenses efforts de recherche. L'architecture du cerveau est basée sur un réseau dense de $\sim 10^{11}$ neurones massivement interconnectés par l'intermédiaire de $\sim 10^{15}$ synapses. Les fonctions de traitement et de mémorisation sont combinées et largement distribuées ce qui, associé au codage impulsionnel de l'information, contribue à l'efficacité fonctionnelle et énergétique du système.

Cette architecture est particulièrement adaptée à la réalisation de certaines tâches, notamment celles de classification, de généralisation ou d'estimation, au contraire des processeurs conventionnels. Par exemple, pour un problème classique de classification d'images, avec 16 000 processeurs et 3 jours de calcul, un ordinateur a réussi à atteindre un taux de reconnaissance de 15,8 % sur 20 000 catégories d'objets avec 800 objets par catégorie. Un

ⁱ <http://www.futura-sciences.com/magazines/high-tech/infos/actu/d/informatique-watson-ordinateur-gagne-jeopardy-jeu-televisé-28130/>

ⁱⁱ Kandel, E. R. *et al. Principles of Neural Science*. (McGraw-Hill Medical, 2000)

humain obtient un score bien plus élevé en mobilisant seulement 0,0001 % de son cerveau (100 000 neurones avec 10 000 synapses par neurones).ⁱⁱⁱ

Par ailleurs, le nombre de processeurs nécessaires et le temps de calcul sont bien trop importants pour pouvoir être utilisés dans des appareils mobiles ou intégrés aux applications grand-public, même dans le cas où l'étape d'apprentissage se ferait avant la mise sur le marché du produit (apprentissage hors-ligne). Une autre possibilité est d'utiliser des serveurs à distance pour réaliser les calculs, comme le font certaines applications actuelles, mais cela pose des problèmes de disponibilité de l'application et augmente encore la consommation énergétique au travers des transferts de données à distance.

Une des options envisagées pour développer les architectures de circuits neuromorphiques et leur permettre de contribuer à des champs d'applications plus larges repose sur les progrès des nanotechnologies pour la réalisation de réseaux de neurones matériels plus efficaces et plus compacts. En particulier, une proposition en plein essor consisterait à utiliser des composants nanométriques, les *memristors* (mémoires résistives analogiques à deux terminaux), en tant que synapses pour fabriquer des circuits avec des performances se rapprochant du cerveau en termes de type de fonctions et d'efficacité énergétique.

C'est dans ce contexte de développement de memristors pour les architectures neuromorphiques que s'inscrit ma thèse. Elle est financée par le C'Nano Ile-de-France dans le cadre du projet *CINAMON* (Circuits à apprentissage à base de Nano-Memristors Organiques, Oct. 2011 - Sept. 2014) mené en partenariat entre le groupe Nano-architecture de l'IEF (Institut d'Electronique Fondamentale) à l'université Paris-Sud et le LICSEN (Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences) de l'IRAMIS/NIMBE au CEA de Saclay. Dans ce partenariat, l'IEF travaille plus particulièrement sur les aspects circuits alors que le LICSEN se concentre sur les aspects dispositifs. Cette thèse s'inscrit aussi au cœur d'un projet ANR appelé *MOOREA* (MemristOrs ORganiques Et Apprentissage, Nov. 2012 - Oct. 2015) réunissant, outre les deux équipes de *CINAMON*, un troisième partenaire: l'IMS (laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système) de Bordeaux pour la partie modélisation de dispositifs. Le but de ce projet est double: (i) développer, sur la base de caractérisations, des modèles de composants pouvant être intégrés dans des simulations au niveau circuit et permettant de prévoir les futures performances, (ii) fabriquer un circuit neuromorphique mixte utilisant des memristors organiques comme synapses et de l'électronique conventionnelle pour les neurones (notons que dans une version plus avancée du projet, des memristors pourraient également être utilisés au niveau des neurones). La première version de ce circuit sera conçue pour permettre l'apprentissage en parallèle de fonctions logiques à 4 entrées linéairement séparables (soit 1882 fonctions configurables parmi les 65536 fonctions à 4 entrées).

Dans ce contexte, le but de ma thèse est d'étudier un nouveau type de memristors organiques de type Métal/Organique/Métal basés sur des films minces de complexes redox électro-greffés et d'évaluer les mérites de ces dispositifs en tant que synapses pour une prochaine intégration dans un circuit neuromorphique. Une part importante de ce

ⁱⁱⁱ Bichler, O. Contribution à la conception d'architecture de calcul auto-adaptative intégrant des nanocomposants neuromorphiques et applications potentielles. Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud (2012). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00781811>>

travail est consacrée à l'étude des propriétés physiques responsables du comportement memristif de ces dispositifs.

Les résultats obtenus au cours de ces trois années de travail sont présentés en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente le contexte des réseaux de neurones artificiels (ANNs) et des memristors. Il présente également une étude bibliographique des principaux types de mémoires résistives (oxRAMs, pcRAMs, mémoires organiques) permettant un positionnement de nos travaux. Enfin, après une présentation du mode de fonctionnement du circuit à apprentissage envisagé, il met en lumière les caractéristiques nécessaires pour que les memristors soient compatibles avec une telle intégration. Il propose ainsi des critères d'évaluation des résultats expérimentaux en lien avec une utilisation particulière des dispositifs.

Le deuxième chapitre est centré sur la description des memristors développés. Nous évoquons en premier lieu la synthèse et les propriétés des molécules redox utilisées pour la couche active. Nous expliquons aussi la technique d'électro-greffage que nous avons choisie et qui permet d'intégrer le matériau memristif organique sous la forme de films minces, robustes et localisés. Enfin, nous décrivons les différentes structures de dispositifs que nous avons utilisées au cours de ces travaux. Nous introduisons en particulier une nouvelle topologie de composants organiques utilisant un nanotube de carbone individuel comme électrode supérieure. Cette proposition permet à la fois de réaliser un contact doux sur une couche organique et de réduire fortement la surface des jonctions étudiées.

Le chapitre trois détaille les résultats des caractérisations électriques de ces memristors en se concentrant sur les propriétés d'intérêt pour la suite de l'étude. Nous analysons notamment des caractéristiques telles que la rétention, l'endurance ou encore la possibilité de stabiliser des états de conductivité intermédiaire. Nous étudions aussi les différences de comportement entre les jonctions réalisées avec des électrodes métalliques conventionnelles et celles réalisées en utilisant un nanotube de carbone comme électrode.

Le quatrième chapitre a pour but d'analyser les propriétés physiques de ces memristors. Après avoir rappelé les principaux mécanismes de transport électronique dans les matériaux organiques ou amorphes, nous présentons de nouvelles expériences, en particulier des mesures en température et des mesures en fonction des paramètres géométriques des dispositifs. Nous confrontons l'ensemble des données expérimentales issues des chapitres trois et quatre à différents mécanismes de commutation/rétention, ce qui permet d'exclure plusieurs hypothèses. Enfin, nous évaluons de façon plus détaillée les deux mécanismes présentant le meilleur accord avec nos expériences.

Le chapitre cinq est consacré à la préparation de notre technologie vers son implémentation dans un circuit neuromorphique. Pour cela, nous décrivons les solutions choisies pour obtenir un ensemble de memristors dans une topologie d'interconnexion adaptée à la future réalisation de l'apprentissage en parallèle de deux fonctions à quatre entrées. Nous analysons la dispersion des caractéristiques entre les différents dispositifs ainsi que le point de

fonctionnement optimum de ces memristors en fonction des besoins de l'architecture. Nous montrons aussi la capacité des memristors organiques à se conformer à une règle d'apprentissage issue du vivant, la règle STDP (*Spike Timing Dependent Plasticity*). Pour finir, nous réalisons une des rares démonstrations de la mise en place d'une fonction de type « réflexe conditionnel » (décrite dans la littérature comme l'analogie à deux memristors et trois neurones de l'expérience du chien de Pavlov).

Enfin, la conclusion générale présente un bilan des résultats obtenus ainsi qu'un ensemble de perspectives ouvertes par ce travail et permettant notamment de guider les futurs travaux du laboratoire dans ce domaine.

Chapitre 1 : Electronique neuromorphique et memristors

Ce premier chapitre présente le contexte de l'électronique neuromorphique en insistant notamment sur le rôle que pourraient jouer les memristors dans le développement des réseaux de neurones matériels. Il inclut ensuite une étude bibliographique des memristors précisant l'historique et détaillant les différents types de dispositifs, leurs performances et leurs modes de fonctionnement. Enfin, ce chapitre présente le contexte spécifique de la thèse qui s'intègre dans le projet ANR *MOOREA* visant à la réalisation d'un circuit mixte à apprentissage incluant des memristors utilisés comme synapses. Nous explicitons notamment l'algorithme qui sera utilisé dans le futur démonstrateur afin d'en extraire les critères d'évaluation de nos dispositifs pour une telle utilisation.

I. Intérêt des memristors pour l'électronique neuromorphique

a) Contexte et principe de fonctionnement des réseaux de neurones artificiels

Depuis quelques années, les applications en électronique et en informatique ont fortement évoluées et les technologies matérielles et logicielles doivent s'adapter à ces nouveaux besoins. A titre d'exemples, nous pouvons citer notamment une augmentation importante des besoins liés :

- au traitement de données naturelles avec la multiplication des applications comme *Siri* (interaction vocale avec un smartphone) ou *Shazam* (reconnaissance de musique) ou encore les aides à la conduite et au stationnement, les problématiques de sécurité (reconnaissance faciale), et les problématiques de santé/autonomie (monitoring de fonctions biologiques), etc.

- à la classification ou à l'exploration de très grandes quantités de données: recherches internet, classification de photos (par exemple sur *Facebook*), etc.

- à l'optimisation de problèmes complexes : meilleures trajectoires ou point de rencontre de plusieurs utilisateurs de GPS dans un réseau (routier, métro), analyse de risques financiers, intelligence artificielle, etc.

Ces besoins peuvent se combiner dans des applications extrêmement complexes comme les véhicules autonomes par exemple. Cependant, ils posent des problèmes à l'électronique actuelle dont le principe est basé sur le concept d'architecture proposé dans les années quarante par Von Neumann et al.¹

Une telle architecture est séparée en trois parties (Figure 1-1a) :

- l'unité arithmétique et logique (UAL) qui effectue les opérations de base.
- l'unité de contrôle qui joue le rôle de directeur des opérations. Elle contrôle les communications et la coordination entre les entrées et les sorties. Elle sert aussi à la lecture et à l'interprétation des instructions pour choisir l'ordre du traitement des données par l'UAL.
- l'unité mémoire qui permet de stocker les instructions et les données.

I. Intérêt des memristors pour l'électronique neuromorphique

Le traitement se fait donc comme suit : l'instruction est stockée dans la mémoire, elle est ensuite lue puis décodée par l'unité de contrôle. L'UAL exécute alors cette instruction. Le résultat est mis en mémoire ou dans le registre de l'unité de contrôle. Actuellement, l'ensemble de ces unités (sauf une partie des unités mémoires) est réalisé avec des transistors en silicium utilisant la technologie CMOS.

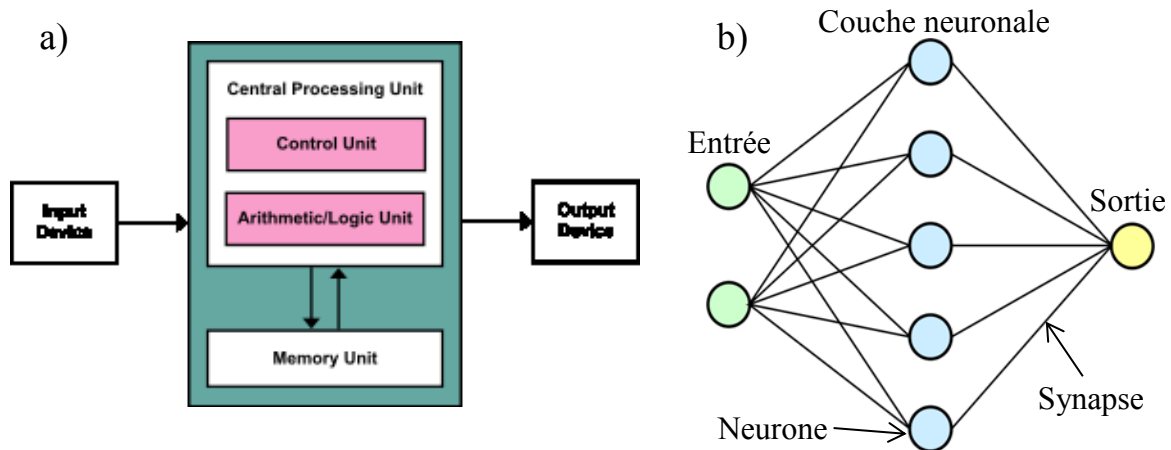


Figure 1-1 : a) Schéma représentant une architecture de type Von Neumann. b) Schéma d'un réseau de neurones à une seule couche. Les disques de couleurs bleus représentent les neurones et les traits noirs les synapses. Un réseau de neurones peut contenir une quantité arbitrairement grande de couches neuronales.

Cette architecture est extrêmement efficace pour effectuer des calculs arithmétiques mais n'est pas idéalement adaptée à une partie des nouveaux besoins en fort développement. Il faut donc développer de nouvelles architectures, complémentaires à celle de Von Neumann et pouvant répondre aux nouvelles attentes. Un choix d'architecture qui semble a priori pertinent consiste à s'inspirer du vivant. En effet, pour un cerveau humain, il semble facile, par exemple, de reconnaître une personne au sein d'une foule d'inconnus, de lire un texte manuscrit sans connaître l'écriture de l'auteur, d'associer un son ou une odeur à un contexte ou de généraliser un concept à partir d'un exemple. Cette grande adaptabilité vient de la structure de notre cerveau et de sa manière de traiter l'information. Dans ce contexte, il se comporte comme un classifieur, triant l'information reçue selon ses caractéristiques. Cette information est classée en extrayant des paramètres génériques communs à toutes les informations similaires issus des exemples qui sont présentés au circuit. Cette définition peut évoluer en fonction des exemples. Au contraire, l'architecture de Von Neumann nécessite une programmation définissant son fonctionnement de façon déterministe et exhaustive. Cela rend difficile le traitement de données qui varient comme l'écriture manuelle.

C'est dans l'optique de mimer la méthode de traitement de l'information du cerveau que les architectures, communément appelées réseaux de neurones artificiels (ANNs), se sont développées. Il existe de nombreux ouvrages présentant en détails les réseaux de neurones (voir par exemple ^{2,3}). Par soucis de concision, nous nous limitons ici à quelques rappels d'intérêt pour la suite. L'architecture d'un réseau de neurones formels (Figure 1-1b) se compose de neurones reliés par des synapses à un ensemble de neurones associés en « couches ». Il est possible d'utiliser un nombre arbitrairement grand de couches en série.

Ces neurones formels sont des représentations mathématiques inspirées des neurones biologiques. Les neurones biologiques sont constitués d'axones et de dendrites qui permettent

de propager le potentiel d'action (information nerveuse) depuis et vers les synapses qui relient entre eux les neurones. L'émission de ce potentiel d'action par le neurone a lieu lorsqu'un seuil de potentiel est dépassé et suit une loi du « tout ou rien ». Autrement dit, si le seuil n'est pas dépassé, rien ne se produit, mais si le seuil est dépassé, la dépolarisation du neurone par l'émission du potentiel d'action est totale (jusqu'au retour au potentiel neutre). L'efficacité de transmission du signal au niveau d'une synapse est communément appelée poids synaptique (un poids important correspondant à une faible atténuation du potentiel d'action et inversement). C'est de la capacité des synapses à moduler leur poids synaptique en fonction du délai entre l'arrivée des potentiels d'actions qu'émerge la règle d'apprentissage STDP (*spike timing dependent plasticity*) que nous décrirons au chapitre 5.

Dans l'architecture des réseaux de neurones formels, le rôle des synapses est de stocker l'information dans des poids synaptiques qui évoluent selon des règles d'apprentissage décidées en amont. Le rôle d'un neurone est d'intégrer les signaux entrant qui sont pondérés par les poids synaptiques et, lorsqu'une valeur limite est atteinte par ce signal intégré, de propager un signal sortant (soit uniquement vers l'avant du réseau, soit vers l'avant et l'arrière). Lors d'un apprentissage *supervisé*, le fonctionnement est le suivant. Des exemples de la fonction à réaliser sont présentés en entrée et les sorties obtenues sont comparées aux réponses attendues. Si une erreur est constatée, les poids synaptiques sont corrigés suivant un algorithme d'apprentissage prédéfini. La phase d'apprentissage prend fin lorsque toutes les sorties sont conformes aux réponses attendues. Si un ANN est utilisé en mode d'apprentissage *non supervisé*, les données présentées en entrée vont directement faire évoluer les poids synaptiques en fonction de la règle d'apprentissage, sans avoir besoin de connaître les réponses attendues. Le circuit va donc déterminer seul les fonctions réalisées, conditionnées par les exemples présentés. Dans ce type d'apprentissage, il n'y a pas nécessairement de séparation entre apprentissage et utilisation à la différence des circuits à apprentissage *supervisé*. En plus de son fort potentiel pour le traitement des données naturelles, cette structure, contrairement à l'architecture de Von Neumann, a l'avantage de regrouper les fonctions de stockage et de calcul évitant ainsi une perte de temps, d'espace et de puissance très importante.

Un premier modèle issu de cette idée appelé « threshold logic » a été développé en 1943 par Warren McCulloch et Walter Pitts.⁴ Il est basé sur le concept de neurone formel qui est une approximation mathématique du comportement neuronal encore amplement utilisée aujourd'hui. Donald Hebb va dans le même temps développer l'hypothèse d'un apprentissage basé sur les capacités d'auto-adaptation du cerveau appelé « Hebbian learning ». Ces premiers modèles ont ouvert la voie au rapide développement de ces architectures. Il faut noter que deux voies de fabrication de ces réseaux existent : la voie matérielle et la voie logicielle. Le premier exemple de réalisation est logiciel et date de 1954. Il a été conçu par Farley et Clark⁵ et a permis de tester le modèle de l'« Hebbian learning ». Il est suivi, sur le même sujet, par une réalisation de Rochester et al.⁶ sur un supercalculateur. L'avancée significative suivante a eu lieu en 1958 quand Frank Rosenblatt décrit le modèle du perceptron.⁷ Cet algorithme est un classifieur linéaire considéré aujourd'hui comme la brique élémentaire des ANNs. Ce fut le premier système artificiel pouvant apprendre avec l'expérience, même en cas d'erreurs commises par l'instructeur.

I. Intérêt des memristors pour l'électronique neuromorphique

L'engouement pour cette architecture s'est affaibli quand Minsky et Papert ont publié un livre décrivant l'impossibilité pour un réseau de neurones à une seule couche de résoudre des fonctions non linéairement séparables.⁸ Ils ajoutent que le manque de puissance des ordinateurs de l'époque empêche de gérer la longueur des calculs nécessaires pour de grands réseaux de neurones. De plus, le fort développement de la technologie CMOS à la même époque a favorisé l'essor des architectures de Von Neumann et accéléré ce désintérêt, notamment pour les réseaux de neurones matériels.

Cependant, cette technologie va prendre un nouvel essor dans les années 2000 grâce à trois facteurs principaux :

- l'augmentation exponentielle de la puissance de calcul qui va permettre de réaliser de manière logicielle des ANNs de plus en plus puissants.
- le développement du « deep learning » (séries d'algorithmes permettant de modéliser le traitement de données hautement abstraites sur plusieurs niveaux de compréhension, comme le feraient les êtres vivants (par exemple, associer un chant d'oiseau à une onde sonore, mais aussi à un oiseau, à un souvenir...)).
- plus récemment l'évolution des besoins en termes applicatifs décrits plus haut, associé à l'importance croissante des problématiques de consommation énergétique.

Cet intérêt pour les architectures neuromorphiques a longtemps été considéré comme limité aux laboratoires mais on note à présent un réel intérêt d'industriels pour le calcul neuromorphique. Par exemple, le recrutement de Yann LeCun, membre très actif de la communauté des architectures neuromorphiques⁹ et notamment sur le sujet du deep learning,¹⁰ par le groupe Facebook au poste de directeur des recherches en intelligence artificielle en décembre 2013 illustre cet intérêt. Aujourd'hui, le développement de ces réseaux par la voie logicielle reste tout à fait d'actualité^{9,11,12} car l'augmentation de la puissance de calcul de l'architecture de Von Neumann reste très importante. Cependant, cette augmentation de puissance ralentit (difficultés de miniaturisation des transistors, consommation excessive due notamment à la nécessité de transférer l'information très régulièrement entre l'unité mémoire et l'UAL,...).

De grands projets voient donc le jour afin de développer des réseaux de neurones par la voie matérielle en utilisant de l'électronique classique. Nous pouvons citer parmi d'autres :

- le projet *FACETS* (Fast Analog Computing With Emergent Transient States) est issu d'un consortium européen coordonné par K. Meier (Institut de Physique de Kirchhoff). Ce projet, terminé en 2010, avait pour but de créer une base théorique et expérimentale pour la conception de nouvelles méthodes de calcul informatique basées sur des concepts issus de la biologie. Une attention particulière a été portée sur l'analogie avec le cerveau. La réalisation des neurones et des synapses était basée sur les techniques de fabrication usuelles de l'industrie du CMOS. Le projet a eu d'excellents résultats avec notamment la fabrication de neurones artificiels reproduisant assez fidèlement le comportement des neurones biologiques.¹³ Ce projet a donné suite à un nouveau projet appelé *BrainScaleS* (Brain-inspired multiscale computation in neuromorphic hybrid systems) qui a pour but de comprendre les fonctions et les interactions des multiples échelles spatiales et temporelles dans le traitement de l'information par le cerveau.

- le projet *SyNAPSE* (Systems of Neuromorphic Adaptive Plastic Scalable Electronics) est un projet américain financé par la DARPA. Il a pour but de développer des microprocesseurs neuromorphiques équivalents en taille, consommation et capacité au cerveau animal. Un des résultats majeurs de ce projet est la fabrication par IBM en 2011 d'un microprocesseur en technologie CMOS 45 nm intégrant 256 neurones.^{14,15} Une seconde génération de processeur neuromorphique développée en partenariat entre IBM et l'université Cornell devrait bientôt voir le jour.

- l'entreprise CogniMem créée en 2011, est totalement basée sur le développement d'ANNs. Elle développe des puces contenant 1024 neurones en CMOS. Il est possible d'assembler différents processeurs afin d'obtenir un super réseau contenant 40 960 neurones. Son objectif actuel est de fabriquer une puce contenant plus d'un million de neurones pour une performance de 130 000 milliards d'opérations par seconde.

Toutes ces réalisations de réseaux de neurones utilisant la technologie CMOS ont l'avantage de disposer d'une vitesse de calcul très importante. Cependant les dimensions de tels réseaux sont très grandes. En effet, le rapport du nombre de synapses sur le nombre de neurones dans le cerveau est de l'ordre de 10 000. Il faut donc implémenter un nombre très important de synapses, même quand le nombre de neurones reste limité. Afin de pouvoir augmenter la puissance de calcul et donc la complexité des fonctions, il est essentiel de pouvoir diminuer la taille de la puce. Etant donné le nombre bien plus important de synapses, les recherches se concentrent notamment de façon prioritaire sur la réduction de leur taille.

b) Rôle des memristors dans le contexte des réseaux de neurones artificiels

Dans les réseaux de neurones matériels basés sur la technologie CMOS, le comportement d'une synapse peut être émulé avec une grande précision mais en utilisant des circuits relativement complexes. Nous pouvons citer Mahowald et Douglas (Institut Californien de Technologie - Caltech) qui ont été parmi les précurseurs¹⁶ mais aussi les travaux du groupe de K. Boahen (Université de Stanford) qui a développé plusieurs circuits de ce type utilisant notamment huit transistors et un condensateur par synapse.¹⁷ Le consortium du projet *FACETS* a, quant à lui, développé un neurone matériel dont le comportement est très proche de celui d'un neurone humain. Basé sur la technologie CMOS, ce neurone utilise un nombre d'éléments très important.¹³

Emuler les synapses en utilisant des memristors¹⁸⁻²² permettrait de réduire fortement leur taille. En contrepartie, la fidélité au modèle biologique peut s'en trouver amoindrie. Le fait que les memristors soient, pour la plupart, des dipôles nanométriques constitue un atout majeur. Il deviendrait possible de remplacer, au sein des ANNs, une synapse faite de plusieurs transistors par un seul memristor. Le gain de place qui en résulterait est colossal, que ce soit pour le nombre de composants ou pour la gestion des connexions. Les memristors étant des composants à deux terminaux, ils peuvent être agencés de manière à réduire au minimum l'encombrement. Cette structure est appelée crossbar. Elle consiste en un ensemble d'électrodes parallèles qui croisent perpendiculairement un autre ensemble d'électrodes, le composé memristif étant aux intersections. Cette structure présente en plus l'avantage de

I. Intérêt des memristors pour l'électronique neuromorphique

pouvoir être fabriquée en trois dimensions (Figure 1-2a). Cependant, les fuites ou « sneak paths » sont à l'heure actuelle un problème majeur. Ces fuites viennent de la possibilité pour un courant parasite (I_{sneak} sur la Figure 1-2b) de s'ajouter au courant désiré (I_{read}).²³ Plusieurs solutions ont été proposées pour résoudre ce problème comme l'ajout d'une diode²⁴ ou d'un transistor²⁵ en série mais aussi la lecture à haute fréquence²⁶. Les deux premières solutions ont pour inconvénient d'augmenter la place prise par chacun des éléments alors que la dernière ne traite pas le problème des fuites lors de l'écriture et de l'effacement. La meilleure solution matérielle serait d'obtenir un memristor ayant la propriété intrinsèque d'une diode de très bonne qualité afin de ne pas augmenter l'encombrement. De plus, des solutions existent en adaptant l'architecture du circuit. Citons notamment celle développée par le groupe de J-O. Klein où la réalisation des opérations de lecture, d'écriture et d'effacement en parallèle²⁷ annule tout risque de fuites par ces « sneak paths ». C'est cette solution qui sera utilisée dans le circuit développé dans le projet MOOREA.

Le crossbar présente un autre avantage pour l'intégration dans un ANN. Avec des memristors comme synapses, le poids synaptique est remplacé par la conductance du dispositif. Le signal en sortie d'une ligne réalise donc automatiquement la somme des signaux d'entrée pondérés par les poids synaptiques. Cela permet de limiter la complexité de fabrication des neurones et donc l'espace occupé.

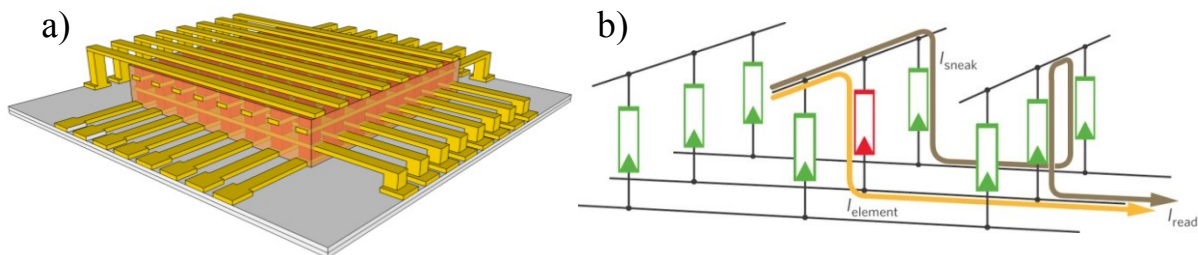


Figure 1-2 : a) Représentation d'un crossbar de memristors en trois dimensions. b) Schéma représentant une fuite au sein d'un crossbar de memristors. Le trait jaune représente le courant passant dans le dispositif rouge et le trait marron représente un chemin possible pour le courant de fuite. Schéma issu de ²³.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons aborder les origines des memristors ainsi que leur cadre théorique.

II. Les memristors: contexte et applications potentielles

a) Origines et cadre théorique des memristors

Le terme « memristor » pour memory resistor (résistance à mémoire) désigne un élément passif à 2 terminaux introduit en 1971 par Léon Chua dans un article du journal *IEEE Transactions on Circuit Theory*²⁸ où il est décrit comme le quatrième élément de base d'un circuit électronique (Figure 1-3). Pour affirmer cela, Chua dresse la liste des doublets réalisables avec les deux grandeurs utilisées pour l'électronique : la tension (v), le courant (i), ainsi que leur intégrale temporelle, le flux (φ) et la charge (q). Il remarque que les doublets (φ, v) et (q, i) forment deux des lois de l'électromagnétisme et que les doublets (v, i), (q, v) et (φ, i) définissent respectivement la résistance, la capacitance et l'inductance. Le dernier doublet (φ, q) n'a pas de correspondance. C'est ce doublet qui engendre la définition du memristor qu'il sépare en deux cas. Le cas du memristor contrôlé en charge qui donne :

$$v(t) = M(q(t))i(t) \quad (1)$$

avec

$$M(q) = d\varphi(q)/dq \quad (2)$$

Le cas du memristor contrôlé en flux :

$$i(t) = W(\varphi(t))v(t) \quad (3)$$

avec

$$W(\varphi) = dq(\varphi)/d\varphi \quad (4)$$

Il introduit ensuite dans un article de 1976²⁸ une classe de systèmes dynamiques appelés *systèmes memristifs* définis par :

$$\dot{x} = f(x, u, t) \text{ et } y = g(x, u, t)u \quad (5)$$

Où u et y sont les entrées et sorties du système et x l'état interne du système. Il est supposé que l'équation (5) a une solution unique pour tout état initial $x_0 \in \mathbb{R}^n$.

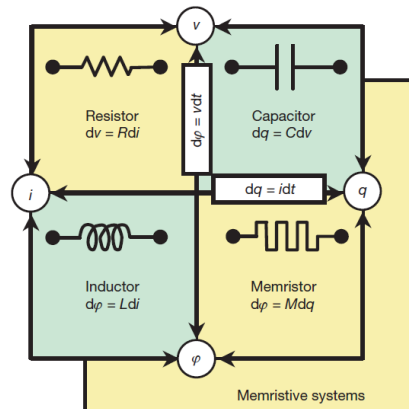


Figure 1-3: Schéma des 4 éléments fondamentaux des circuits électroniques. Les 4 grandeurs i, v, q et φ sont reliées deux à deux soit par un élément passif, soit par une des lois de l'électromagnétisme. Schéma issu de ²⁹.

A partir de cette équation, Léon Chua déduit une structure spéciale permettant de distinguer un système memristif d'un système dynamique quelconque. En effet, nous pouvons noter que

II. Les memristors: contexte et applications potentielles

la sortie y est toujours égale à 0 si l'entrée u est égale à 0. Cette propriété appelée « zero-crossing » ou « pinched hysteresis loop » est alors définie comme l'empreinte des systèmes memristifs³⁰. Biolek et al. ajouteront que cette « pinched hysteresis loop » doit être « self crossing »³¹, c'est à dire que les deux parties de la courbe doivent se croiser au point $(0 ; 0)$ comme montré sur la Figure 1-4.

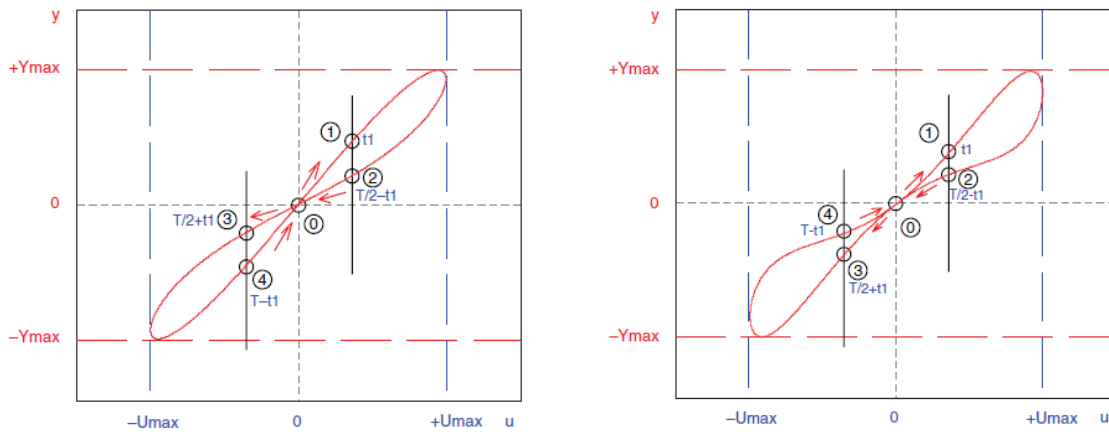


Figure 1-4 : Exemple d'une pinched hysteresis loop self crossing à gauche et non self crossing à droite. Figure issue de³¹.

Di Ventra et al. vont par la suite étendre l'idée des memristors aux inductances et aux capacités pour les rendre dépendantes des événements passés. Elles sont nommées respectivement meminductances et memcapacitances.³²

Il faut noter que l'utilisation du terme « 4^{ème} élément » pour le memristor est contestée au sein de la communauté de la théorie des circuits. Différents groupes ont essayé d'inclure les éléments à mémoire au sein d'une classification tout en se limitant à trois éléments fondamentaux pour concilier les deux visions. Wang³³ a notamment proposé en 2013 un tableau périodique triangulaire (Figure 1-5) basé uniquement sur les relations liant les deux variables qu'il considère comme fondamentales : q et φ . Ce tableau facilite la lecture et la compréhension des liens entre les différents éléments passifs de l'électronique.

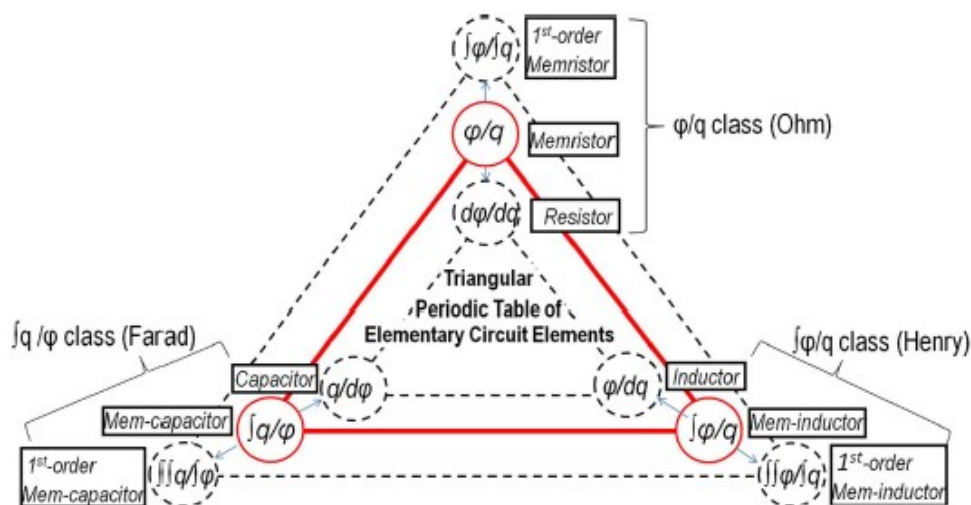


Figure 1-5 : Tableau périodique triangulaire des éléments fondamentaux des circuits électroniques. Ce tableau est basé sur les deux variables considérées comme fondamentales par Wong³³, q et φ .

En 2008, le laboratoire d'HP publie un article sur un memristor fabriqué en insérant une couche de TiO_2 entre deux couches de Pt.²⁹ Dans cet article, un modèle physique pour le memristor est présenté. Celui-ci consiste en deux zones distinctes, une dopée et une non-dopée qui, lorsqu'elles occupent la longueur totale du dispositif, correspondent aux deux résistances extrêmes R_{OFF} et R_{ON} d'un memristor. La variation de la taille de la zone dopée w fait évoluer la résistance totale du dispositif en pondérant l'importance de chacune des zones (Figure 1-6). Les équations suivantes sont déduites de ces hypothèses :

$$M(q) = R_{OFF} \left(1 - \frac{\mu_V R_{ON}}{D^2} q(t) \right) \quad (6)$$

$$w(t) = \mu_V \frac{R_{ON}}{D} q(t) \quad (7)$$

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

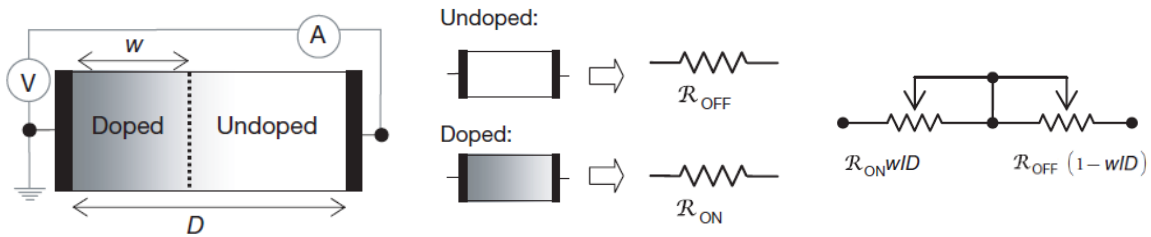


Figure 1-6 : Modèle physique d'un memristor obtenu en faisant varier la longueur d'une zone dopée dans un dispositif de type dopé/non-dopé. Faire varier la longueur de la zone dopée w revient à pondérer l'importance des résistances R_{OFF} et R_{ON} . Figure issue de ²⁹.

Ce premier modèle sera critiqué principalement pour sa simplification qui fait l'impasse sur certaines propriétés physiques. Cependant, il permet d'obtenir les premières simulations de ce phénomène et de rassembler sous un même nom des effets non-linéaires assez différents tels que les mémoires résistives ou les effets de résistances différentielles négatives (NDR) (Figure 1-7).

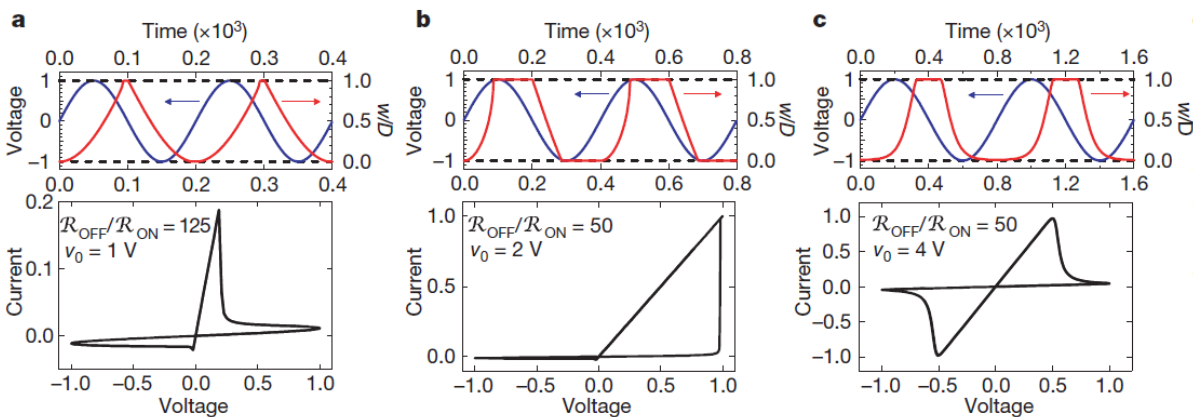


Figure 1-7 : Simulation de dispositifs memristifs en utilisant les équations 6 et 7. Figures issues de ²⁹. La courbe bleue correspond aux stimuli en tension et la rouge à la variation normalisée de w/D correspondante. a) Pour une résistance différentielle négative « dynamique ». b) Pour une commutation de résistance. c) Pour un phénomène gouverné par un déplacement non linéaire d'ions.

Rapidement, cet article va être sujet à de vives critiques. La première vient de l'association du terme memristor avec la mémoire résistive présentée. L'argument mis en avant est que la justification de cette association est basée sur le lien entre « pinched hysteresis loop » et

II. Les memristors: contexte et applications potentielles

memristor ce que remet en cause B. Mouttet.³⁴ Il présente dans son article des exemples de systèmes dynamiques n'appartenant pas à la classe des memristors mais qui présentent selon lui une « pinched hysteresis loop ». Kim et al.³⁵ vont alors prendre le contrepied de Mouttet en affirmant que les exemples qu'il développe ne sont pas corrects car ils ne présentent pas cette hystérésis à toutes les conditions initiales, toutes les fréquences et toutes les amplitudes comme le spécifie Chua dans son tutorial (Figure 1-8).³⁰ Récemment, le groupe de R. Waser (Université d'Aachen) ont proposé d'étendre la classe des memristors en y ajoutant certains composants qui ne présentent pas de « pinched hysteresis » et notamment les memristors redox de type « batterie ».³⁶ Cela permettrait de considérer également des éléments actifs.

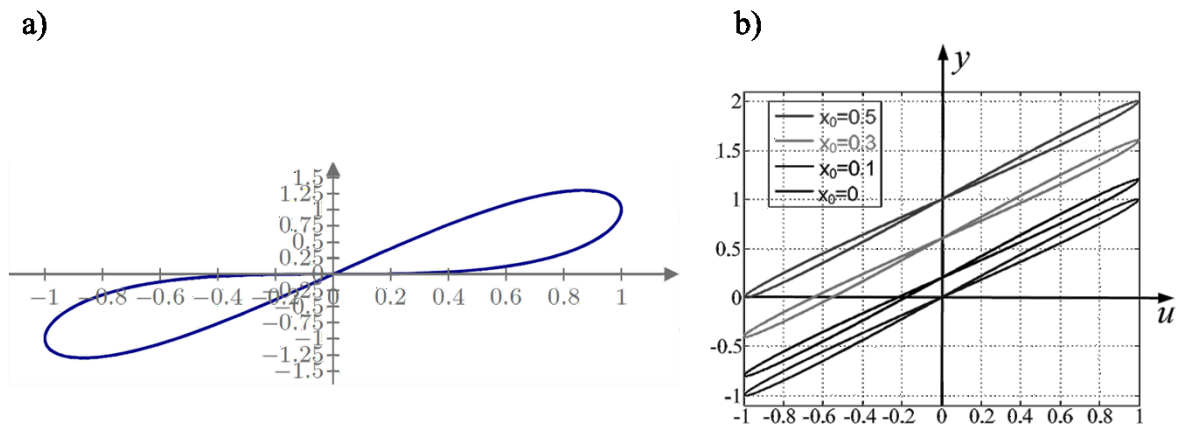


Figure 1-8 : Deux exemples de courbes issues de l'équation $y = u + 2x$, $dx/dt = u^2 - 0.5$. a) Courbe issue de ³⁴ présentant une « pinched hysteresis loop » mais n'appartenant pas à la classe des memristors. b) Courbes issues de ³⁵ présentant la même fonction que dans l'exemple a) mais pour différentes conditions initiales.

La seconde critique va être principalement axée sur la paternité de la découverte du memristor mais aussi sur l'originalité de la fabrication de mémoires résistives à base de TiO_2 . Un des arguments majeurs présenté par les détracteurs est un article publié en 1968³⁷ dans lequel est décrit la possibilité de créer un film mince de dioxyde de titane anodisé présentant trois niveaux distincts de conductivité. Plusieurs types de mémoires résistives existaient dans la littérature bien avant l'article d'HP de 2008. Nous pouvons notamment citer les mémoires résistives nano-ioniques³⁸ ou encore celles utilisant les matériaux à changement de phase.³⁹ En réponse, Stanley Williams écrit que HP ne prétend pas avoir été le premier à observer les caractéristiques électriques d'un memristor.^{iv} Il prend pour preuve les dix-huit références cités dans leur article de 2008.²⁹ Ils ont, selon lui, choisi ce terme parce qu'il englobait un plus grand nombre d'applications.

Il est intéressant de noter qu'actuellement, le plus ancien article traitant d'un effet memristif généralement admis par la communauté date du début du XVIII^{ème} et a été écrit par Humphry Davy. Une étude retraçant les effets memristifs au cours de l'histoire des sciences est présentée ici ⁴⁰.

Notons également qu'à l'heure actuelle, la différence d'utilisation des termes « memristors » et « mémoires résistives » dépend des applications. **Le terme mémoire résistive est généralement utilisé pour parler des applications de mémoires digitales. Le mot**

^{iv} http://regmedia.co.uk/2011/12/22/hp_memristor_history.pdf

memristor est plutôt utilisé quand les aspects dynamiques et analogiques sont importants.

b) Les différentes applications potentielles des memristors

Les memristors pourraient être de bons candidats pour servir de synapses dans les ANNs mais pas seulement. Ils pourraient être utilisés pour d'autres applications. Citons d'abord leur utilisation en tant que mémoires digitales (utilisées uniquement dans deux états 1 et 0)⁴¹⁻⁴³ qui concentre une large part des recherches actuelles. D'autres propositions portent sur leur implémentation dans des portes logiques⁴⁴⁻⁴⁶ ou au sein de FPGA.⁴⁷⁻⁵⁰ Enfin, de manière plus marginale à ce stade, les memristors peuvent être utilisés pour des applications utilisant les effets stochastiques.^{51,52}

Yang, Strukov et Stewart ont proposé un résumé de la majeure partie des applications possibles des memristors pour l'électronique⁵³ et ont dressé un graphe représentant qualitativement le cahier des charges associé. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 1-9, ils choisissent dix paramètres qu'ils considèrent comme essentiels. Ils estiment ensuite les besoins des différentes applications pour ces paramètres et comparent avec les meilleurs résultats obtenus. Il est important de noter que la courbe des résultats démontrés est issue de différents memristors n'impliquant donc pas nécessairement qu'un memristor regroupe aujourd'hui toutes ces performances.

Nous remarquons que les besoins changent selon les applications. Par exemple, les applications mémoires nécessitent une très grande reproductibilité ainsi qu'une très grande densité. Au contraire, ces critères sont beaucoup plus souples pour des applications neuromorphiques. Par contre, le nombre d'états différents disponibles doit être très important. Cette figure montre que l'utilisation de memristors pour des applications neuromorphiques et des applications de logique ne présente pas de points bloquants, même si toutes les performances requises ne sont pas nécessairement réunies sur une même technologie à l'heure actuelle. Au contraire, la densité d'intégration ou encore le problème de l'énergie requise à la commutation sont selon les auteurs des points bloquants pour la mise sur le marché d'applications mémoires.

II. Les memristors: contexte et applications potentielles

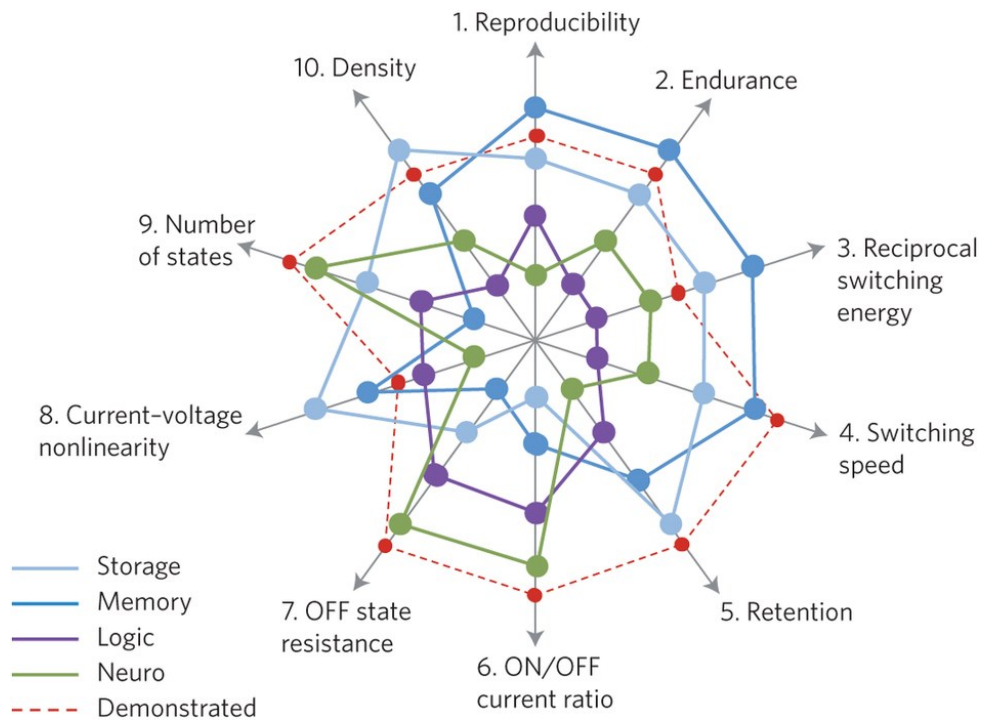


Figure 1-9 : Graphe représentant qualitativement les performances nécessaires des memristors pour différentes applications. Les pointillés rouges représentent les meilleurs résultats obtenus jusqu'à la date de publication du graphe (2012). Figure issue de ⁵³.

Dans la suite de ce chapitre, l'historique de différents types de memristors ainsi que la description des phénomènes physiques sous-jacents sont présentés.

III. Historique et description physique de différents types de memristors

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

Comme nous le voyons sur la Figure 1-10, ces mécanismes peuvent être classés en trois catégories séparant les phénomènes physiques dominants : l'effet thermique, l'effet électronique et l'effet électrochimique (redox). Chacune de ces trois classes est ensuite séparée en sous-classes :

- celles du changement de phase et de l'effet fusible pour l'effet thermique
- celles de l'injection et du piégeage de charges ou d'un changement conformationnel ou d'isomérisation pour l'effet électronique
- celles de la migration cationique et anionique pour les effets redox

Par la suite, ce document aborde l'étude historique et physique d'une large gamme de memristors. Pour en faciliter la compréhension, il est structuré sous forme d'arbre avec pour tronc le type de matériaux utilisés, chaque branche est représentée par une des sous-classes de la Figure 1-10. Enfin au sein de chaque branche, le texte se déroule dans l'ordre chronologique. Il faut noter que nous n'abordons pas les mémoires magnétiques car leur mécanisme est très éloigné des memristors que nous étudions.

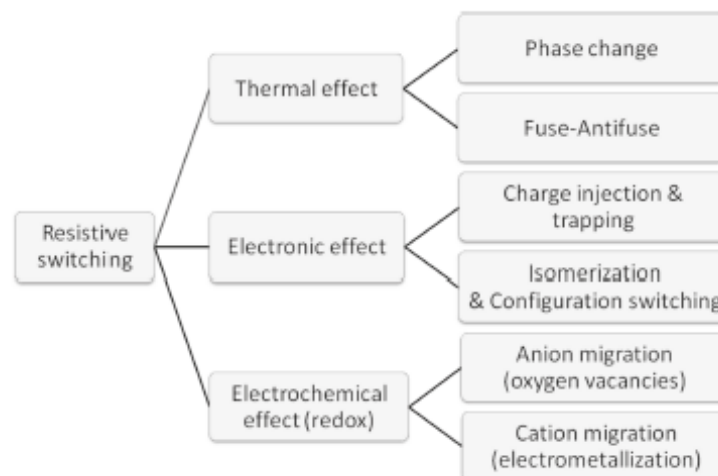


Figure 1-10 : Classement des principaux mécanismes décrits dans la littérature pour les memristors. Figure issue de ⁵⁴.

Avant de rentrer dans la description détaillée des différents types de mémoires résistives, il est important de définir plusieurs termes qui sont couramment utilisés par la suite.

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

III. Historique et description physique de différents types de memristors

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

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

Forming : ce terme a été utilisé en premier par Hickmott⁵⁵ pour désigner l'étape précédant le comportement routinier de ses échantillons. Dans son cas, que cette étape est liée à la formation d'un filament d'ions métalliques issus d'une électrode. Par extension, ce mot a été utilisé pour définir la ou les étapes précédant la mise en routine d'un memristor, même si il n'y a pas formation d'un filament métallique (cela peut être un déplacement de lacunes, des effets électroniques...).

Unipolaire : ce terme est utilisé lorsque les tensions permettant l'écriture et l'effacement d'un dispositif sont toutes les deux de même signe. Un exemple est présenté Figure 1-11a.

Bipolaire : ce terme est utilisé lorsque les tensions permettant l'écriture et l'effacement d'un dispositif sont de signes opposés. Un exemple est présenté Figure 1-11b.

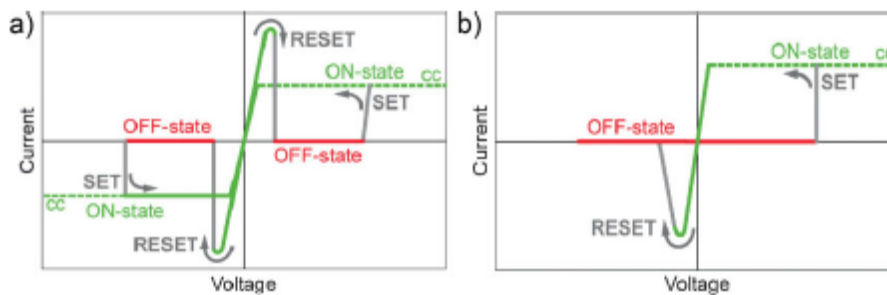


Figure 1-11 : a) Exemple d'un memristor unipolaire. La tension d'écriture (SET) et la tension d'effacement (RESET) sont de même signe. Ces tensions peuvent être symétriques par rapport à l'origine comme présenté sur la figure. b) Exemple d'un memristor bipolaire. La tension d'écriture est ici positive et la tension d'effacement est négative. L'inverse est aussi possible. CC signifie « current compliance » et indique que le courant est limité par l'appareil de mesure. Figures issues de ³⁸.

a) Les memristors de type métal-isolant-métal (MIM)

Au sein de la catégorie des memristors MIM, la grande majorité des recherches se sont concentrées sur les memristors à effet électrochimique. C'est pour cela que nous les étudierons en premier avant de présenter les effets thermiques et électroniques.

1 Effet électrochimique

Le premier article évoquant des mémoires résistives à effet électrochimique supposé date de 1960. Les auteurs y évoquent une résistance différentielle négative dans un film d' Al_2O_3 .⁵⁶

Hickmott réalisera par la suite une étude plus poussée sur la conductivité au travers d'oxydes d'épaisseurs comprises entre 15 et 100 nm.⁵⁵ Il choisit cette gamme car elle donne des oxydes trop fins pour être de bons isolants et trop épais pour laisser place à un effet tunnel significatif. Cette gamme d'épaisseur était donc très peu étudiée auparavant. Dans cet article Hickmott étudie le comportement de films d'oxyde d'aluminium de différentes épaisseurs et sous différentes conditions d'atmosphère et de température, toutes ces mesures étant prises

après une étape de forming. Il étudie notamment l'évolution de la conductivité en fonction de l'amplitude des impulsions de tension (Figure 1-12). Il note que l'efficacité des impulsions est plus importante quand leur durée est plus grande. Dès qu'une valeur particulière de tension est dépassée, les impulsions diminuent la conductivité relative au lieu de l'augmenter. Ce comportement est typique d'un memristor unipolaire. Quelques mécanismes sont évoqués mais aucun indice ne leur permet d'en choisir un.

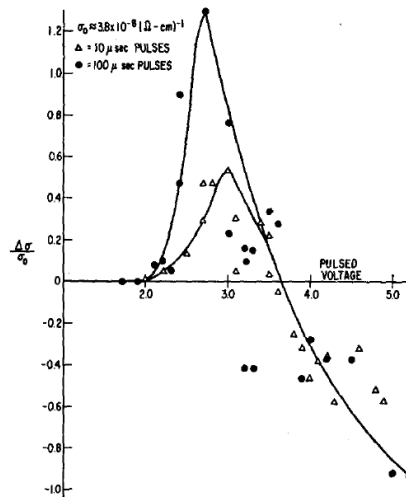


Figure 1-12 : Evolution de la conductivité en fonction de l'amplitude des impulsions de 10 μ s et 100 μ s. Figure issue de ⁵⁵.

Verderber et al⁵⁷ étudient beaucoup plus en détail ce processus de forming. Ils fabriquent sous vide différents échantillons sur le modèle Métal-SiO-Métal.⁵⁸ Ils étudient ensuite les différents facteurs susceptibles d'influencer ce forming tels que la température, l'atmosphère ou l'épaisseur de la partie isolante. Une attention particulière concerne l'effet des différents métaux servant d'électrodes. Ils remarquent que l'étape de forming n'est pas possible lorsque le courant est injecté à partir d'une électrode fabriquée en Al ou en In. Ils concluent que le forming est une étape qui n'est pas uniquement inhérente à la composition de l'oxyde mais également à l'électrode utilisée. Ils pensent que des ions métalliques issus de l'électrode viennent dans la matrice et la rendent conductrice. Ils notent que le courant maximum augmente lorsque la tension de forming augmente ou quand ce forming est réalisé à plus haute température. Ils remarquent aussi que ce processus peut être réversible. Ils voient dans ces constatations des preuves d'un mécanisme de migration d'ions.

En 1968, Argall présente un dispositif à base d'oxyde de Ti pouvant atteindre trois niveaux de conductivité distincts.³⁷ Pour cela, il utilise des dispositifs Ti-TiO₂-Metal d'épaisseur 100 nm et de surface 0,1 cm². Ces différents niveaux de conductivités sont atteints quel que soit le métal utilisé (Au, Cu, Al, Ti, Bi) pour la contre-électrode. Cette étude va ouvrir la voie de la recherche sur les memristors en TiO₂. Oxley⁵⁹ résume l'ensemble des travaux sur les mémoires à base d'oxyde en 1977.

La séparation entre mémoires à base de migration cationique et celles à base de migration anionique se concrétise lorsque en 2008²⁹ HP met très fortement en valeur les memristors à base de TiO₂. Ces memristors sont dus à la création puis au déplacement de lacunes d'oxygène vers la cathode ce qui modifie la structure électronique de l'isolant.⁶⁰

La structure métal-TiO₂-métal est certainement la plus étudiée.⁶¹⁻⁶⁴ Son mécanisme est le suivant. Une polarisation négative appliquée sur l'électrode supérieure attire des lacunes

III. Historique et description physique de différents types de memristors

d'oxygène. Elles se rassemblent le long du chemin de diffusion le plus favorable grâce au champ électrique et se condensent en filaments pauvres en oxygène (Ti_4O_7)⁶⁵ (Figure 1-13). Une fois que ce filament conducteur crée une passerelle entre les deux électrodes, le dispositif est dans l'état ON. La conduction sera de type effet tunnel entre le filament et l'électrode séparés uniquement par une très fine couche d'oxyde non transformé.⁶⁶ Le retour à l'état OFF a lieu lors de l'application d'une polarisation positive sur l'électrode supérieure. Cela va repousser les lacunes d'oxygène entraînant la destruction du filament conducteur sur une très faible distance. Le mécanisme repose donc sur la modulation de la distance où a lieu l'effet tunnel dans l'oxyde.

Le Ta_5O_2 a aussi été beaucoup étudié pour ses excellentes propriétés (notamment sa vitesse de commutation [$< \text{ns}$] et sa grande cyclabilité [$> 10^{12}$ cycles]).⁶⁷⁻⁶⁹ Ici, le mécanisme, bien que très semblable à celui du TiO_2 , laisse une part bien plus importante aux effets thermiques permettant un retour à l'état OFF beaucoup plus rapide.⁶¹ Enfin l'oxyde d'Hf a aussi beaucoup attiré l'attention.^{25,70,71}

Cependant, ces dispositifs souffrent d'un inconvénient majeur : la nécessité d'une étape de forming pendant laquelle le courant maximum passant dans le dispositif doit absolument être limité par les instruments de mesure afin de ne pas détruire le dispositif. Beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de supprimer cet inconvénient. Une optimisation des étapes de fabrication et notamment de l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi que de sa quantité de défauts semble régler les problèmes du forming.^{59,72-75} D'autres propositions ont été faites en mélangeant différents types d'oxydes par exemple.⁷⁶

Récemment, la preuve a été faite de la compatibilité de ces memristors avec la technologie CMOS par la fabrication d'un crossbar d'une capacité mémoire de 2 Mb.⁷⁷

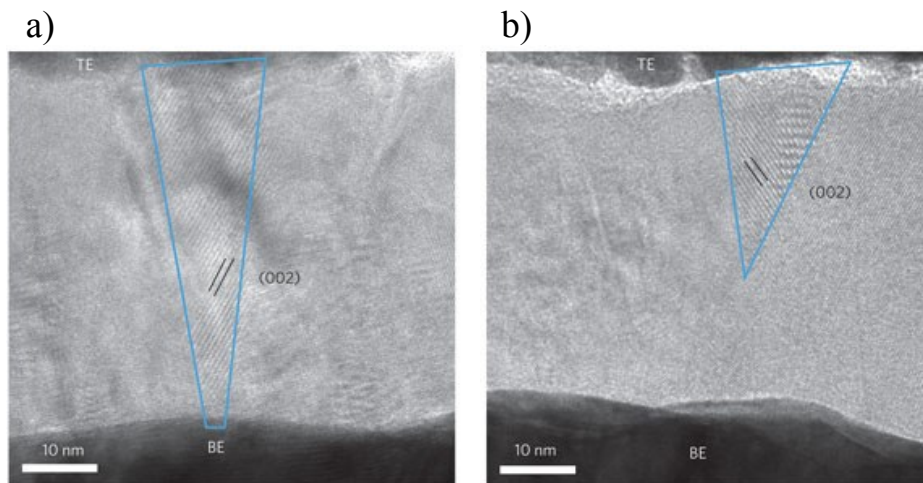


Figure 1-13 : a) Images obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) haute résolution d'un nano-filament de Ti_4O_7 (dans le triangle bleu). a) connecté et b) déconnecté. Images issues de ⁶⁵.

Même si la caractérisation des états intermédiaires dans cette structure n'est pas le sujet de la majorité des articles, les recherches avancent également sur ce point. Nous pouvons citer notamment plusieurs articles montrant les capacités de ce type de mémoires à se conformer à différentes règles d'apprentissage.⁷⁸⁻⁸¹ Quelques démonstrateurs de circuits mixtes utilisant cette technologie ont aussi été publiés assez récemment.^{44,45,81} Les laboratoires HP de Palo-Alto ont notamment proposé d'intégrer des memristors au sein d'un circuit en technologie CMOS afin de réaliser des fonctions électroniques reconfigurables (Figure 1-14).⁴⁴ Le groupe de

Strukov de l'université de Californie à Santa Barbara a, quant à lui, réalisé en 2013 un démonstrateur ex-situ de classification de formes avec neuf pixels à l'aide de memristors.⁸¹

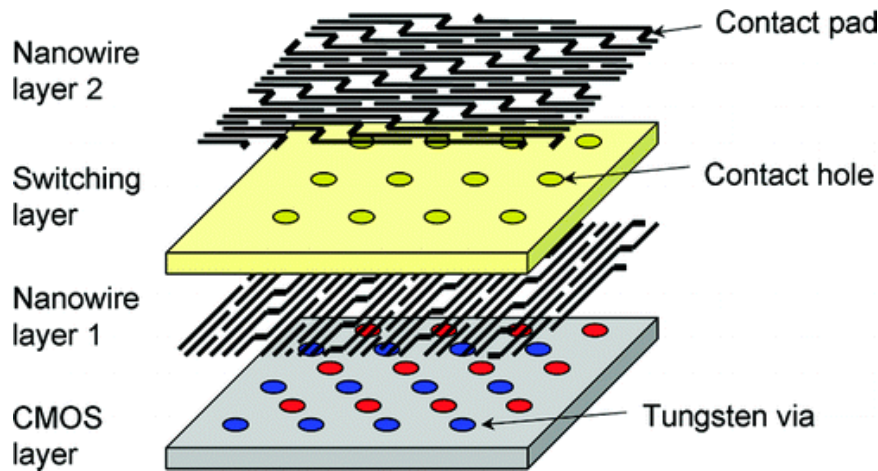


Figure 1-14 : Proposition de structure permettant de réaliser des fonctions logiques reconfigurables. Des memristors intégrés en tant que lien verticaux entre deux niveaux d'interconnexions permettent de reconfigurer ces interfaces. Image issue de ⁴⁴.

La recherche sur les memristors à électro-métallisation (memristors cationiques) a été largement influencée par un groupe de l'université d'Aachen dirigé par le Pr Waser.³⁸ La structure principalement développée est à base de nano-fils d'argent mis en évidence en 1976.⁸² Le mécanisme est présenté Figure 1-15a. Les ions Ag^+ issus de l'électrode en argent grâce à des réactions redox se déplacent dans la matrice isolante afin de créer des dendrites très conductrices (étape A). L'étape B montre l'état ON d'un dispositif avec le filament d'ions Ag. La destruction de ce filament conducteur intervient lorsque la polarité est inversée en le dissociant électro-chimiquement (étape C). Enfin l'étape D montre un dispositif dans son état OFF où le filament d'ions Ag a disparu. Plusieurs preuves directes de la création/destruction du filament ont été apportées.^{38,83} Nous observons notamment sur la Figure 1-15b deux filaments d'Ag sectionnés au niveau des cercles jaunes.

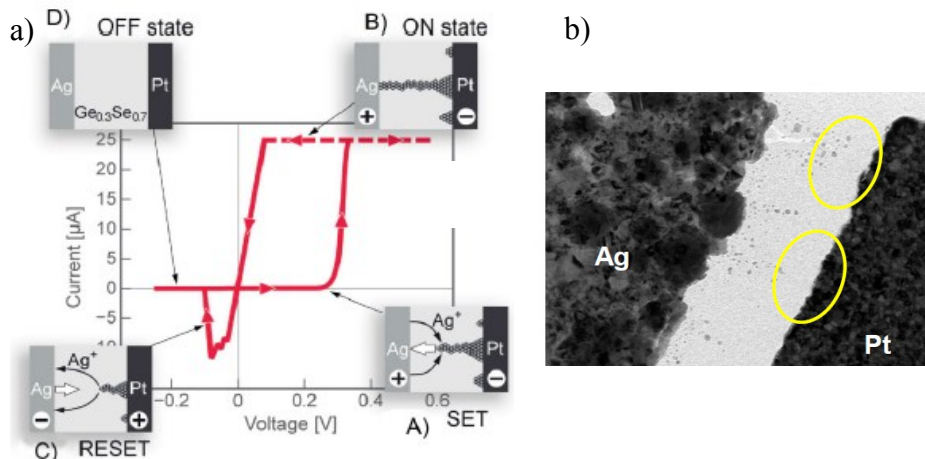


Figure 1-15 : a) Exemple d'un cycle I-V en réponse à un signal triangulaire pour un memristor à électro-métallisation. Les schémas représentent la structure à l'intérieur du dispositif à différentes étapes du cycle. Nous noterons l'introduction d'une limitation du courant à l'étape B. Données issues de ³⁸. b) Images MET d'un memristor Ag-SiO₂-Pt après destruction du filament. Images issues de ⁸³.

III. Historique et description physique de différents types de memristors

Les caractéristiques de ces mémoires sont très intéressantes avec notamment une vitesse de commutation inférieure à la microseconde.⁸⁴ De plus, elles sont compatibles avec le CMOS comme l'ont montré le groupe de Lu de l'université du Michigan en réalisant un circuit hybride memristors/CMOS (voir Figure 1-16).⁸⁵

Les études sur la présence de niveaux intermédiaires ont été assez importantes pour cette structure et notamment pour les memristors Ag_2S avec la preuve de présence d'états intermédiaires accessibles à la fois en écriture et en effacement.²¹ Cependant, la nécessité d'utilisation d'une limitation du courant lors du forming ainsi que lors de l'écriture du memristor (étape B) limite fortement son développement à grande échelle.

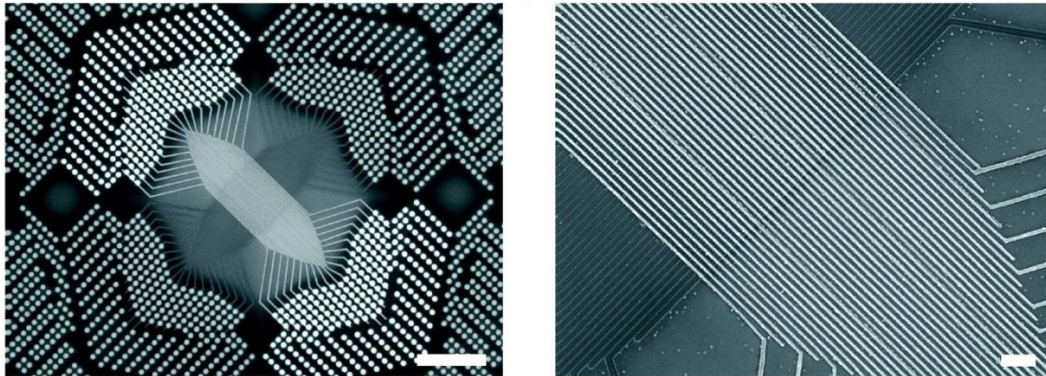


Figure 1-16 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un crossbar de memristors à nano-fil d'argent réalisé au-dessus d'un circuit CMOS. Images issues de ⁸⁵.

2 Effet thermique

En 1970, Dearnaley et al. de l'Atomic Research Establishment à Harwell présentent un modèle visant à mieux comprendre les phénomènes de conduction dans les oxydes.⁸⁶ Ils commencent par tester la présence d'or dans l'oxyde d'un échantillon $\text{Au-SiO}_x\text{-Si}$ formé afin de vérifier le modèle proposé par Simmons et Verderber.⁵⁸ Ne trouvant aucune trace de métal, ils proposent un autre mécanisme pour expliquer ces phénomènes basés sur la fabrication de filaments conducteurs au sein d'un milieu actif. Ils sont alors les premiers à proposer le mécanisme de l'effet fusible. L'avantage de ce modèle réside dans le fait qu'il peut être utilisé quels que soient les phénomènes physiques dominant l'évolution du memristor, tant que ceux-ci impliquent des filaments conducteurs de petites tailles.

Ils commencent par supposer que la couche d'oxyde n'est pas un milieu homogène mais un milieu permettant la fabrication de zones conductrices très localisées. Ces zones conductrices, ou filaments conducteurs, ne sont pas uniformes mais possèdent un point faible qui détermine la résistance du filament. Là où le modèle diffère des autres modèles déjà existants, c'est que ce point faible peut être détruit par excitation phononique due au passage du courant. Cette destruction entraînera une diminution importante de la conductivité du filament et donc du dispositif dans son ensemble. Afin de simplifier le modèle, chaque filament est supposé présenter une conduction ohmique. Les conceptions par effet tunnel, par sauts ou par activation sont négligées entraînant des difficultés pour prédire les comportements non linéaires aux faibles tensions. Les filaments sont fabriqués au préalable grâce à l'étape de forming. Deux paramètres vont contribuer à l'évolution de la température : le chauffage par effet Joule et la dissipation de chaleur dans le milieu environnant. Grâce à ce modèle et à

différentes approximations (nombre de filaments, influence de l'effet Joule et de la dissipation thermique), ils obtiennent une courbe calculée très proche de la courbe expérimentale (Figure 1-17) validant ce modèle phénoménologique.

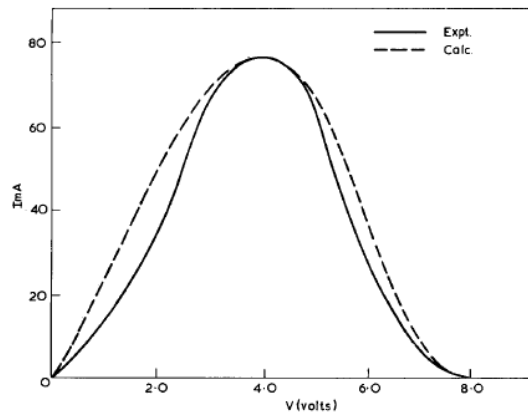


Figure 1-17 : Courbe courant-tension à basse fréquence issue de ⁸⁶. Les données expérimentales sont issues de ⁵⁸.

Ces mémoires à mécanisme thermique présentent une caractéristique unipolaire. Le passage de l'état OFF vers l'état ON se fait par la modification d'une zone à l'intérieur de l'isolant par diffusion de composés. Cette diffusion est grandement favorisée par l'effet Joule ce qui entraîne la création d'un filament conducteur. La commutation de l'état ON vers l'état OFF se fait par destruction du filament conducteur grâce à l'apport d'énergie de l'effet Joule. Notons que ce filament peut aussi être formé de carbone issu de résidus organiques.⁸⁷ Nous reviendrons sur ce mécanisme au paragraphe III c de ce chapitre.

3 Effet électronique

Le troisième mécanisme dominant correspond à l'évolution de la structure électronique de l'isolant par injection ou déplacement de charges. Le modèle de limitation de courant par des charges d'espaces (SCLC)⁵⁸ ou encore le modèle de transition d'isolant à métal (IMT)⁸⁸ sont les deux principaux représentants de ce mécanisme. Sur la Figure 1-18 est présentée une simulation d'un memristor IMT avec différentes conditions initiales.⁸⁸ Le memristor est bipolaire avec un courant maximum très important. Cependant, le rapport I_{ON}/I_{OFF} est très faible ce qui risque de limiter fortement le potentiel applicatif. De plus, même si les auteurs affirment que ces simulations sont en accord avec différentes données expérimentales, peu de preuves existent pour le confirmer car il existe peu de memristors ayant un mécanisme de ce type dans la littérature.

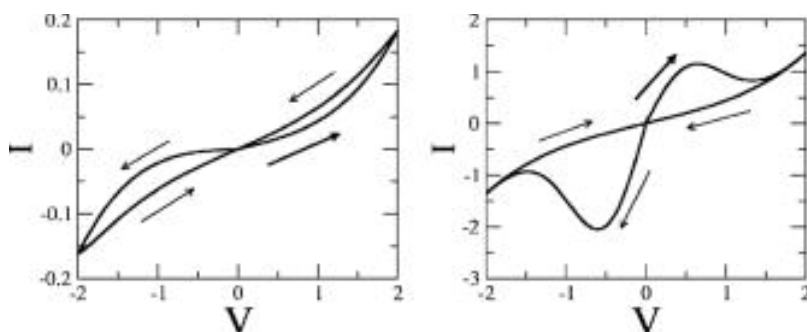


Figure 1-18 : Deux exemples de memristors bipolaires Au-SiO-Au ayant comme mécanisme l'IMT. Ces courbes théoriques sont obtenues pour différentes condition initiales. Figures issues de ⁸⁸.

III. Historique et description physique de différents types de memristors

Un des premiers modèles de memristor utilisant le SCLC est proposé par Simmons et Verderber en 1967.⁵⁸ Il suppose que le milieu est conducteur après le forming et que le dépassement d'une tension de seuil entraîne le piégeage de charges. Ce piégeage produit un effet de résistance différentielle négative et diminue le courant. Si la tension est ramenée suffisamment rapidement à 0 V, les charges restent piégées induisant un changement d'état du dispositif. Au cours du temps, ce modèle va être très peu évoqué jusqu'à l'article de Bozano et al.⁸⁹ qui l'utilisent pour leur memristor organique. Dans cet article ils décrivent le comportement unipolaire d'un memristor composé des trois couches Alq₃/Al/Alq₃ mises en sandwich entre deux électrodes d'Al. Ils le conçoivent de manière à ce que la couche d'Al granulaire au milieu serve de pièges et que l'Alq₃ soit le matériau semi-conducteur. Un exemple de courbe I-V obtenue pour ces memristors est présenté Figure 1-19. Il est possible de réduire l'épaisseur de la couche organique à une monocouche sans pour autant détériorer les performances,⁹⁰ permettant ainsi un gain de temps pour la fabrication. Plusieurs autres méthodes de fabrication donnent des memristors aux comportements similaires. Certaines utilisent des nanoparticules ou encore un milieu non plus semi-conducteur mais isolant. Tous ces travaux sont résumés par Scott et al en 2007.⁹¹

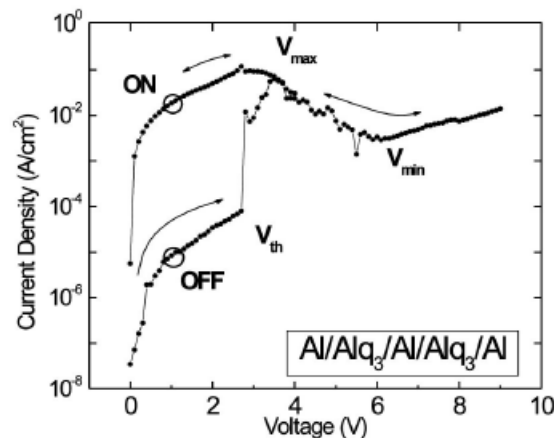


Figure 1-19 : Caractéristique I-V d'un memristor unipolaire de type Al/Alq₃/Al/Alq₃/Al. Figure issue de ⁸⁹.

Comme nous avons pu le voir, les memristors de structure MIM présentent une large gamme d'effets physiques différents. Il faut cependant noter que très peu de publications présentent un modèle avec suffisamment de preuves pour valider totalement les hypothèses. Cela demande en général de très lourdes investigations réalisées en parallèle par plusieurs groupes.

b) Les memristors à base de matériaux à changement de phase

Comme nous pouvons le voir en se référant à la Figure 1-10, le terme changement de phase correspond à la fois à une catégorie de matériaux et à un phénomène physique. Cette partie ne traitera donc que du mécanisme de changement de phase qui se situe, toujours si nous prenons la Figure 1-10 comme référence, au sein du groupe des effets thermiques.

A la même période que les premières mémoires à base d'oxydes se développent les mémoires à changement de phase. Les propriétés semi-conductrices de ces verres chalcogénures sont mises en évidence pour la première fois en 1955⁹² par Kolomiets et Goryunova. Kolomiets les étudie jusqu'en 1964 où il écrit deux articles résumant neuf années d'études.^{93,94}

En 1967, Mott consacre une partie de son célèbre article « Electron in disordered structures »⁹⁵ aux matériaux à changement de phase en résumant notamment le travail fait en URSS à l'université de Leningrad et en le comparant avec quelques résultats récents.

Le premier point essentiel est que la conductivité du matériau amorphe est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle de sa forme cristallisée. Le second point est que cette conductivité est beaucoup moins influencée par les impuretés que celle de la phase cristalline. Ovshinsky va s'intéresser à ce sujet et dépose en 1966 un brevet aux USA.⁹⁶ Il y décrit l'utilisation de ces matériaux chalcogénures comme dispositifs à l'état solide contrôlé en courant pouvant changer entre un état ouvert et un état fermé. Il évoque aussi leurs propriétés mémoires et donc leur utilisation comme RAM (Random Access Memory). Enfin, il décrit le mécanisme de ces dispositifs en parlant de la formation d'un filament conducteur au sein d'une matrice non conductrice. Pour cela, il explique que l'énergie fournie par le courant permet au verre de changer d'une phase amorphe à une phase cristalline le long de petites zones que sont ces filaments conducteurs. Une fois les deux électrodes reliées par ce filament, le dispositif devient conducteur.

Afin de le rendre isolant, il suffit d'augmenter l'énergie apportée à ce filament pour le faire fondre comme un fusible par effet Joule (Figure 1-20). Il écrit aussi une publication présentant ces résultats en 1968⁹⁷ dans laquelle il montre un exemple de commutation par impulsions de tension. Il décrira par la suite un modèle de bandes pour compléter son étude du mécanisme.⁹⁸ Notons que la composition typique des mémoires utilisées par Ovshinsky est : $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$.

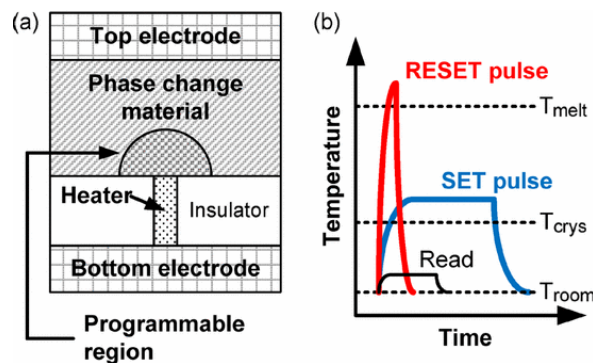


Figure 1-20 : a) Schéma en coupe d'un dispositif à changement de phase. Le courant passe entre le heater et la top électrode. Cela permet de chauffer localement le matériau et donc de créer une zone conductrice très petite en forme de champignon. b) Graphe de principe de l'évolution de la température en fonction du temps lors des changements d'état du memristor. Figures issues de ⁹⁹.

Cependant, cette technologie prend son essor lors de la découverte des matériaux à cristallisation rapide (≈ 100 ns à comparer aux $10 \mu\text{s}$ des précédents matériaux) tels que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)¹⁰⁰ et le Sb_2Te dopé Ag et In.¹⁰¹ Ceux-ci ont la particularité de pouvoir changer d'état tant optiquement qu'électriquement.¹⁰²

En ce qui concerne l'utilisation de ces memristors dans un circuit neuromorphique, il a notamment été démontré la possibilité d'utiliser des règles d'apprentissage avec cette technologie²⁰ avec des vitesses inférieures à la microseconde.¹⁰³ Cependant, la consommation importante, surtout lors de l'effacement, est un des problèmes majeurs.

Mais comme le remarque P. Wong de l'université de Stanford, la consommation diminue avec la taille des dispositifs et surtout avec la surface de contact entre l'électrode et le matériau actif.⁹⁹ Les efforts de recherche se concentrent donc sur la réduction de la taille des dispositifs

III. Historique et description physique de différents types de memristors

individuels.^{39,104} Plusieurs stratégies sont proposées.³⁹ La première est de réduire le volume de matériaux à changement de phase. Cette réduction a été poussée à son maximum avec l'utilisation de nano-fils de matériaux à changement de phase¹⁰⁵ comme présenté Figure 1-21. Cet exemple valide l'utilisation de ces mémoires avec des zones actives nanométriques et montre la possibilité de fortement diminuer la tension d'écriture jusqu'à une valeur seuil qui est proportionnelle à la largeur de la bande interdite du matériau utilisé. Pour diminuer encore la tension d'écriture, il faut choisir judicieusement le matériau employé. Il doit pouvoir être utilisé à une taille nanométrique mais également présenter un faible gap.

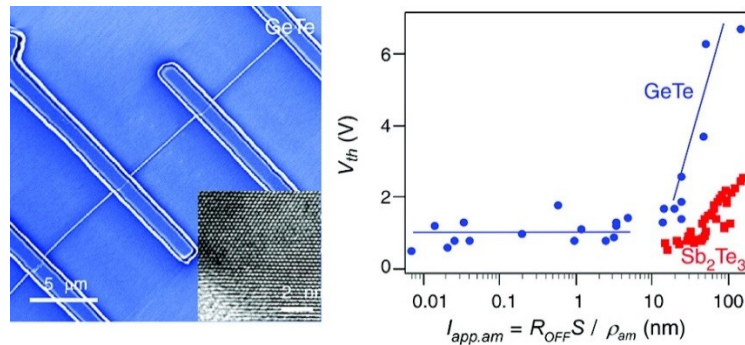


Figure 1-21 : Images MEB et MET d'un nano-fil de GeTe et tension d'écriture (V_{th}) en fonction de $l_{app.am}$ (longueur apparente de la phase amorphe) avec S la surface de coupe du nano-fil, ρ_{am} la résistivité de la phase amorphe et R_{OFF} la résistance dans l'état OFF du dispositif. Figures issues de ¹⁰⁵.

Une autre étude de miniaturisation a permis de valider l'utilisation d'électrodes nanométriques dans les mémoires à changement de phase.¹⁰⁴ La méthode utilisée est la suivante. Un nanotube de carbone (CNT) est déposé sur un wafer de Si/SiO₂ puis connecté par des électrodes métalliques. Ce nanotube est ensuite sectionné par effet fusible, l'ensemble du dispositif est alors recouvert de verre chalcogénure. Le principe de la procédure est présenté Figure 1-22. Ces échantillons ont permis d'obtenir un courant de l'ordre de 0,5 μ A pour l'écriture et 5 μ A pour l'effacement. En 2011, ces valeurs sont dix fois plus faibles que l'état de l'art. Les auteurs annoncent qu'il est possible d'obtenir une énergie de commutation de quelques femto Joules par bit. Récemment, en utilisant une stratégie de miniaturisation similaire, ce record a été battu avec 0,1 μ A et 1,6 μ A respectivement pour l'écriture et l'effacement.¹⁰⁶

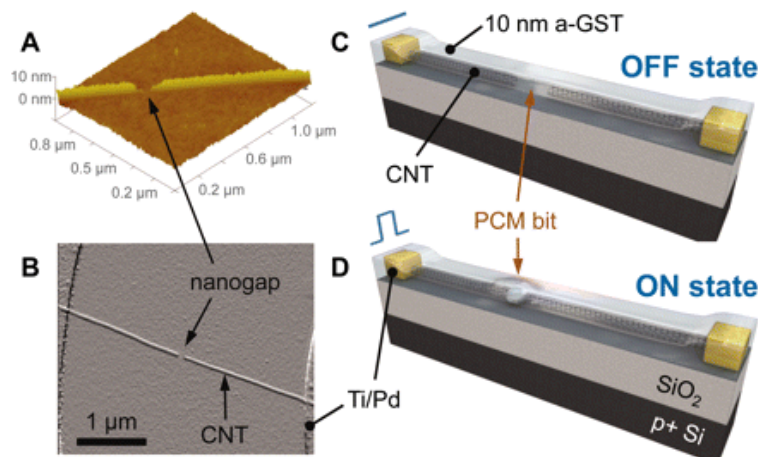


Figure 1-22 : a) b) Images AFM d'un nano-gap créé par rupture d'un CNT sous un stress électrique. c) et d) Schéma du dispositif obtenu après dépôt d'une couche mince de Ge₂Sb₂Te₅ (GST). c) Le dispositif est dans l'état OFF juste après fabrication. Le gap étant rempli de GST amorphe très résistif. d) Le dispositif est commuté dans l'état ON grâce à l'application d'un champ électrique dans le nano-gap. Figures issues de ¹⁰⁴.

c) Les memristors à base de matériaux organiques

L'électronique organique est un domaine dont le niveau de maturité technologique progresse rapidement. A ce jour, ce sont principalement les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) pour l'affichage (et dans une moindre mesure pour l'éclairage) qui atteignent le marché. Les transistors organiques en films minces (OTFTs) et les cellules photovoltaïques organiques (OPVs) sont encore principalement au stade de développement. Les mémoires organiques sont moins matures encore et représentent un point bloquant sérieux pour le développement de circuits tout-organiques performants.

Le très grand intérêt suscité par l'utilisation de matériaux organiques en électronique est lié à plusieurs facteurs. Les chercheurs y voient en premier lieu un énorme potentiel en termes de réduction des coûts de fabrication via l'utilisation de techniques telles que l'impression ou, de façon plus générale, des procédés à basse température. Avec l'essor des smartphones et autres ordinateurs ultra-mobiles, la possibilité d'implémenter ces dispositifs organiques sur des substrats flexibles devient un atout majeur. L'un des points forts de la voie organique réside également dans l'extrême diversité apportée par la chimie qui permet d'envisager de nombreuses combinaisons de fonctionnalités et un possible ajustement des propriétés électroniques au niveau de la synthèse des molécules. Enfin, l'organique est également envisagé comme une option à long terme pour diminuer la taille des circuits (notamment des mémoires) puisque de nombreux groupes évaluent ces effets mémoires jusqu'à l'échelle de la molécule individuelle. A ce stade, le niveau de maturité de l'électronique moléculaire ne permet pas d'envisager d'applications à moyen terme et ce domaine reste donc au niveau fondamental. Les mémoires à molécules uniques ne sont encore ni assez robustes ni assez reproductibles pour envisager la réalisation de démonstrateurs de circuits à apprentissage. C'est pourquoi dans la suite de ce manuscrit, nous limiterons volontairement les références au domaine de l'électronique mono-moléculaire, sauf lorsque cela permet d'éclairer un mécanisme de transport ou de commutation. Le lecteur spécifiquement intéressé par les mémoires à molécules individuelles peut se reporter par exemple à la revue de S-J. van der Molen et P. Liljeroth.¹⁰⁷

En 2007, Scott et Bozano⁹¹ ont essayé de résumer l'évolution du domaine des mémoires organiques. Pour cela, ils classent l'ensemble des résultats selon la structure de la caractéristique courant-tension (I-V) des dispositifs (Figure 1-23). L'avantage de ce classement est qu'il permet de regrouper des dispositifs différents afin de pouvoir comparer plus facilement les résultats et les mécanismes. Ils classent ces mécanismes en utilisant les variations des paramètres principaux régulant la conduction : le nombre de charges mobiles (N), leur mobilité (μ) ainsi que le champ électrique moyen (E). Ce classement met notamment en évidence les catégories suivantes :

- ils remarquent d'abord qu'une large majorité des dispositifs semblent avoir un mécanisme de conduction localisé. Pour les mécanismes de type filaments métalliques, la commutation à l'état ON implique l'augmentation de N et de μ .¹⁰⁸⁻¹¹⁰

- un phénomène de transfert de charge (CT) entre un élément donneur et un élément accepteur peut également entraîner un changement de conductivité du matériau organique (ce qui implique une augmentation de N). Par exemple, cet effet se produit dans les dispositifs à

III. Historique et description physique de différents types de memristors

base de nanoparticules incluses dans un polymère dopé^{111,112} et dans de très nombreux composés présentant des couples donneur-accepteur comme nous le verrons par la suite.

- une augmentation de charges mobiles N se produit également pour les mémoires utilisant le phénomène de limitation de courant par des charges d'espaces (SCLC) grâce au piégeage-dépiégeage de charges¹¹³ ou encore dans les mémoires à changement conformationnel.¹¹⁴

- le mécanisme de dopage électrochimique d'un polymère permettant le passage d'un état isolant vers un état conducteur (variation à la fois de μ et de N) est aussi souvent évoqué.¹¹⁵

- enfin, il existe des mécanismes, comme le blocage de Coulomb, où la commutation entre différents états de conduction est liée à une variation du champ électrique E au sein du dispositif.^{116,117}

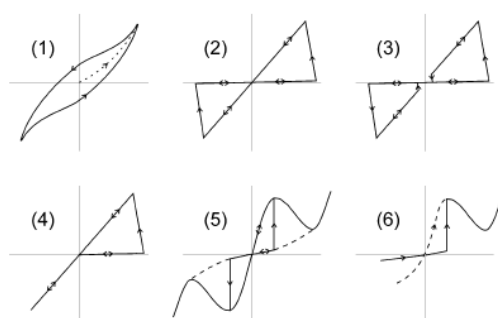


Figure 1-23 : Illustration schématique des six courbes I-V trouvées dans la littérature. (1) Hystérésis sans résistance différentielle négative (NDR) et sans seuil. La courbe en pointillés représente la première mesure. (2) Initialement dans l'état OFF, les dispositifs commutent de manière abrupte et retournent dans l'état OFF pour la polarité opposée. (3) Initialement dans l'état OFF, les dispositifs commutent de manière abrupte mais ne retiennent pas l'état ON à 0V. Comportement parfois symétrique. (4) Initialement dans l'état OFF, les dispositifs commutent dans l'état ON abruptement mais ne peuvent plus être remis à l'état OFF électriquement. (5) Initialement dans l'état OFF, les dispositifs commutent abruptement dans l'état ON et présentent une zone de NDR. Ils peuvent être remis dans l'état OFF par une impulsion des deux polarités (ligne en pointillés). (6) Peut présenter une commutation abrupte ou une zone de NDR selon l'état du dispositif au début de la mesure. Figures issues de ⁹¹.

Malgré la quantité importante de littérature traitant des mémoires organiques, les articles n'apportent généralement que très peu d'éléments permettant de conclure sur les mécanismes de conduction et de commutation. Beaucoup de travail reste donc à faire pour les élucider précisément.

Dans la suite de ce document, nous étudions les principales familles de mémoires organiques qui se détachent à l'heure actuelle en vue d'applications mémoires :

- celles basées sur la création de filaments conducteurs, notamment de carbone, dans une matrice organique (effet thermique).
- celles basées sur des transferts de charge (CT) via des couples donneur-accepteur (effet électronique).

Les mémoires organiques utilisant le phénomène de SCLC et les mémoires organiques à effet électrochimique basées sur la dissolution d'ions métalliques issues des électrodes possèdent des caractéristiques peu dépendantes du matériau organique utilisé. Elles peuvent donc être traitées de la même manière que les mémoires décrites plus tôt (voir respectivement les parties III.a)3 et III.a).1 ci-dessus).

1 Effet thermique

L'un des premiers dispositifs présentant un effet mémoire thermique fabriqué avec une molécule organique date de 1968.¹¹⁸ C'est à l'aide d'une couche de polydivinylbenzene placée entre deux électrodes de Pb qu'est observé un changement de résistance de plusieurs ordres de grandeur. D'autres mémoires avec différents polymères placés entre deux électrodes (MIM) sont reportées. De plus, certaines des structures possèdent des niveaux de conductivité intermédiaires¹¹⁹ (Figure 1-24). Leur utilisation implique généralement la dégradation de l'électrode ou du polymère déposé. Cela indiquerait un effet mémoire dû à la création d'un filament conducteur de matériaux issus de l'électrode ou de la décomposition du polymère. Le premier effet mémoire reporté sans ces dégradations date de 1976¹²⁰ avec une structure Ag - poly(N-vinylcarbazole) – Ag. Au cours des années qui ont suivi, l'étude de ces mémoires a connu un engouement considérable.

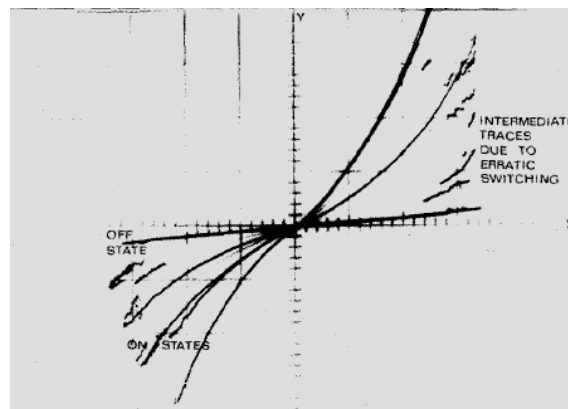


Figure 1-24 : Caractéristique I-V issue de ¹¹⁹. Elle présente différents états intermédiaires dans un memristor organique en poly(styrene) obtenu par décharge lumineuse.

Le mécanisme de ces memristors à effet thermique, comme pour une majeure partie des mécanismes filamenteux, est caractérisé par une conduction de type ohmique à basse tension et une dépendance faible voire nulle de la densité de courant en fonction de la surface de la jonction. La polarisation du dispositif permet un chauffage par effet Joule qui peut dépasser la dissipation thermique lorsque la tension appliquée est suffisante. Cette augmentation de température va se concentrer sur des « points faibles » de l'échantillon jusqu'à obtenir un changement structurel.¹²¹ Si ce changement a lieu en présence d'oxygène, le polymère va s'oxyder ne laissant que quelques résidus sur l'échantillon permettant alors la mise en place d'un filament conducteur métallique par attraction électrostatique.¹¹³ Au contraire, si ce processus a lieu dans une atmosphère sans oxygène, le polymère sera pyrolysé créant ainsi un chemin conducteur riche en carbone.¹²² Ces processus qui se déroulent au premier cycle de tension donnent lieu à une libération de gaz et risquent d'endommager les électrodes inférieures et supérieures.

Notons que la taille des électrodes, même si elle n'influe pas sur la densité de courant, est un paramètre crucial pour la réussite de la pyrolyse. En effet plus le volume de l'électrode est grand, plus la dissipation thermique sera importante ce qui limite fortement la pyrolyse.

Le comportement de ces dispositifs filamenteux riches en carbone est schématisé Figure 1-25a. Le passage de l'état initial à l'état formé est décrit précédemment. Une fois le dispositif formé, il devient très conducteur. Il suffit alors d'appliquer une impulsion de tension apportant assez de chaleur par effet Joule pour couper le filament carboné. Cela permet le

III. Historique et description physique de différents types de memristors

passage du dispositif dans un état OFF. Enfin, une nouvelle impulsion de tension permet l'apport d'énergie suffisant pour reformer le filament. Notons que les mécanismes de formation et de coupure du filament peuvent être concurrents et fonctionnent des durées d'impulsions utilisées pour le passage à l'état OFF. L'opération de coupure du filament reste donc délicate à maîtriser et à reproduire.¹¹³

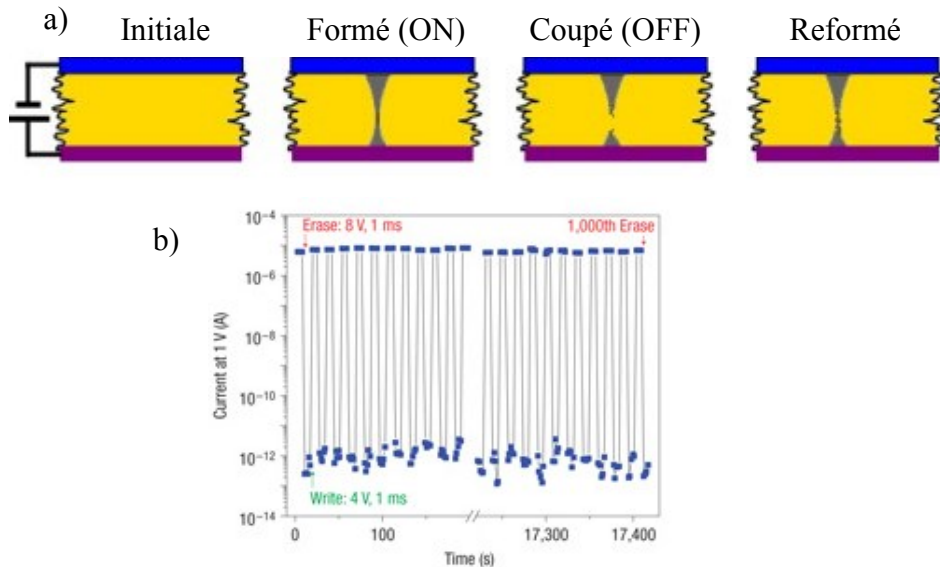


Figure 1-25 : Schéma du comportement d'un dispositif à filament riche en carbone. Figure issue de ¹¹³. b) Evolution du courant en fonction du temps lors de l'application de cycles R/W/R/E sur un memristor à base de graphite. Figure issue de ¹²³.

Ce mécanisme a été vérifié expérimentalement lui offrant une crédibilité supplémentaire.¹¹⁹ Notons qu'il semble être indépendant du métal utilisé pour les électrodes mais que plusieurs groupes ont montré que les propriétés des polymères utilisés influencent fortement la présence ou non d'un comportement memristif ainsi que le mécanisme qui entre en jeu.^{113,124,125} Récemment des memristors basés sur cet effet thermique ont été réalisés à base de graphène sectionné,¹²⁶ de fullerènes,¹²⁷ de carbone amorphe¹²⁸ ou de graphite^{123,129} avec jusqu'à 1000 cycles de lecture/écriture/lecture/effacement (R/W/R/E) pour un rapport I_{ON}/I_{OFF} d'environ 10^4 , comme présenté Figure 1-25b.

Cependant, le défaut de ce type de mémoires est la variabilité des tensions de commutations qui semble inhérente au mécanisme ce qui limite pour le moment l'évolution de ces mémoires.¹¹³

2 Effet électronique

La majorité des mémoires organiques à effet électronique s'appuient sur les complexes à transfert de charge (CTC). Ils sont définis par un couple donneur (D)-accepteur (A) permettant un transfert partiel de charge depuis le donneur vers l'accepteur. La formation d'un polymère conducteur grâce à ce mécanisme est illustré Figure 1-26. Des espèces radicalaires D ou A sont formées par gain ou perte d'un électron. Pour des CTC stables, il existe une relation directe entre la conductivité et le caractère ionique des liaisons. Pour obtenir des CTC fortement conducteurs, il faut réussir à obtenir un composé avec un transfert de charge (dont l'efficacité du transfert est représenté par δ) ni trop fort, ni trop faible

($0,4 < \delta < 0,7$).^{130,131} Les autres cas donnent soit des solides moléculaires neutres ($\delta < 0,4$), soit des sels ioniques ($\delta > 0,7$).

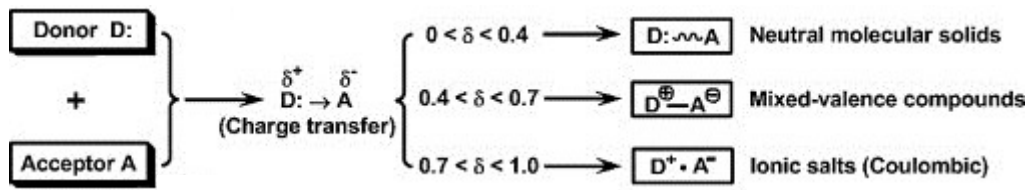


Figure 1-26 : Représentation schématique de la formation d'ions radicalaires et de complexes à transfert de charges. Figure issue de ¹¹³.

La possibilité d'obtenir une mémoire organique bistable grâce à un CTC (du tetracyanoquinodimethane de cuivre (Cu-TCNQ)) est décrite pour la première fois en 1979 par un groupe de l'université Johns Hopkins.¹³² Feldheim et Keating, dans les années 90, ont montré par le calcul qu'une nanoparticule recouverte d'une monocouche de molécules redox positionnée entre deux électrodes peut présenter deux états de conduction distincts (Figure 1-27a).¹³³ De leur côté, les équipes de Tour et Reed proposent d'utiliser les trois formes redox d'une molécule de 2'-amino-4-éthynylphényl-4'-éthynylphényl-5'-nitro-1-benzenethiolate (qui sont présentées Figure 1-27b) pour obtenir un changement des propriétés de conduction.¹³⁴ Malgré un grand nombre de contributions à forte visibilité (la référence ¹³⁴ est l'un des articles les plus cités de "l'électronique moléculaire"), une part importante des résultats de cette période est toutefois marquée par le manque de reproductibilité des expériences portant sur des molécules uniques ou des assemblées de quelques molécules.

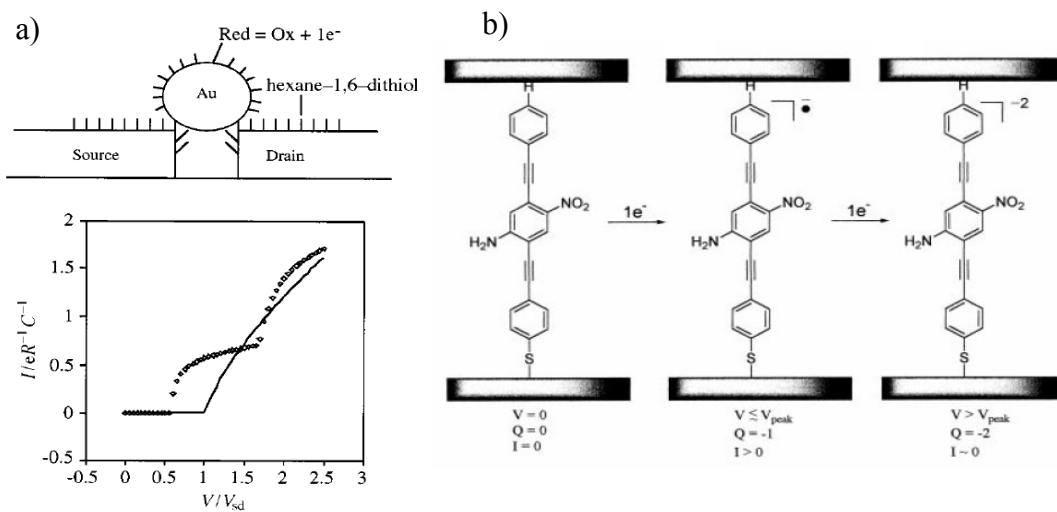


Figure 1-27 : a) Schéma d'une nanoparticule recouverte de molécules redox et placée entre deux électrodes et courbe I-V théorique d'un tel dispositif. Figures issues de ¹³³. b) Schéma représentant les trois états d'oxydation possibles d'une molécule de 2'-amino-4-éthynylphényl-4'-éthynylphényl-5'-nitro-1-benzenethiolate entraînant des changements de conduction de cette molécule. Ces échantillons ont été réalisés avec une monocouche de molécules. Les électrodes sont réalisées par la méthode des nanopores. Le changement de conductivité a lieu grâce au changement de la tension appliquée aux bornes des jonctions. Figures issues de ¹³⁴.

L'essor des recherches dans ce domaine a lieu au début des années 2000.¹³⁵⁻¹⁴¹ Le groupe de Nicols de l'université de Liverpool ¹³⁵ conclue que le changement de propriétés électroniques dans ce type de couches organiques est dû à un changement de l'état d'oxydation de la couche redox utilisée. La Figure 1-28a montre que le changement du degré d'oxydation de la molécule influe sur la position des niveaux HOMO et LUMO de la molécule par rapport au niveau de Fermi dans les électrodes et donc sur l'occupation de ces niveaux. C'est cette

III. Historique et description physique de différents types de memristors

variation qui va induire un changement des propriétés de conduction de la jonction métal/molécule/métal.

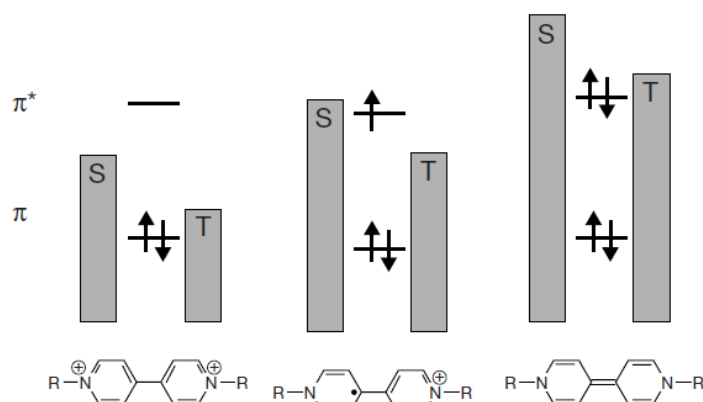


Figure 1-28 : Schéma représentant les niveaux HOMO et LUMO d'une molécule de bipyridinium entre une pointe de STM (T) et une électrode d'or (S). Figure issue de ¹³⁵.

Le lien entre ce changement de conductance et l'électrochimie est illustré en 2006 par le groupe de Tour de l'université Rice et le groupe de Lindsay de l'université d'Arizona.¹⁴² Ils ont pour cela réalisé des mesures sur des molécules de bipyridyl-dinitro oligophénylène-éthynelene dithiol greffées sur une électrode, à l'aide d'un STM dans une solution électrolytique à partir de laquelle ils peuvent modifier l'état électrochimique des molécules. Ces mesures leur permettent de montrer que plus la polarisation du substrat E_s est négative (de haut en bas sur la Figure 1-29, 0,34 V, 0,14 V et -0,06 V vs électrode au calomel saturée au KC (ECS)), plus la tension nécessaire à la commutation (colonne de gauche de la Figure 1-29) et à l'apparition d'un effet de NDR (colonne de droite de la Figure 1-29) diminue.

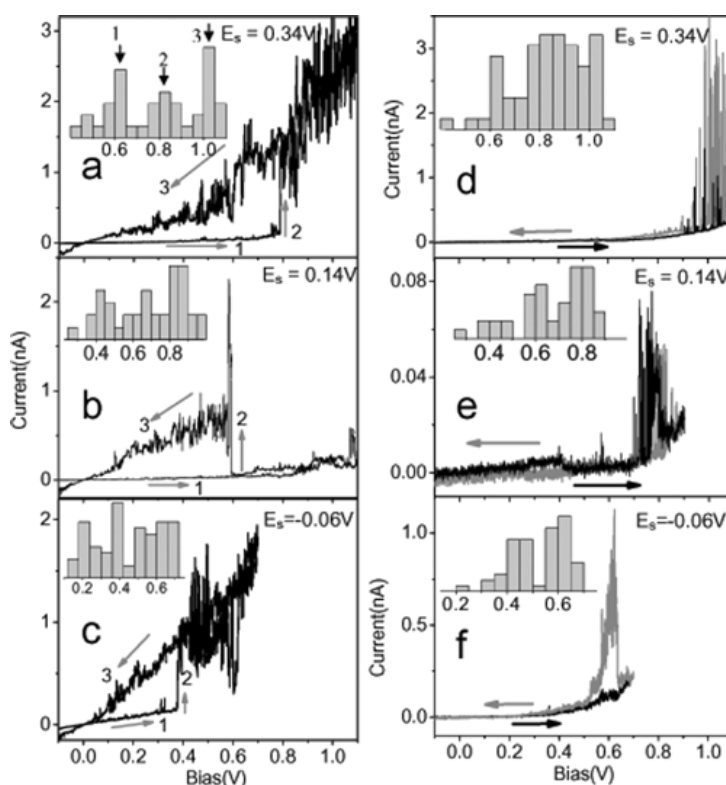


Figure 1-29 : Evolution de la tension de commutation (a, b, c) et de la tension à laquelle a lieu l'effet NDR (d, e, f) en fonction de la polarisation du substrat E_s . Les mesures ont été réalisées dans une solution électrolytique à l'aide d'un STM. Figure issue de ¹⁴².

Une des premières réalisations de mémoires utilisant les effets redox dans un polymère épais date de 2002.¹⁴³ Le groupe de R. McCreery (université d'Alberta) a greffé différents polymères sur une électrode en carbone et a obtenu un rapport I_{ON}/I_{OFF} supérieur à 100 avec du 4-Azobenzène et plus de 100 cycles de lecture/écriture/lecture/effacement avec du para-Terphenyl. Un exemple d'une courbe caractéristique de ces mémoires, obtenues avec du biphenyl, est présenté Figure 1-30a. En 2003, Bandyopadhyay et Pal de l'IACS de Jadavpur réussissent, quant à eux, à améliorer le rapport I_{ON}/I_{OFF} jusqu'à 10^5 en utilisant une molécule de Rose Bengal.¹⁴⁴ Ces résultats sont présentés Figure 1-30b.

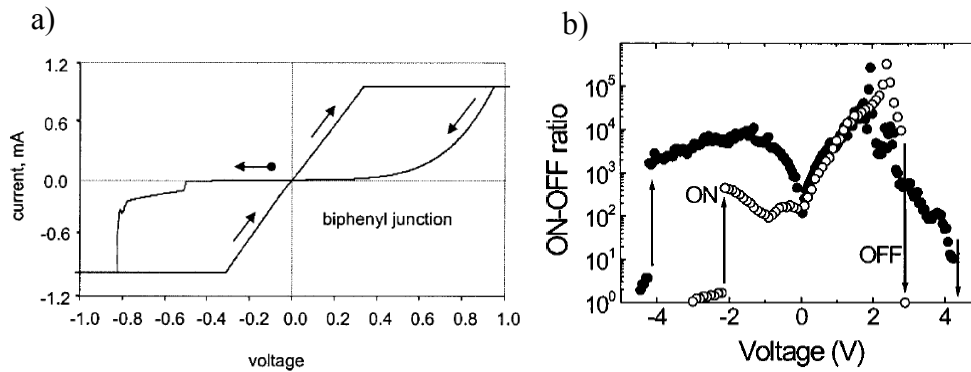


Figure 1-30 : a) Exemple caractéristique d'une courbe I-V obtenue avec des molécules de biphenyl greffées sur une électrode en carbone. Figure issue de ¹⁴³. b) Evolution du rapport I_{ON}/I_{OFF} en fonction de la tension pour une molécule de Rose Bengal. Les ronds blancs correspondent au premier cycle de mesure et les noirs au second. Figure issue de ¹⁴⁴.

Plus récemment, le groupe de K. G. Neoh et celui de D. S. H. Chan (université nationale de Singapour),¹⁴⁵ avec le copolymère N-Vinylcarbazole et Vinybenzoate d'Eu ainsi que le groupe de Huang (université de Nanjing)¹⁴⁶ avec du Polycarbazole d'Ir(III) ont réussi à obtenir des caractéristiques très intéressantes avec notamment une endurance supérieure à 10^7 cycles de lecture et un rapport $I_{ON}/I_{OFF} > 10^3$ pour les dispositifs utilisant du Polycarbazole d'Ir(III) (Figure 1-31). Selon les auteurs, les commutations ainsi que l'effet mémoire sont dus à un effet redox pour le copolymère N-Vinylcarbazole et Vinybenzoate d'Eu et à un transfert de charge entre les « îles » de complexe d'Ir(III) et la « mer » de copolymère pour le Polycarbazole d'Ir(III). Cependant, il reste à démontrer l'endurance de ces mémoires à des cycles R/W/R/E afin de démontrer la possibilité d'une utilisation commerciale.

III. Historique et description physique de différents types de memristors

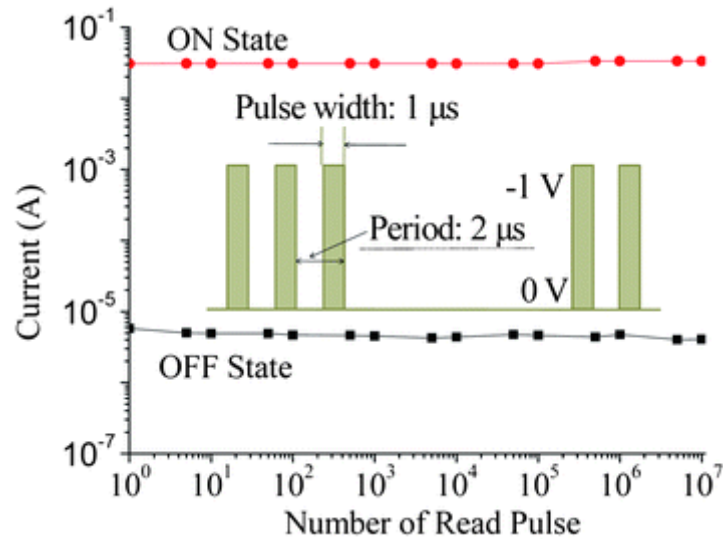


Figure 1-31 : Courant dans l'état ON et OFF en fonction du nombre d'impulsions de lecture. Le schéma au milieu représente le protocole utilisé pour l'obtention de ces données. Figure issue de ¹⁴⁶.

Notons que les mémoires organiques à base de complexes organométalliques proches de ceux que nous utiliserons pour fabriquer nos échantillons sont présentées plus en détails au début du chapitre 2.

Nous venons de présenter une étude bibliographique sur les memristors. Concernant spécifiquement les memristors organiques, il est important de remarquer que très peu de recherches concernent leur intégration en tant que synapses dans un circuit neuromorphique. Il est donc difficile d'apporter des réponses sur les possibilités qu'offriraient ces memristors dans le cadre des ANNs en se basant sur la littérature. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous explicitons l'algorithme qui sera utilisé dans le démonstrateur du projet MOOREA. Nous en déduisons les propriétés nécessaires à un memristor pour pouvoir être intégré dans ce futur circuit.

IV. Le circuit mixte du projet MOOREA

a) L'algorithme d'apprentissage

Le groupe Nano-architecture de l'IEF a proposé une solution innovante d'architecture permettant de réaliser des réseaux de neurones avec différents types de memristors utilisés comme synapses.^{147,148} Cette architecture a déjà été utilisée de manière convaincante avec des transistors à nanotubes réalisés au CEA mais ces dispositifs à trois terminaux présentaient de fortes limitations en termes d'intégration, de performances et de variabilité.^{149,150} Notons que cette architecture a été développée pour différents types de memristors (unipolaires, bipolaires, tension d'écriture supérieure à la tension d'effacement et inversement...). Ses spécificités, son caractère générique et sa tolérance vis-à-vis d'un certain degré de variabilité au niveau des caractéristiques des synapses sont étudiés en détails dans la thèse de D. Chabi (IEF, 2012).¹⁵¹ Dans la suite de cette description, nous considérons uniquement le cas adapté à des memristors unipolaires symétriques dont la tension d'écriture est inférieure à la tension d'effacement.

Un schéma de principe de cette architecture est présenté Figure 1-32. Elle se compose d'un réseau crossbar de memristors (à gauche sur la figure) dont chaque ligne constitue l'entrée d'un neurone et, où la sortie du neurone (X_j) correspond à la sortie d'une fonction. Les neurones sont réalisés en électronique conventionnelle (à droite sur la figure) avec au sein de chacun d'eux une « learning cell » qui est le lieu de l'implémentation de l'algorithme d'apprentissage.

Une synapse (dont le poids est noté W_{ij}) est constituée de deux memristors situés sur la même ligne et dans deux colonnes voisines (entrées différentielles X_{i+} et X_{i-}). Ces deux memristors d'une même synapse reçoivent des signaux complémentaires. Ainsi, alors qu'une conductivité est toujours un nombre positif, la combinaison de deux dispositifs permet de coder des poids positifs ou négatifs permettant de réaliser notamment des fonctions nécessitant une inversion. Notons que chaque paire de memristors (paire de colonnes dans la matrice) correspond à une entrée pour une fonction. Une fonction à quatre entrées correspond donc à huit memristors plus deux memristors qui sont utilisés pour faire varier le seuil de détection des neurones.

Quand X_i est actif (dans l'état logique haut), X_{i+} est dans l'état logique haut et X_{i-} dans l'état logique bas. L'inverse se produira quand X_i est inactif (dans l'état logique bas). Les poids synaptiques W_{ij} seront donc : $W_{ij} = K(G_{ij+} - G_{ij-})$ avec G_{ij+} la conductance du memristor sur l'entrée différentielle positive, G_{ij-} la conductance du memristor sur l'entrée différentielle négative et K une constante.

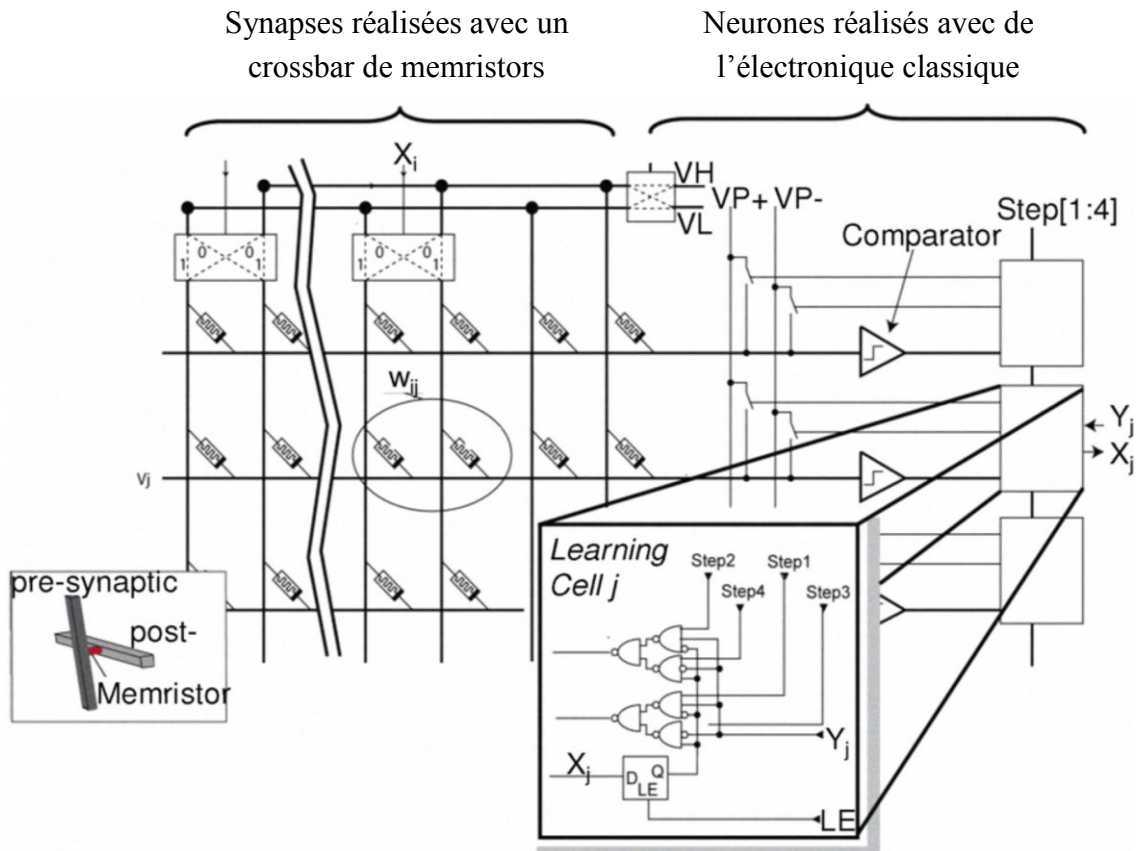


Figure 1-32 : Schéma de l'architecture pour un circuit neuromorphique basé sur des memristors et permettant l'application de l'algorithme développé à l'IEF. La partie gauche représente le crossbar de memristors réalisant les synapses et la partie droite représente l'électronique conventionnelle (fabriquée en technologie CMOS ou à l'aide d'un FPGA et de composants discrets) formant les neurones. La paire de memristors entouré constitue une synapse de poids W_{ij} . Les cellules d'apprentissage (learning cells) représentées correspondent à l'apprentissage avec des memristors bipolaires. Figure issue de ¹⁵².

Une étape d'apprentissage se déroulera de la manière suivante. Les valeurs de la première ligne de la table de vérité de la fonction à apprendre sont présentées aux entrées X_i . Les sorties logiques obtenues X_j sont comparées aux sorties attendus Y_j . Si la valeur est correcte, rien ne se passe pour la ligne j . Dans le cas où X_i est actif et si la valeur obtenue est plus grande que la valeur attendue ($X_j > Y_j$), G_{ij+} sera diminuée et G_{ij-} sera augmentée. Au contraire, si la valeur obtenue est plus faible que la valeur attendue, G_{ij-} sera diminuée et G_{ij+} sera augmentée. Dans le cas où X_j est inférieure à Y_j , G_{ij+} sera augmentée et G_{ij-} sera diminuée. Le procédé inverse s'appliquera si X_i est inactive. La séquence exacte d'apprentissage dépendra du type de memristors utilisés mais sera choisie pour chaque étape d'apprentissage par l'implémentation d'une version simplifiée de la règle « delta ». ¹⁵³

Par exemple, nous voyons sur la Figure 1-32 que le nombre d'étapes d'apprentissage pour chaque ligne d'une table de vérité pour un memristor bipolaire sera de quatre. Une fois toutes les étapes d'apprentissage terminées, la seconde ligne de la table de vérité est présentée aux entrées du circuit et ainsi de suite jusqu'à ce que toutes les sorties pour chaque ligne de la table de vérité soient correctes.

Ce double changement de conductivité sur les deux memristors d'une synapse vient de l'application d'impulsions de programmation sur la sortie couplée avec la polarisation sur l'entrée. En effet avec un choix judicieux de la tension logique haute (VH), de la tension logique basse (VB) ainsi que de la tension de programmation (VP), il est possible d'obtenir l'écriture d'un memristor et l'effacement de l'autre en même temps.

Prenons l'exemple d'un memristor unipolaire symétrique avec la tension d'écriture plus faible que la tension d'effacement en valeur absolue. Nous souhaitons diminuer la conductance d'une synapse, c'est-à-dire augmenter la conductance du memristor X_{i-} et diminuer celle de X_{i+} . Comme le montre la Figure 1-33a, en choisissant $VP = V_{\text{effacement } +}$, la combinaison $VP + VL$ permet l'écriture du dispositif et la combinaison $VP + VH$ permet l'effacement. Pour obtenir une diminution de la conductance, il suffit de choisir $VP = V_{\text{effacement } -}$. Notons que l'utilisation de $VP+$ et $VP-$ représentée sur la Figure 1-32 permet de choisir la polarité de VP pour avoir soit $V_{\text{effacement } +}$, soit $V_{\text{effacement } -}$.

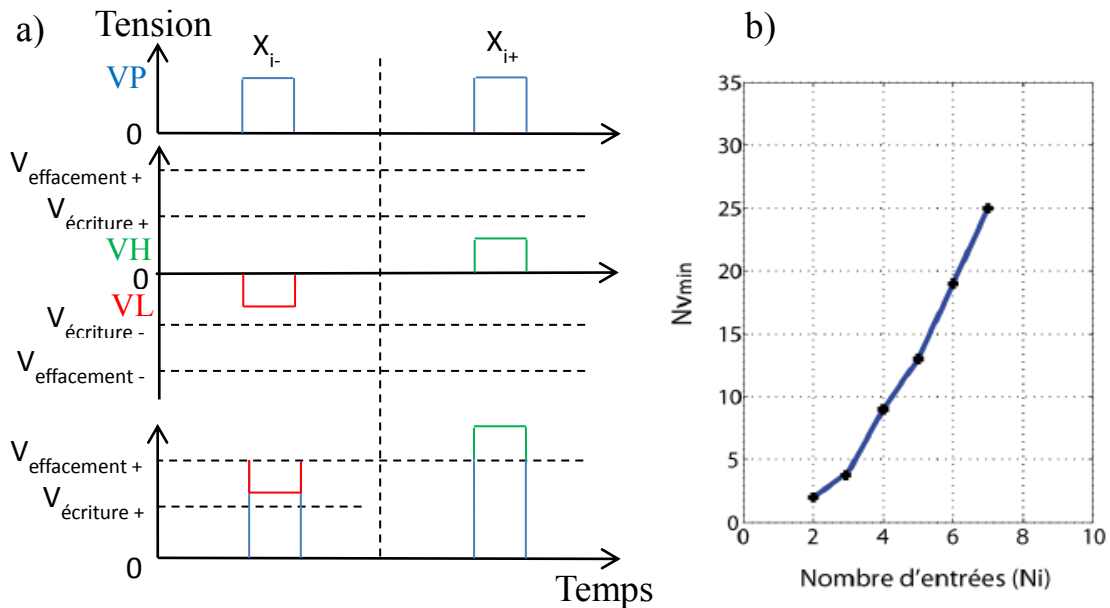


Figure 1-33 : a) Schéma représentant la possibilité d'obtenir en parallèle l'écriture et l'effacement de deux dispositifs. Pour tous les graphes, la partie gauche représente l'action sur un memristor connecté à la ligne X_{i-} et la partie droite sur un memristor connecté à X_{i+} . Le graphe du haut représente la tension de programmation. Le graphe du milieu les tensions de niveau logique haut et bas ainsi que les niveaux de tension nécessaires à l'écriture et à l'effacement. Enfin, le dernier graphe représente la tension aux bornes des memristors. b) Evolution du nombre de niveaux de conductivité minimum d'un memristor en fonction du nombre d'entrées de la fonction à réaliser. Figure issue de la thèse de D. Chabi réalisée à l'IEF.¹⁵¹

b) Critères nécessaires à une intégration efficace du memristor

Cette proposition d'architecture nous permet de définir les critères nécessaires à l'obtention d'un memristor qui pourra être utilisé comme synapse dans un ANN mixte memristor/électronique conventionnelle. Ces paramètres sont les suivants :

Tension de lecture : Il est nécessaire d'avoir une plage de tensions de lecture qui ne perturbe pas l'état enregistré.

Variabilité des tensions de commutation : Même en présence d'un certain niveau de variabilité, il ne faut pas qu'il y ait de recouvrement entre les plages de tensions d'écriture et d'effacement. En effet, nous devons pouvoir augmenter la conductivité d'un dispositif sans risquer de la diminuer par la même action (et inversement) en raison d'un chevauchement entre les valeurs extrêmes des plages de variabilité des deux tensions de commutation.

IV. Le circuit mixte du projet MOOREA

Etats intermédiaires : Yang, Strukov et Stewart affirment dans le « supplementary material » de leur article que pour des tâches de classification, une synapse de 5 bits (32 niveaux de conductance différents) permet de se rapprocher des performances maximales d'un circuit neuromorphique.⁵³ Cependant, des simulations réalisées à l'IEF dans le cadre de la thèse de D. Chabi sur l'algorithme qui sera implémenté dans le circuit¹⁵¹ démontrent que le nombre de niveaux de conductance intermédiaire nécessaires augmente lorsque le nombre d'entrées de la fonction à réaliser augmente (Figure 1-33b). Or il est prévu dans un premier temps d'implémenter des fonctions à quatre entrées dans le démonstrateur. Il nous faut donc un memristor disposant de neuf états de conductances différents. Notons que cette simulation a été réalisée sur un cas extrême. Cette valeur est donc certainement légèrement surévaluée pour notre démonstrateur.

Pour la suite, nous considérons la nécessité de neuf niveaux différents dans notre memristor afin de garder une marge de sécurité. Il serait possible d'émuler ces états en mettant en série plusieurs memristors n'ayant que deux états. Cependant, une synapse composée de N memristors en série donnera N+1 états disponibles (car chaque memristor ne peut pas être lu indépendamment). Il faut donc huit memristors pour obtenir neuf niveaux de conductance différents. De plus, l'algorithme présenté précédemment utilise le principe des entrées différentielles qui a pour conséquence de doubler le nombre de memristors nécessaires par synapse. Sans états intermédiaires, il en faudrait donc seize par synapse, augmentant considérablement la surface occupée.

Toujours au sujet des états intermédiaires, il est préférable qu'ils soient accessibles à la fois en écriture et en effacement afin de diminuer le temps de convergence de l'algorithme.

Endurance : L'endurance nécessaire pour un apprentissage ex-situ comme le nôtre est bien plus faible que pour un apprentissage in-situ. Cependant, nous souhaitons dans notre projet pouvoir réaliser successivement l'apprentissage de plusieurs fonctions différentes. Au moins une centaines de cycles d'endurance sans dégradation des propriétés des memristors sont donc nécessaires. La présence éventuelle d'erreurs n'est pas rédhibitoire même si elles risquent d'allonger la durée de convergence.

Vitesse de commutation : Le critère de vitesse de commutation n'est pas essentiel même si une commutation plus rapide implique une durée de convergence plus courte et une consommation plus faible. Nous étudierons la vitesse de commutation de nos dispositifs et dimensionnerons les composants du circuit neuronal en conséquence.

Rapport courant maximum sur courant minimum (I_{ON}/I_{OFF}) : La valeur du rapport entre le courant maximum et le courant minimum est dépendante de la précision que nous pouvons atteindre sur les états intermédiaires. Cependant, un rapport limité nécessiterait des instruments de mesure de plus haute précision.

Rétention : En se mettant dans l'optique de l'apprentissage d'une fonction puis de sa lecture a posteriori, il est essentiel de ne pas avoir de perte de conductance entraînant un changement de niveau intermédiaire sur au minimum une heure et pour plus de sécurité, sur dix heures.

Ce critère varie en fonction du nombre d'états de conductance souhaités. Prenons un exemple avec n états. Nous définissons σ_1 la conductivité de l'état 1 (= conductivité de l'état OFF), σ_2

la conductivité de l'état 2, ..., σ_n la conductivité de l'état n (= conductivité de l'état ON). Tous les niveaux étant équirépartis avec un pas de valeur $p = (\sigma_n - \sigma_1) / (n-1)$.

Pour la phase de lecture, le premier état intermédiaire est considéré comme tel si la valeur de la conductivité est inférieure à $\sigma_1 + 0,5p$. Pour le deuxième état, la valeur doit être comprise entre $\sigma_2 - 0,5p$ et $\sigma_2 + 0,5p$, ..., pour le nième état, la valeur doit être supérieure à $\sigma_n - 0,5p$.

Nous définissons ensuite que pour la phase d'apprentissage, les critères de détection seront plus sévères. Nous posons donc que la détection de l'état a pour une conductivité σ_a se fera entre les valeurs $\sigma_a + \alpha p$ et $\sigma_a - \alpha p$ avec $0 < \alpha < 0,5$. Pour la suite de ce manuscrit, nous choisissons $\alpha = 0,3$ mais cette valeur peut évoluer en fonction des besoins lors des phases d'apprentissage.

Dans ces conditions, nous définissons que la capacité de rétention est suffisante si au bout de 10 heures, la valeur enregistrée dans l'état a lors de la phase d'apprentissage reste dans cette état selon les conditions définies pour la phase de lecture (\Rightarrow variation de conductivité de moins de $0,3p$). Ce qui donne, pour un niveau a de conductivité σ_a , une augmentation de conductivité inférieure à $\frac{0,3p}{\sigma_a + 0,2p}$ % et une diminution de conductivité inférieure à $\frac{0,3p}{\sigma_a - 0,2p}$ %.

Il est bien sûr possible de modifier les critères de détection des états intermédiaires.

L'ensemble de ces critères est résumé dans le tableau ci-dessous.

Critères	Besoins
Variabilité des tensions de commutations	Non recouvrement entre les gammes de tensions d'écriture et de tensions d'effacement. C'est-à-dire que l'écart-type de chacune des gammes doit être inférieur à la séparation entre ces gammes
Tension de lecture	Tension qui ne perturbe pas l'état enregistré
Etats intermédiaires	9 états de conductance différents
Endurance	Au moins 100 cycles
Vitesse de commutation	La plus courte possible
I_{ON}/I_{OFF}	Le plus grand possible
Rétention	La variation de la conductivité ne doit pas entraîner un changement d'état lors de la lecture

L'évaluation d'autres critères comme la valeur de la résistance du memristor dans l'état OFF ou encore la consommation par commutation ne sont pas abordés dans le cadre de cette thèse. Un partenaire au sein du projet MOOREA (l'IMS Bordeaux) réalise un modèle du memristor afin de pouvoir répondre aux questions en rapport avec la consommation.

Dans ce chapitre, nous avons vu les origines ainsi que la définition du memristor. Nous avons ensuite réalisé une étude bibliographique pour trois types de memristors : les memristors de type métal-isolant-métal, les memristors à changement de phase et les memristors organiques. Cette étude a été décomposée en fonction des différents effets thermiques, électrochimiques et électroniques. Pour chaque catégorie et dans chacune des structures, nous avons vu l'historique ainsi que les articles marquants. Enfin, nous avons explicité l'algorithme d'apprentissage développé à l'IEF ainsi que les contraintes qu'il implique pour les memristors qui composeront le circuit mixte basé sur cet algorithme.

Références

1. Von Neuman, J. & Turing, A. First draft of a report on the EDVAC. (1945).
2. Aleksander, I. & Morton, H. *An Introduction to Neural Computing*. (Intl Thomson Computer Pr, 1995).
3. Haykin, S. *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*. (Prentice Hall, 1998).
4. McCulloch, W. S. & Pitts, W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *Bull. Math. Biophys.* **5**, 115–133 (1943).
5. Farley, B. G. & Clark, W. Simulation of self-organizing systems by digital computer. *Trans. IRE Prof. Group Inf. Theory* **4**, 76–84 (1954).
6. Rochester, N., Holland, J., Haibt, L. & Duda, W. Tests on a cell assembly theory of the action of the brain, using a large digital computer. *IRE Trans. Inf. Theory* **2**, 80–93 (1956).
7. Rosenblatt, F. The perceptron: A probabilistic model for information storage and organization in the brain. *Psychol. Rev.* **65**, 386–408 (1958).
8. Seymour, M. M. Perceptrons: An Introduction to Computational Geometry. at <<http://www.abebooks.fr/servlet/BookDetailsPL?bi=12295200634&searchurl=bsi%3D0%26amp%3Bds%3D30%26amp%3Bisbn%3D0262630222>>
9. Farabet, C., Couprie, C., Najman, L. & LeCun, Y. Learning Hierarchical Features for Scene Labeling. *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* **35**, 1915–1929 (2013).
10. Jarrett, K., Kavukcuoglu, K., Ranzato, M. & LeCun, Y. What is the best multi-stage architecture for object recognition? in *2009 IEEE 12th Int. Conf. Comput. Vis.* 2146–2153 (2009). doi:10.1109/ICCV.2009.5459469
11. Bichler, O., Querlioz, D., Thorpe, S. J., Bourgoin, J. & Gamrat, C. Unsupervised features extraction from asynchronous silicon retina through spike-timing-dependent plasticity. *Int. Jt. Conf. Neural Netw.* (2011). doi:10.1109/ijcnn.2011.6033311
12. Indiveri, G., Linares-Barranco, B., Legenstein, R., Deligeorgis, G. & Prodromakis, T. Integration of nanoscale memristor synapses in neuromorphic computing architectures. *Nanotechnology* **24**, 384010 (2013).
13. Indiveri, G. *et al.* Neuromorphic silicon neuron circuits. *Neuromorphic Eng.* **5**, 73 (2011).
14. Seo, J. *et al.* A 45nm CMOS neuromorphic chip with a scalable architecture for learning in networks of spiking neurons. in *2011 IEEE Cust. Integr. Circuits Conf. CICC* 1–4 (2011). doi:10.1109/CICC.2011.6055293
15. Merolla, P. *et al.* A digital neurosynaptic core using embedded crossbar memory with 45pJ per spike in 45nm. in *2011 IEEE Cust. Integr. Circuits Conf. CICC* 1–4 (2011). doi:10.1109/CICC.2011.6055294
16. Mahowald, M. & Douglas, R. A silicon neuron. *Nature* **354**, 515–518 (1991).
17. Hynna, K. M. & Boahen, K. Thermodynamically Equivalent Silicon Models of Voltage-Dependent Ion Channels. *Neural Comput.* **19**, 327–350 (2007).
18. Choi, H. *et al.* An electrically modifiable synapse array of resistive switching memory. *Nanotechnology* **20**, 345201 (2009).
19. Jo, S. H. *et al.* Nanoscale Memristor Device as Synapse in Neuromorphic Systems. *Nano Lett.* **10**, 1297–1301 (2010).
20. Kuzum, D., Jeyasingh, R. G. D., Lee, B. & Wong, H. S. P. Nanoelectronic Programmable Synapses Based on Phase Change Materials for Brain-Inspired Computing. *Nano Lett.* (2011). doi:10.1021/nl201040y
21. Ohno, T. *et al.* Short-term plasticity and long-term potentiation mimicked in single inorganic synapses. *Nat. Mater.* **10**, 591–595 (2011).
22. Zamarreno-Ramos, C. *et al.* On spike-timing-dependent-plasticity, memristive devices, and building a self-learning visual cortex. *Front. Neurosci.* **5**, (2011).
23. Linn, E., Rosezin, R., Kügeler, C. & Waser, R. Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories. *Nat. Mater.* **9**, 403–406 (2010).
24. Tran, X. A. *et al.* Self-Selection Unipolar HfOx-Based RRAM. *Ieee Trans. Electron Devices* **60**, 391–395 (2013).
25. Yu, S., Chen, H.-Y., Gao, B., Kang, J. & Wong, H.-S. P. HfOx-Based Vertical Resistive Switching Random Access Memory Suitable for Bit-Cost-Effective Three-Dimensional Cross-Point Architecture. *ACS Nano* **7**, 2320–2325 (2013).
26. Qureshi, M. S., Yi, W., Medeiros-Ribeiro, G. & Williams, R. S. AC sense technique for memristor crossbar. *Electron. Lett.* **48**, 757–758758 (2012).
27. Chabi, D., Zhao, W., Querlioz, D. & Klein, J.-O. On-Chip Universal Supervised Learning Methods for Neuro-Inspired Block of Memristive Nanodevices. *JETC* In press (2014).
28. Chua, L. O. Memristor - Missing Circuit Element. *IEEE Trans. Circuit Theory* **CT18**, 507–& (1971).
29. Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R. & Williams, R. S. The missing memristor found. *Nature* **453**, 80–83 (2008).
30. Leon, C. Resistance switching memories are memristors. *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **102**, (2011).
31. Bialek D., B. Z. Pinched hysteretic loops of ideal memristors, memcapacitors and meminductors must be 'self crossing'. *Electron. Lett.* **47**, 1385 – 1387 (8).

32. Di Ventra, M., Pershin, Y. V. & Chua, L. O. Circuit Elements With Memory: Memristors, Memcapacitors, and Meminductors. *Proc. Ieee* **97**, 1717–1724 (2009).
33. Wang, F. Z. A Triangular Periodic Table of Elementary Circuit Elements. *IEEE Trans. Circuits Syst. Regul. Pap.* **60**, 616–623 (2013).
34. Mouttet, B. Memresistors and non-memristive zero-crossing hysteresis curves. *arXiv* (2012). at <<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1201/1201.2626.pdf>>
35. Kim, H., Sah, M. P. & Adhikari, S. P. Pinched hysteresis loops is the fingerprint of memristive devices. *arXiv* (2012). at <<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1202/1202.2437.pdf>>
36. Valov, I. *et al.* Nanobatteries in redox-based resistive switches require extension of memristor theory. *Nat. Commun.* **4**, (2013).
37. Argall, F. Switching phenomena in titanium oxide thin films. *Solid-State Electron.* **11**, 535–541 (1968).
38. Waser, R., Dittmann, R., Staikov, G. & Szot, K. Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges. *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
39. Raoux, S. *et al.* Phase-change random access memory: A scalable technology. *IBM J. Res. Dev.* **52**, 465–479 (2008).
40. Prodromakis, T., Toumazou, C. & Chua, L. Two centuries of memristors. *Nat. Mater.* **11**, 478–481 (2012).
41. Servalli, G. A 45nm generation Phase Change Memory technology. in *Electron Devices Meet. IEDM 2009 IEEE Int.* 1–4 (2009). doi:10.1109/IEDM.2009.5424409
42. Yufeng, X., Wenxiang, J., Xiaoyong, X., Gang, J. & Pinyin, L. 64Kb logic RRAM chip resisting physical and side-channel attacks for encryption keys storage. *IEICE Electron. Express* **9**, 1051–1056 (19).
43. Doo Seok, J. *et al.* Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status. *Rep. Prog. Phys.* **75**, 076502 (31 pp.)–076502 (31 pp.) (2012).
44. Xia, Q. *et al.* Memristor-CMOS Hybrid Integrated Circuits for Reconfigurable Logic. *Nano Lett.* **9**, 3640–3645 (2009).
45. Borghetti, J. *et al.* ‘Memristive’ switches enable ‘stateful’ logic operations via material implication. *Nature* **464**, 873–876 (2010).
46. Erokhin, V., Howard, G. D. & Adamatzky, A. Organic Memristor Devices for Logic Elements with Memory. *Int. J. Bifurc. Chaos* **22**, (2012).
47. Strukov, D. B. & Likharev, K. K. CMOL FPGA: a reconfigurable architecture for hybrid digital circuits with two-terminal nanodevices. *Nanotechnology* **16**, 888 (2005).
48. Snider, G. S. & Williams, R. S. Nano/CMOS architectures using a field-programmable nanowire interconnect. *Nanotechnology* **18**, 035204 (2007).
49. Cong, J. & Bingjun, X. mrFPGA: A novel FPGA architecture with memristor-based reconfiguration. *2011 IEEE/ACM Int. Symp. Nanoscale Archit. NANOARCH* (1). doi:10.1109/nanoarch.2011.5941476
50. Liauw, Y. Y., Zhang, Z., Kim, W., Gamal, A. E. & Wong, S. S. Nonvolatile 3D-FPGA with monolithically stacked RRAM-based configuration memory. in *Solid-State Circuits Conf. Dig. Tech. Pap. ISSCC 2012 IEEE Int.* 406–408 (2012). doi:10.1109/ISSCC.2012.6177067
51. Muthuswamy, B. & Kokate, P. Memristor-Based Chaotic Circuits. *IETE Tech. Rev.* **26**, 417 (2009).
52. Driscoll, T., Pershin, Y. V., Basov, D. N. & Ventra, M. D. Chaotic memristor. *Appl. Phys. A* **102**, 885–889 (2011).
53. Yang, J. J., Strukov, D. B. & Stewart, D. R. Memristive devices for computing. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 13–24 (2013).
54. Heremans, P. *et al.* Polymer and Organic Nonvolatile Memory Devices. *Chem. Mater.* **23**, 341–358 (2011).
55. Hickmott, T. W. Low-frequency Negative Resistance In Thin Anodic Oxide Films. *J. Appl. Phys.* **33**, 2669 (1962).
56. Kreinina, G. S. S. Emission and conductance of condenser type cathode. *Radio Engineering Electron. Traduit Radiotekhnika Elektron.* **5**, 1338–1341 (1960).
57. Vekderber, R. R., Simmons, J. G. & Eales, B. Forming process in evaporated SiO thin films. *Philos. Mag.* **16**, 1049–1061 (1967).
58. Simmons, J. G. & Verderber, R. R. New Conduction And Reversible Memory Phenomena In Thin Insulating Films. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. -Math. Phys. Sci.* **301**, 77 (1967).
59. Oxley, D. P. Electroforming, Switching and Memory Effects in Oxide Thin Films. *Electrocompon. Sci. Technol.* **3**, 217–224 (1977).
60. Baiatu, T., Waser, R. & Härdtl, K.-H. dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: III, A Model of the Mechanism. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1663–1673 (1990).
61. Miao, F. *et al.* Anatomy of a Nanoscale Conduction Channel Reveals the Mechanism of a High-Performance Memristor. *Adv. Mater.* **23**, 5633 (2011).
62. Miao, F., Yang, J. J., Borghetti, J., Medeiros-Ribeiro, G. & Williams, R. S. Observation of two resistance switching modes in TiO₂ memristive devices electroformed at low current. *Nanotechnology* **22**, (2011).
63. Shin, J. *et al.* TiO₂-based metal-insulator-metal selection device for bipolar resistive random access memory cross-point application. *J. Appl. Phys.* **109**, (2011).

IV. Le circuit mixte du projet MOOREA

64. Tedesco, J. L., Stephey, L., Hernandez-Mora, M., Richter, C. A. & Gergel-Hackett, N. Switching mechanisms in flexible solution-processed TiO₂ memristors. *Nanotechnology* **23**, 305206–305206 (2012).
65. Kwon, D.-H. *et al.* Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 148–153 (2010).
66. Yang, J. J. *et al.* Metal/TiO₂ interfaces for memristive switches. *Appl. Phys. A* **102**, 785–789 (2011).
67. Kim, J. Y., Nielsen, M. C., Rymaszewski, E. J. & Lu, T. M. Electrical characteristics of thin Ta₂O₅ films deposited by reactive pulsed direct-current magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* **87**, 1448–1452 (2000).
68. Lee, M. J. *et al.* A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O₅(5-x)/TaO₂(2-x) bilayer structures. *Nat. Mater.* **10**, 625–630 (2011).
69. Torrezan, A. C., Strachan, J. P., Medeiros-Ribeiro, G. & Williams, R. S. Sub-nanosecond switching of a tantalum oxide memristor. *Nanotechnology* **22**, (2011).
70. Sriraman, V., Xiang, L., Singh, N. & Sungjoo, L. HfO₂-Based RRAM Devices With Varying Contact Sizes and Their Electrical Behavior. *Ieee Electron Device Lett.* **33**, 1060–1062 (2012).
71. De Stefano, F. *et al.* Nature of the filament formed in HfO₂-based resistive random access memory. *Thin Solid Films* **533**, 15–18 (2013).
72. Seonghyun, K. *et al.* Defect engineering: reduction effect of hydrogen atom impurities in HfO₂-based resistive-switching memory devices. *Nanotechnology* **23**, 325702–(6 pp.) (2012).
73. Yu, Z. *et al.* Controllable formation of resistive switching filaments by low-energy H⁺ irradiation in transition-metal oxides. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 043502–(4 pp.) (2012).
74. Raghavan, N. *et al.* Statistical insight into controlled forming and forming free stacks for HfO_x RRAM. *Insul. Films Semicond. 2013* **109**, 177–181 (2013).
75. Strachan, J. P. *et al.* Characterization of electroforming-free titanium dioxide memristors. *Beilstein J. Nanotechnol.* **4**, 467–473 (2013).
76. Lee, S. *et al.* Highly Reliable Resistive Switching Without an Initial Forming Operation by Defect Engineering. *IEEE Electron Device Lett.* **34**, 1515–1517 (2013).
77. Lee, H. D. *et al.* Integration of 4F2 selector-less crossbar array 2Mb ReRAM based on transition metal oxides for high density memory applications. in 151–152 (IEEE, 2012). doi:10.1109/VLSIT.2012.6242506
78. Choi, S.-J. *et al.* Synaptic behaviors of a single metal-oxide-metal resistive device. *Appl. Phys. -Mater. Sci. Process.* **102**, 1019–1025 (2011).
79. Ting, C. *et al.* Synaptic behaviors and modeling of a metal oxide memristive device. *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **102**, (2011).
80. Wang, Z. Q. *et al.* Synaptic Learning and Memory Functions Achieved Using Oxygen Ion Migration/Diffusion in an Amorphous InGaZnO Memristor. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2759–2765 (2012).
81. Alibart, F., Zamanidoost, E. & Strukov, D. B. Pattern classification by memristive crossbar circuits using ex situ and in situ training. *Nat. Commun.* **4**, (2013).
82. Hirose, Y. & Hirose, H. Polarity-dependent memory switching and behavior of Ag dendrite in Ag-photodoped amorphous As₂S₃ films. *J. Appl. Phys.* **47**, 2767–2772 (1976).
83. Yang, Y. *et al.* Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories. *Nat. Commun.* **3**, 732 (2012).
84. Kim, G. H. *et al.* 32 × 32 Crossbar Array Resistive Memory Composed of a Stacked Schottky Diode and Unipolar Resistive Memory. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1440–1449 (2013).
85. Kim, K.-H. *et al.* A Functional Hybrid Memristor Crossbar-Array/CMOS System for Data Storage and Neuromorphic Applications. *Nano Lett.* **12**, 389–395 (2012).
86. Dearnaley, G., Morgan, D. V. & Stoneham, A. M. A model for filament growth and switching in amorphous oxide films. *J. Non-Cryst. Solids* **4**, 593–612 (1970).
87. Pagnia, H. & Sotnik, N. Bistable switching in electroformed metal–insulator–metal devices. *Phys. Status Solidi A* **108**, 11–65 (1988).
88. Rozenberg, M. J., Inoue, I. H. & Sánchez, M. J. Strong electron correlation effects in nonvolatile electronic memory devices. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033510–033510–3 (2006).
89. Bozano, L. D., Kean, B. W., Deline, V. R., Salem, J. R. & Scott, J. C. Mechanism for bistability in organic memory elements. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 607–609 (2004).
90. Tondelier, D., Lmimouni, K., Vuillaume, D., Fery, C. & Haas, G. Metal/organic/metal bistable memory devices. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5763–5765 (2004).
91. Scott, J. C. & Bozano, L. D. Nonvolatile memory elements based on organic materials. *Adv. Mater.* **19**, 1452–1463 (2007).
92. Goryunova, N. A. & Kolomiets, B. T. Properties and structure of the triple systems of semiconductors. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiz.* **25**, 2069–2078 (1955).
93. Kolomiets, B. T. Vitreous Semiconductors (I). *Phys. Status Solidi B* **7**, 359–372 (1964).
94. Kolomiets, B. T. Vitreous Semiconductors (II). *Phys. Status Solidi B* **7**, 713–731 (1964).
95. Mott, N. F. Electrons in disordered structures. *Adv. Phys.* **16**, 49 (1967).
96. Ovshinsky, S. R. Symmetrical current controlling device. (1966).

97. Ovshinsky. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1450 (1968).
98. Cohen, M. H., Fritzsche, H. & Ovshinsky, S. R. Simple band model for amorphous semiconducting alloys. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1065 (1969).
99. Wong, H. S. P. *et al.* Phase Change Memory. *Proc. IEEE* **98**, 2201–2227 (2010).
100. Yamada, N., Ohno, E., Nishiuchi, K., Akahira, N. & Takao, M. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *J. Appl. Phys.* **69**, 2849–2856 (1991).
101. Tominaga, J., Kikukawa, T., Takahashi, M. & Phillips, R. T. Structure of the optical phase change memory alloy, Ag–V–In–Sb–Te, determined by optical spectroscopy and electron diffraction. *J. Appl. Phys.* **82**, 3214–3218 (1997).
102. Hudgens, S. & Johnson, B. Overview of Phase-Change Chalcogenide Nonvolatile Memory Technology. *MRS Bull.* **29**, 829–832 (2004).
103. Li, Y. *et al.* Ultrafast Synaptic Events in a Chalcogenide Memristor. *Sci. Rep.* **3**, (2013).
104. Feng, X., Liao, A. D., Estrada, D. & Pop, E. Low-power Switching of Phase-change Materials with Carbon Nanotube Electrodes. *Science* **331**, (2011).
105. Yu, D., Brittan, S., Lee, J. S., Falk, A. L. & Park, H. Minimum Voltage for Threshold Switching in Nanoscale Phase-Change Memory. *Nano Lett.* **8**, 3429–3433 (2008).
106. Xiong, F. *et al.* Self-Aligned Nanotube-Nanowire Phase Change Memory. *Nano Lett.* **13**, 464–469 (2013).
107. Der Molen, S. J. van & Liljeroth, P. Charge transport through molecular switches. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 133001 (2010).
108. Berzina, T. *et al.* Electrochemical Control of the Conductivity in an Organic Memristor: A Time-Resolved X-ray Fluorescence Study of Ionic Drift as a Function of the Applied Voltage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 2115–2118 (2009).
109. Berzina, T. *et al.* Role of the solid electrolyte composition on the performance of a polymeric memristor. *Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl.* **30**, 407–411 (2010).
110. Valov, I., Waser, R., Jameson, J. R. & Kozicki, M. N. Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology* **22**, 254003 (2011).
111. Ma, L., Pyo, S., Ouyang, J., Xu, Q. & Yang, Y. Nonvolatile electrical bistability of organic/metal-nanocluster/organic system. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1419–1421 (2003).
112. Bozano, L. D., Kean, B. W., Deline, V. R., Salem, J. R. & Scott, J. C. Mechanism for bistability in organic memory elements. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 607–609 (2004).
113. Ling, Q.-D. *et al.* Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 917–978 (2008).
114. Agapito, L. A., Alkis, S., Krause, J. L. & Cheng, H.-P. Atomistic Origins of Molecular Memristors. *J. Phys. Chem. C* **113**, 20713–20718 (2009).
115. Verbakel, F., Meskers, S. C. J. & Janssen, R. A. J. Electronic Memory Effects in a Sexithiophene–Poly(ethylene oxide) Block Copolymer Doped with NaCl. Combined Diode and Resistive Switching Behavior. *Chem. Mater.* **18**, 2707–2712 (2006).
116. Shin, M., Lee, S., Park, K. W. & Lee, E.-H. Secondary Coulomb blockade gap in a four-island tunnel-junction array. *Phys. Rev. B* **59**, 3160–3167 (1999).
117. Tang, W. *et al.* Memory effect and negative differential resistance by electrode-induced two-dimensional single-electron tunneling in molecular and organic electronic devices. *Adv. Mater.* **17**, 2307–+ (2005).
118. Gregor, L. V. Electrical conductivity of polydivinylbenzene films. *Thin Solid Films* **2**, 235–246 (1968).
119. Pender, L. F. & Fleming, R. J. Memory Switching In Glow-Discharge Polymerized Thin-Films. *J. Appl. Phys.* **46**, 3426–3431 (1975).
120. Sadaoka, Y. & Sakai, Y. Switching in poly(N-vinylcarbazole) thin films. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **72**, 1911–1915 (1976).
121. Kaplan, T. & Adler, D. Electrothermal switching in amorphous semiconductors. *J. Non-Cryst. Solids* **8–10**, 538–543 (1972).
122. Winslow, F. H. & Matreyek, W. Pyrolysis of crosslinked styrene polymers. *J. Polym. Sci.* **22**, 315–324 (1956).
123. Li, Y., Sinitskii, A. & Tour, J. M. Electronic two-terminal bistable graphitic memories. *Nat. Mater.* **7**, 966–971 (2008).
124. Cölle, M., Büchel, M. & de Leeuw, D. M. Switching and filamentary conduction in non-volatile organic memories. *Org. Electron.* **7**, 305–312 (2006).
125. Joo, W.-J. *et al.* Metal Filament Growth in Electrically Conductive Polymers for Nonvolatile Memory Application. *J. Phys. Chem. B* **110**, 23812–23816 (2006).
126. Standley, B. *et al.* Graphene-Based Atomic-Scale Switches. *Nano Lett.* **8**, 3345–3349 (2008).

IV. Le circuit mixte du projet MOOREA

127. Naitoh, Y. *et al.* Non-volatile Resistance Switching using Single-Wall Carbon Nanotube Encapsulating Fullerene Molecules. *Appl. Phys. Express* **2**, 035008 (2009).
128. Chai *et al.* Nanoscale bipolar and complementary resistive switching memory based on amorphous carbon. *Electron Devices IEEE Trans. On* **58**, 3933–3939 (2011).
129. Sinitskii, A. & Tour, J. M. Lithographic Graphitic Memories. *ACS Nano* **3**, 2760–2766 (2009).
130. Torrance, J. B. The difference between metallic and insulating salts of tetracyanoquinodimethone (TCNQ): how to design an organic metal. *Acc. Chem. Res.* **12**, 79–86 (1979).
131. Dei, A., Gatteschi, D., Sangregorio, C. & Sorace, L. Quinonoid Metal Complexes: Toward Molecular Switches. *Acc. Chem. Res.* **37**, 827–835 (2004).
132. Potember, R. S., Poehler, T. O. & Cowan, D. O. Electrical switching and memory phenomena in Cu-TCNQ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **34**, 405–407 (1979).
133. Feldheim, D. L. & Keating, C. D. Self-assembly of single electron transistors and related devices. *Chem. Soc. Rev.* **27**, 1–12 (1998).
134. Chen, J., Reed, M. A., Rawlett, A. M. & Tour, J. M. Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device. *Science* **286**, 1550–1552 (1999).
135. Gittins, D. I., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Nichols, R. J. A nanometre-scale electronic switch consisting of a metal cluster and redox-addressable groups. *Nature* **408**, 67–69 (2000).
136. Sortino, S., Petralia, S., Conoci, S. & Di Bella, S. Novel Self-Assembled Monolayers of Dipolar Ruthenium(III/II) Pentaammine(4,4'-bipyridinium) Complexes on Ultrathin Platinum Films as Redox Molecular Switches. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1122–1123 (2003).
137. He, H. X. *et al.* Discrete conductance switching in conducting polymer wires. *Phys. Rev. B* **68**, 045302 (2003).
138. Wassel, R. A., Credo, G. M., Fuierer, R. R., Feldheim, D. L. & Gorman, C. B. Attenuating Negative Differential Resistance in an Electroactive Self-Assembled Monolayer-Based Junction. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 295–300 (2004).
139. Cai, L. *et al.* Reversible Bistable Switching in Nanoscale Thiol-Substituted Oligoaniline Molecular Junctions. *Nano Lett.* **5**, 2365–2372 (2005).
140. Xiao, X., Nagahara, L. A., Rawlett, A. M. & Tao, N. Electrochemical Gate-Controlled Conductance of Single Oligo(phenylene ethynylene)s. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9235–9240 (2005).
141. He, J. & Lindsay, S. M. On the Mechanism of Negative Differential Resistance in Ferrocenylundecanethiol Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11932–11933 (2005).
142. He, J., Fu, Q., Lindsay, S., Ciszek, J. W. & Tour, J. M. Electrochemical Origin of Voltage-Controlled Molecular Conductance Switching. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14828–14835 (2006).
143. Solak, A. O., Ranganathan, S., Itoh, T. & McCreery, R. L. A Mechanism for Conductance Switching in Carbon-Based Molecular Electronic Junctions. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, E43–E46 (2002).
144. Bandyopadhyay, A. & Pal, A. J. Large conductance switching and memory effects in organic molecules for data-storage applications. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1215–1217 (2003).
145. Ling, Q. *et al.* Non-Volatile Polymer Memory Device Based on a Novel Copolymer of N-Vinylcarbazole and Eu-Complexed Vinylbenzoate. *Adv. Mater.* **17**, 455–459 (2005).
146. Liu, S.-J. *et al.* Conjugated polymers with cationic iridium(III) complexes in the side-chain for flash memory devices utilizing switchable through-space charge transfer. *J. Mater. Chem.* **22**, 22964–22970 (2012).
147. Klein, J.-O. & Belhaire, E. Teaching Method for a Neuronal Nano-Block. (2010). at <[http://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2010133925&recNum=204&docAn=IB2009053528&queryString=\(ET/nano\)%2520&maxRec=1242](http://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2010133925&recNum=204&docAn=IB2009053528&queryString=(ET/nano)%2520&maxRec=1242)>
148. Chabi, D. & Klein, J. O. Hight fault tolerance in neural crossbar. *2010 5th Int. Conf. Des. Technol. Integr. Syst. Nanoscale Era DTIS 2010* (1). doi:10.1109/dtis.2010.5487552
149. Liao, S.-Y. *et al.* Design and Modeling of a Neuro-Inspired Learning Circuit Using Nanotube-Based Memory Devices. *IEEE Trans. Circuits Syst. Regul. Pap.* **58**, 2172–2181 (2011).
150. Gacem, K. *et al.* Neuromorphic function learning with carbon nanotube based synapses. *Nanotechnology* **24**, 384013 (2013).
151. Chabi, D. Architectures de circuits nanoélectroniques neuro-inspirée. Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud (2012). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00679300>>
152. Zhao, W., Querlioz, D., Klein, J.-O., Chabi, D. & Chappert, C. Nanodevice-based novel computing paradigms and the neuromorphic approach. in *2012 IEEE Int. Symp. Circuits Syst. ISCAS 2509–2512* (2012). doi:10.1109/ISCAS.2012.6271812
153. Widrow, B. *et al.* Adaptive switching circuits. (1960).

Chapitre 2 : Une proposition de memristor organique

Les complexes métalliques à base de ligands pyridines et de métaux de transition (Fe, Ru, ...) sont connus pour donner lieu à des effets mémoires.¹⁻⁶ Le LICSEN a une grande expérience, d'une part, de la synthèse de ce type de molécules présentant une ou plusieurs fonctions diazonium et permettant le greffage électrochimique de celles-ci sur des surfaces conductrices, et, d'autre part, de l'étude des propriétés électrochimiques des films organiques résultant du greffage de ces espèces. Nous avons donc choisi d'étudier les propriétés électriques de jonctions de type métal/organique/métal intégrant ce type de matériaux. Ce chapitre rappelle tout d'abord les principaux résultats concernant les mémoires spécifiquement basées sur l'utilisation de complexes métalliques proches de ceux étudiés dans cette thèse. Nous présentons ensuite la synthèse et le greffage des matériaux organiques utilisés ainsi que les méthodes de fabrication de nos memristors. L'une des géométries de dispositifs proposée inclut des nanotubes de carbone utilisés comme électrode(s). Ce chapitre présente donc également ce matériau succinctement, en se limitant aux propriétés d'intérêt pour ce travail.

I. Mémoires à base de complexes métalliques : état de l'art

Les études réalisées sur l'utilisation de complexes métalliques redox comme élément actif dans des mémoires résistives organiques peuvent être séparées en deux grandes familles :

- les dispositifs dont la couche active est une monocouche moléculaire auto-assemblée (SAM, Self Assembled Monolayer) ou une molécule unique.
- les dispositifs dont la couche active est un film mince organique de plusieurs dizaines de nanomètres.

a) Dispositif à base de SAMs ou de molécules uniques

Les complexes organo-métalliques ont des propriétés optiques qui peuvent être modifiées par oxydation/réduction des ligands et/ou du cœur métallique. Par exemple, en 2003, le groupe de Di Bella de l'université de Catania¹ montre qu'une SAM de complexes de Ruthénium voit ses propriétés optiques fortement modifiées de façon stable mais réversible lors de l'oxydation chimique réversible du centre métallique ($\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$). Ce changement de degré d'oxydation entraîne la disparition presque complète ou la restauration de la bande de transfert de charge entre les ligands et le métal (MLCT, *metal-to-ligand charge-transfer*). Un schéma de ce transfert est représenté Figure 2-1.

I. Mémoires à base de complexes métalliques : état de l'art

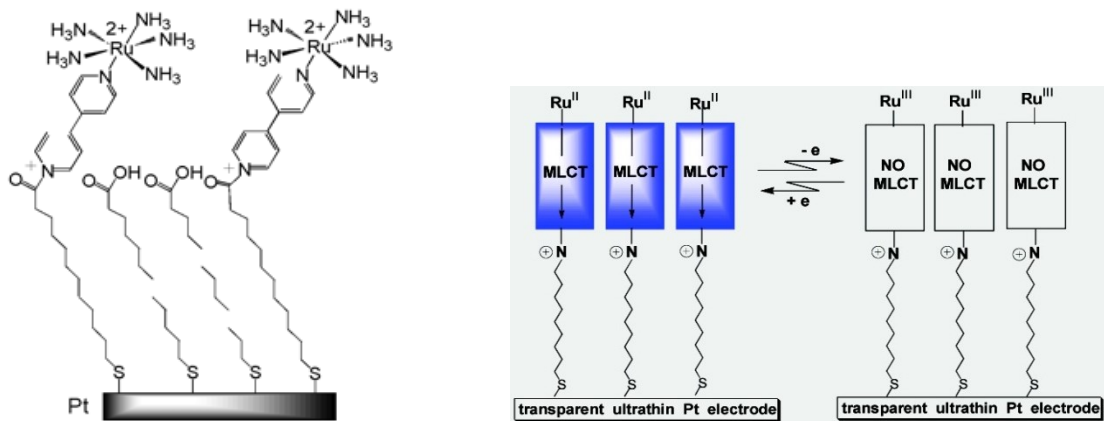


Figure 2-1 : A gauche, schéma d'une SAM de complexes de ruthénium (III/II) pentaammine(4,4'-bipyridinium). A droite, schéma illustrant le changement de propriétés d'une SAM de complexes de Ru en fonction du changement du degré d'oxydation des molécules. Figure issue de ¹.

En 2009, K. Seo et al. (ETRI, Corée) réalisent des mesures électriques (grâce à la pointe d'un STM) sur des molécules individuelles de type terpyridines de ruthénium insérées dans des SAMs d'alcane-thiols sur or. Ces mesures montrent des commutations de conductivité attribuées au changement d'état redox de la molécule via le stockage d'un électron dans le niveau LUMO lié à la réduction d'un ligand terpyridine.²

Cependant, la première démonstration d'un dispositif connecté électriquement et fonctionnant de manière robuste comme une mémoire a lieu en 2009. C'est le groupe de Lee de l'université Sungkyunkwana qui rapporte une mémoire fabriquée avec une molécule redox organométallique résistant à plus de 300 cycles de lecture/écriture/lecture/effacement (R/W/R/E) (Figure 2-2a).³ Ce travail a été réalisé grâce à une monocouche de complexes de ruthénium sur or contactée avec une couche de PEDOT:PSS qui permet d'évaporer une électrode d'or supérieure pour la prise de contact (Figure 2-2b).

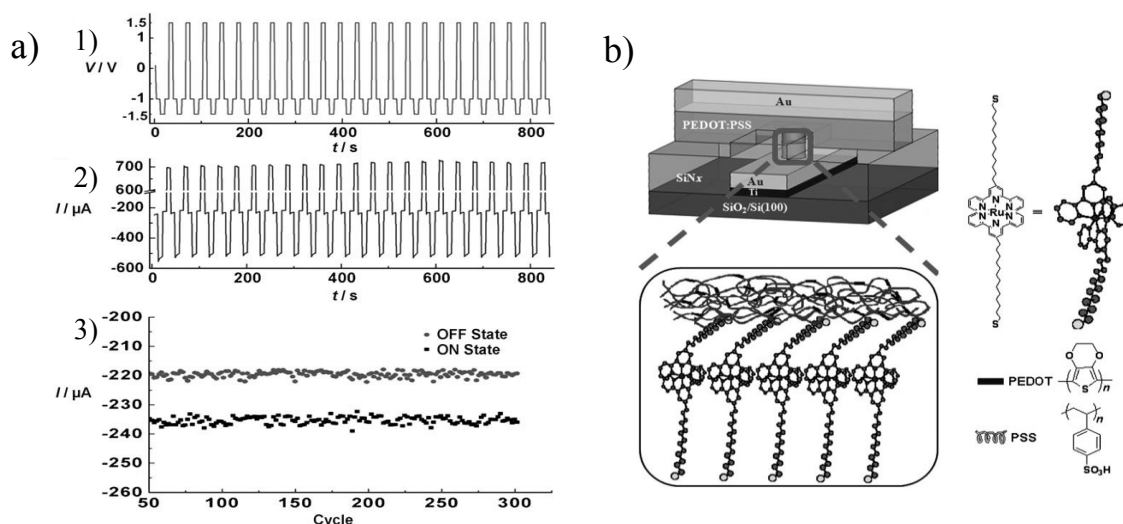


Figure 2-2 : a) 1,2) Evolution de la tension et du courant pour des cycles R/W/R/E. Les tensions d'écriture, de lecture et d'effacement sont respectivement -1,5 V, -1 V et 1,5V. 3) Courant dans les états ON et OFF en fonction du nombre de cycles. b) Représentation schématique d'un dispositif fabriqué avec la couche de PEDOT:PSS déposée sur la SAM de complexes de ruthénium. Figures issues de ³.

Cependant, ce dispositif possède deux inconvénients majeurs : le rapport I_{ON}/I_{OFF} est très faible ($\approx 1,1$) et le temps de rétention de l'état ON est seulement de l'ordre d'une centaine de secondes. En 2012, ce même groupe réussit à allonger considérablement le temps de rétention

ainsi qu'à augmenter le rapport I_{ON}/I_{OFF} jusqu'à ~ 5 en utilisant un complexe de type $[M(\text{bisterpyridine-R-SH})_2]$ avec M un ion métallique de cobalt, de ruthénium ou encore de Fer.⁴ La couche active est connectée par une couche d'oxyde de graphène réduit (r-GO), elle-même connectée par une électrode en or. Les caractéristiques obtenues restent tout de même bien trop limitées pour des applications dans les mémoires. Par ailleurs, s'il est clair que le mécanisme de commutation est lié aux effets redox ("*The conductance switching behavior of these molecules is a consequence of molecular resonant tunneling due to the energetic alignment of the molecular state with the Fermi level of the metal at a specific voltage. The current hysteresis loop also resulted from the switching between two states, with electron charge involving the electrochemical reaction of the redox-active molecules*"), les détails restent largement incompris ("*The precise mechanism for the current hysteresis observed as a function of conductance switching in redox-active monolayer junctions has not yet been elucidated*").⁴

Même si les complexes redox organométalliques peuvent être envisagés comme matériaux memristifs, les caractéristiques obtenues dans le cas des SAMs restent bien trop limitées pour des applications à grande échelle. Une voie envisagée pour améliorer les performances des dispositifs est d'augmenter l'épaisseur des couches actives.

b) Dispositifs à base de films de complexes métalliques

Comme indiqué au chapitre 1, de nombreuses réalisations de mémoires organiques basées sur des films organiques d'une centaine de nanomètres d'épaisseur ont été rapportées dans la littérature depuis le début des années 2000. Concernant les films à base de complexes organométalliques, les premiers à démontrer un temps de rétention assez long avec un rapport I_{ON}/I_{OFF} grand sont Pradhan et Das (IACS de Jadavpur) en 2008.⁵ Pour cela, environ 80 nm de complexe de Ru (Bis(2,2'-bipyridyl) (triazolopyridyl)ruthénium(II)) sont déposés par évaporation sur une lame d'ITO (oxyde d'indium-étain) et connectés par une couche d'aluminium. Le rapport I_{ON}/I_{OFF} obtenu dépasse 10^3 et il n'y a qu'une très faible diminution du courant dans l'état ON au bout de 5000 secondes (Figure 2-3a). Comme dans le cas des SAMs, le mécanisme responsable de cet effet est attribué à un changement de l'état redox du complexe de Ru. Cependant, le faible nombre de cycles de lecture-écriture-effacement testés (moins de 100 cycles) ainsi que la longueur des impulsions nécessaires à l'écriture et à l'effacement (15 secondes) rendent cette mémoire impossible à utiliser dans des applications industrielles. En 2012, le groupe de Goswami (également de l'IACS de Jadavpur) améliore cette endurance en présentant 100 cycles de R/W/R/E avec un film de complexes de Rhodium de 100 nm d'épaisseur.⁶ Les données sont présentées Figure 2-3b.

I. Mémoires à base de complexes métalliques : état de l'art

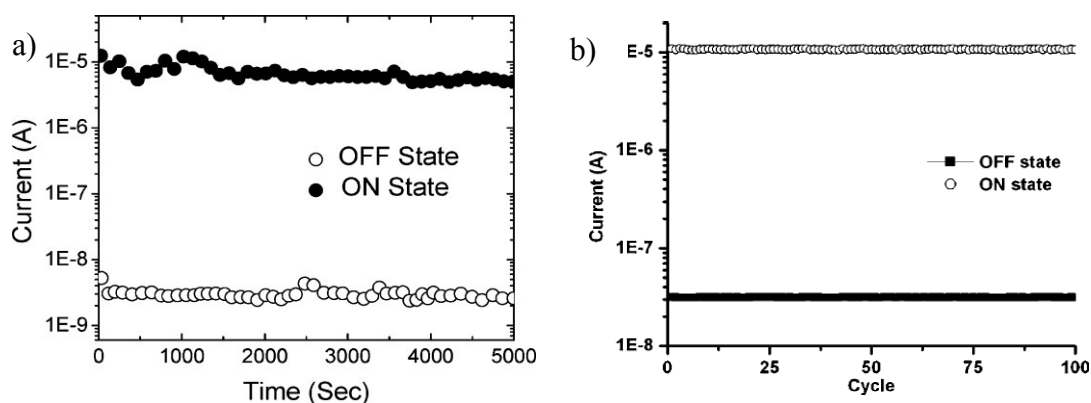


Figure 2-3: a) Temps de rétention des états OFF et ON mesurés à 0,8 V. Les courants sont donnés en valeur absolue. Données issue de ⁵. b) Evolution du courant dans l'état ON et dans l'état OFF en fonction du nombre de cycles de R/W/R/E. Figure issue de ⁶.

Notons que de nouveau, le mécanisme donnant lieu à la commutation de conductivité n'est pas élucidé. Leur article indique ainsi : *"The mechanism of the switching process remains unresolved as yet. However, it may be proposed that the switching-ON process is due to the shifting of electrode Fermi levels with the applied potential and their alignment with the donor and acceptor orbitals of the materials resulting in a high-conducting state"*.⁶

Même si actuellement, aucune solution n'a été trouvée pour obtenir de telles mémoires réunissant tous les critères nécessaires à l'utilisation pour des applications à grande échelle, ces recherches montrent l'intérêt des complexes organométalliques redox dans ce contexte. La voie utilisant des SAMs permet d'étudier des systèmes bien définis et pour lesquels les molécules sont liées aux électrodes inférieures. Toutefois les performances restent faibles. La voie utilisant des films épais (~ 100 nm) semble plus performante, notamment en termes de rapport I_{ON}/I_{OFF} . **Notre stratégie vise donc à combiner les avantages de ces deux voies en utilisant des films minces et robustes de complexes organométalliques (notamment de type tris(bipyridine) de fer) électro-greffés via des fonctions diazonium.**

II. Mémoires à base de films électrogreffés de Fe^{2+} tris(bipyridine)

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode générale de synthèse de complexes métalliques de type tris(bipyridine) portant une ou plusieurs fonctions diazonium ainsi que la méthode de fabrication des films par électro-greffage. Nous analysons ensuite la structure et les propriétés du film ainsi formé.

a) Synthèse de la molécule active

Les molécules envisagées pour fabriquer la couche active de notre dispositif sont des complexes métalliques de type tris(bipyridine) avec un cœur métallique de fer ou de ruthénium. Ce choix s'est fait principalement par rapport aux propriétés redox de ces molécules que nous discuterons plus bas sur la base des caractéristiques électrochimiques. La synthèse de ces molécules a été réalisée par des collègues du laboratoire et se déroule en six étapes présentées sur la Figure 2-4.⁷

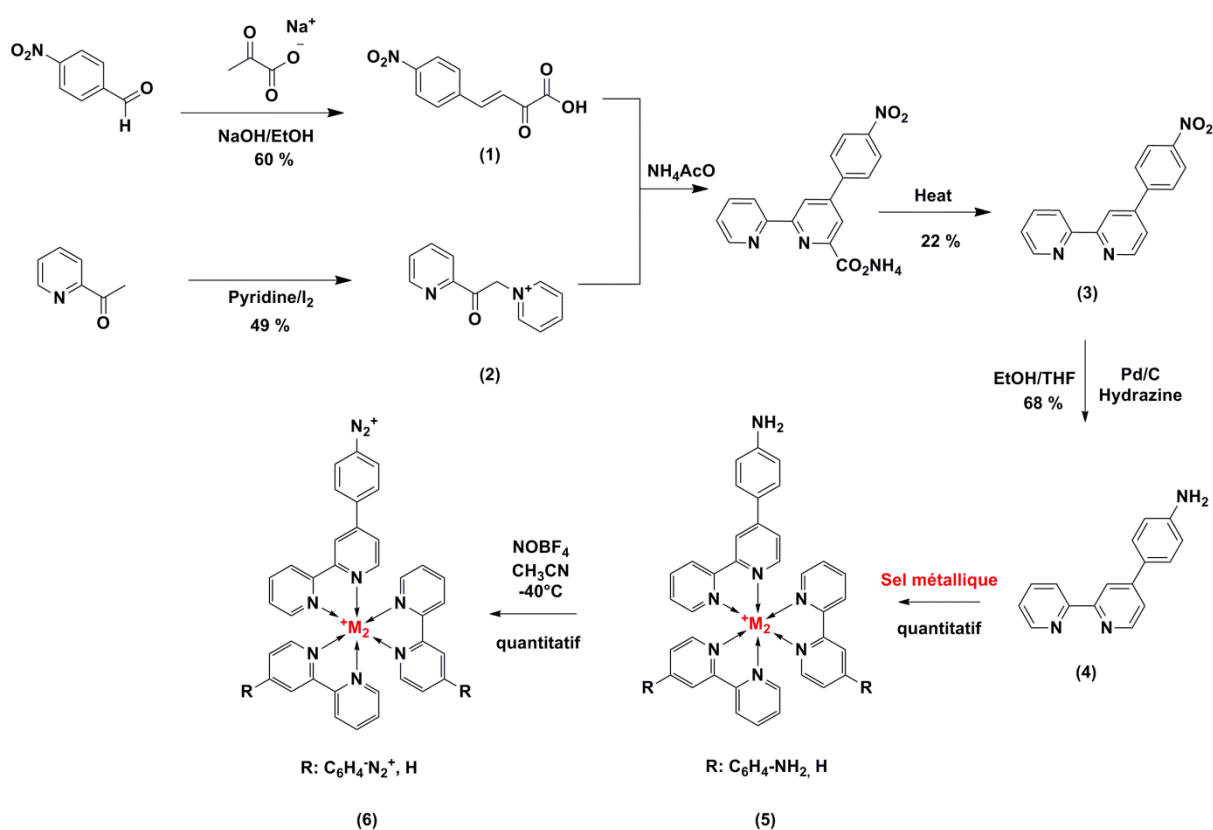


Figure 2-4 : Schéma de synthèse d'une molécule de TBPM où M désigne un ion métallique (Fe, Ru). Les pourcentages correspondent aux rendements des réactions.

Les quatre premières étapes consistent à synthétiser les ligands bipyridine portant une fonction amine susceptible d'être ultérieurement transformée en diazonium. L'étape (5) consiste à lier les ligands avec le cœur de fer. Enfin, l'étape (6) permet de transformer la fonction amine (NH_2) sur les ligands en une fonction diazonium (N_2^+), qui nous permettra par la suite d'électro-greffer ces molécules sur des surfaces conductrices. Ainsi, une large gamme

II. Mémoires à base de films électrogreffés de Fe²⁺+tris(bipyridine)

de complexes d'intérêt peut être obtenue. D'une part, le cœur métallique peut être modifié, l'ion central peut ainsi être du fer, du ruthénium ou encore d'autres métaux tel que l'osmium ou le cobalt. D'autre part, en fonction du centre métallique, le nombre de fonctions diazonium peut être modulé de une à trois fonctions.

Les rendements pour les étapes clés sont donnés dans la figure. Le rendement total de la réaction est de 7%. Le protocole complet de la synthèse du complexe de fer (TBPF_e) se trouve en annexe 1.

b) Méthode de fabrication et propriétés des films

Afin de combiner les avantages des effets mémoires des couches actives constituées par des SAMs à ceux contenant des couches actives épaisses (80 - 100 nm), nous avons choisi d'utiliser ces molécules en couches minces déposées par électrogreffage. La Figure 2-5a présente une molécule de tris(bipyridine) de fer (TBPF_e) portant trois groupements diazonium (N₂⁺). Ces groupements jouent un rôle capital pour cette méthode de dépôt car une fois réduits, ils permettent le greffage du complexe sur des électrodes métalliques par la création d'une liaison covalente avec l'électrode. La molécule n'étant pas isolante, il est possible de déposer une épaisseur arbitrairement grande (plusieurs dizaines de nanomètres) de composé de manière contrôlée. En effet, pour obtenir le greffage, il faut que le sel de diazonium se trouve à l'interface entre la zone à greffer et l'électrolyte support (milieu liquide conducteur contenant la molécule à greffer). Si le film devient isolant au cours du greffage, il ne sera pas possible d'amener des électrons depuis l'électrode vers l'interface molécules greffées/électrolyte support empêchant la poursuite du greffage au-delà de quelques nanomètres. En revanche, si le composé greffé présente un système redox permettant d'acheminer des électrons à l'interface, il sera possible de générer un film de plusieurs dizaines de nanomètres. Les propriétés redox des complexes métalliques permettent de se placer dans ce deuxième cas de figure.

En pratique, l'électro-greffage se passe de la manière suivante : une solution de TBPF_e (10⁻³ M) et de tetrabutylamonium hexafluorophosphate (TBAPF₆⁻, 10⁻¹ M) dans l'acétonitrile utilisée comme électrolyte support est préparée en boîte à gants. Le protocole de préparation de la solution est présenté en annexe 2. Cette solution est ensuite déposée dans une cellule en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Cette cellule contient la contre-électrode en platine. L'électrode de référence (AgNO₃ (10⁻³ M) dans CH₃CN et TBAPF₆⁻ (10⁻¹ M)) est plongée dans la solution. Enfin, une ou plusieurs pointes, selon les besoins, connectées à l'électrode de travail viennent en contact avec les électrodes à greffer. C'est un potentiostat de marque Biologic qui sert à la fois de source et de contrôleur de tension/courant. La différence de potentiel est appliquée entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Un schéma de principe de l'électro-greffage est présenté Figure 2-5b.

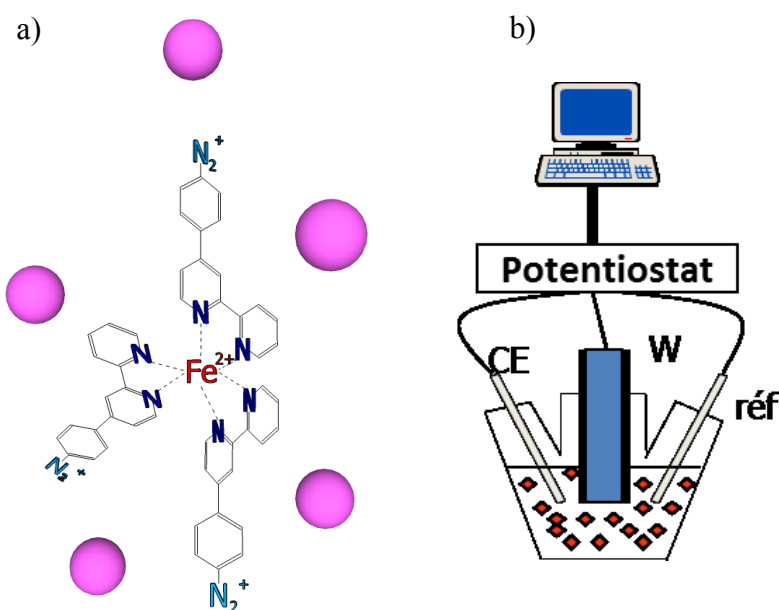


Figure 2-5: a) Schéma d'une molécule de tris(bipyridine) de fer portant trois fonctions diazonium (en bleu). Les sphères roses sont les contre-ions (hexafluorophosphate, PF₆⁻) la rendant globalement neutre. b) Schéma de principe de l'électro-greffage d'un échantillon (en bleu) formant l'électrode de travail (appelée W). L'électrode de référence (appelée réf) et la contre-électrode en platine (CE) et l'échantillon à greffer sont plongés dans la solution contenant le complexe de fer (losange rouge).

Lors de la fabrication nous utilisons principalement deux méthodes de dépôt. La première est la voltammétrie cyclique (CV). Celle-ci consiste à imposer une rampe de tension triangulaire pendant un nombre de cycles donné. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir bien contrôler la quantité de complexes greffés pour de grandes épaisseurs et d'être particulièrement reproductible. La seconde méthode utilisée est la chrono-potentiométrie (CP). Elle consiste à imposer un courant constant entre l'électrode de travail et la contre-électrode pendant un temps donné.

L'électroréduction de la TBPFe par CV sur une électrode d'ITO macroscopique ($S = 2 \text{ cm}^2$) est présentée Figure 2-6. Au premier cycle, un pic de réduction est observé à $-0,3 \text{ V}$ vs Ag/AgNO₃ correspondant à la réduction des groupements diazonium. Le balayage à potentiel négatif montre la présence de deux pics réversibles (flèches noires et rouges) à $-1,60 \text{ V}$ et $-1,86 \text{ V}$ vs Ag/AgNO₃ ainsi qu'un pic irréversible à $-1,3 \text{ V}$ vs Ag/AgNO₃ (flèche bleu). Pour les potentiels positifs, le voltamogramme montre la formation d'un pic irréversible à $0,73 \text{ V}$ vs Ag/AgNO₃ et la présence d'un système réversible à $0,76 \text{ V}$ vs Ag/AgNO₃. Lorsque le nombre de cycles augmente, ces différents signaux grandissent, ce qui est caractéristique d'un film organique qui croît sur l'électrode.

II. Mémoires à base de films électrogressés de Fe²⁺+tris(bipyridine)

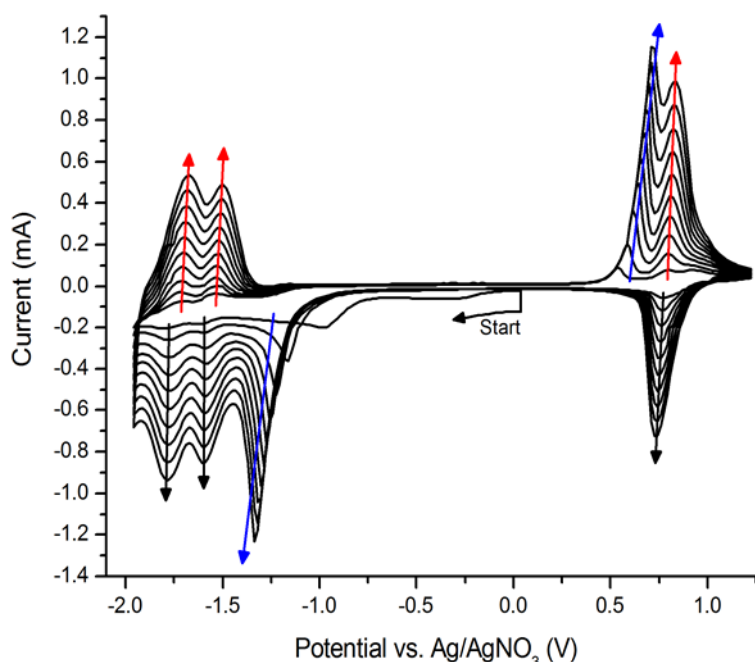


Figure 2-6 : Electroréduction de la TBPFe (10^{-3} M) dans CH_3CN , TBAPF_6 (10^{-1} M) comme électrolyte support sur électrode d'ITO ($S = 2 \text{ cm}^2$), vitesse de balayage (v_b) = $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et Ag/AgNO_3 comme électrode de référence.

La Figure 2-7 présente la caractérisation du film de TBPFe ainsi greffé. Elle est réalisée dans une solution électrolytique (acétonitrile + TBAPF_6 (10^{-1} M)) ne contenant pas de sels de diazonium. De manière similaire aux courbes de dépôts, les différents pics apparaissent sur le voltamogramme. Un premier système réversible (violet) autour de $0,76 \text{ V}$ vs Ag/AgNO_3 est attribué à l'oxydation réversible du centre métallique de Fer,^{8,9} les deux systèmes réversibles à $-1,6 \text{ V}$ vs Ag/AgNO_3 et $-1,86 \text{ V}$ vs Ag/AgNO_3 (rouge) correspondent à la réduction des ligands bipyridine.^{8,9} Enfin, nous remarquons deux pics irréversibles à $-1,25 \text{ V}$ vs Ag/AgNO_3 et à $0,73 \text{ V}$ vs Ag/AgNO_3 (en bleu).

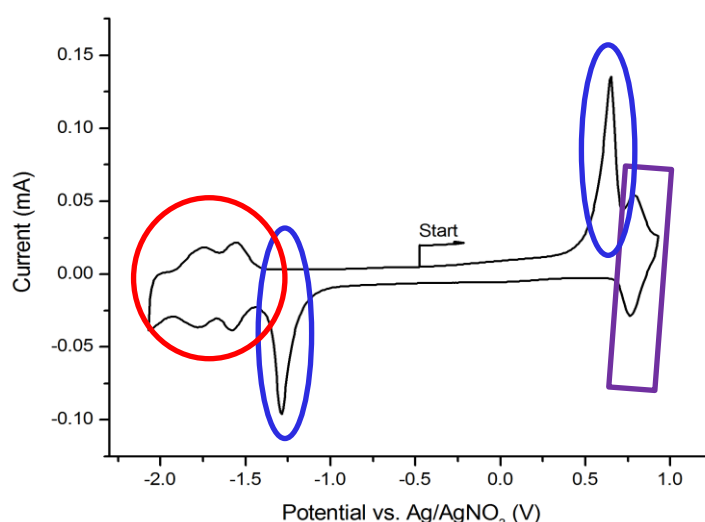


Figure 2-7 : Electroactivité du film formé par réduction électrochimique de TBPFe sur une électrode d'ITO. (CH_3CN et TBAPF_6 (10^{-1} M) comme électrolyte support, vitesse de balayage = $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $S_{\text{elec}} = 0,1 \text{ cm}^2$).

Afin d'identifier la provenance de ces deux pics irréversibles, une étude par balayage des potentiels positifs a été réalisée dans un premier temps suivie de l'étude sur des potentiels négatifs. Les résultats sont présentés Figure 2-8. Comme dans la figure précédente, le système réversible du Fer à $0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgNO_3 est présent. Par contre, seul le premier cycle de

mesure donne lieu à un pic d'oxydation irréversible à 0,7 V vs Ag/AgNO₃. De même en réduction, les systèmes réversibles correspondant aux ligands sont toujours présents mais seul le premier cycle de mesure donne lieu à un pic de réduction irréversible à -1,3 V vs Ag/AgNO₃.

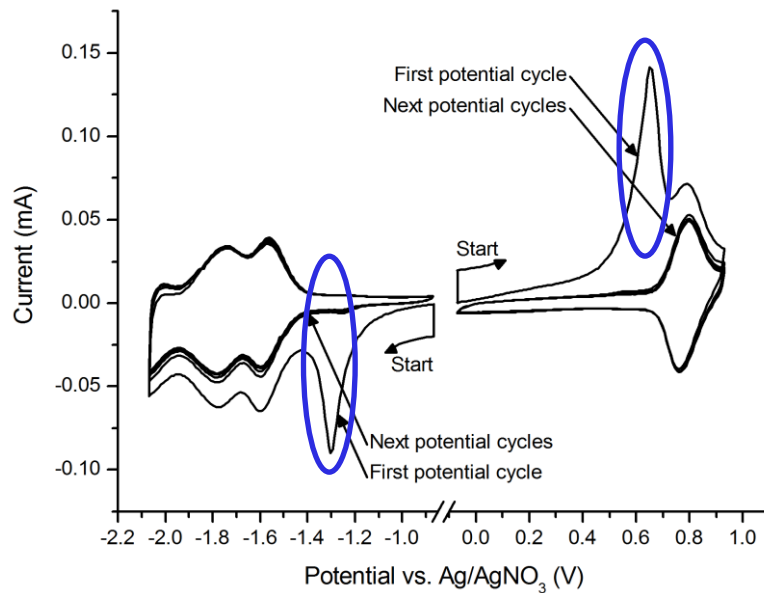


Figure 2-8 : Electroactivité du film formé par réduction électrochimique de TBPFe sur une électrode d'ITO. (CH₃CN et TBAPF₆ (10⁻¹ M) comme électrolyte support, vitesse de balayage = 0,1 V.s⁻¹, S_{élec} = 0,1 cm²).

Ceci démontre que les deux signaux entourés en bleu sont liés, bien que l'écart en potentiel de ceux-ci soit grand (~ 2 V ce qui est largement supérieur à la limite pour un signal réversible en électrochimie qui est d'environ 60 mV).

L'influence du nombre de fonctions diazonium sur l'intensité du pic irréversible a été étudiée via la synthèse de complexes métalliques à base de ruthénium comportant un (Ru1), deux (Ru2) et trois (Ru3) groupements diazonium. Le greffage électrochimique des trois complexes dans des conditions potentiodynamiques (CV, 10 cycles) entraîne leur dépôt sur des électrodes de carbone vitreux. Le comportement électrochimique de ces films de polymères de ruthénium similaire à celui d'un film de polymère de complexe de fer a ensuite été analysé par voltammétrie cyclique dans un milieu ne comportant pas de monomères. Le voltammogramme obtenu (Figure 2-9) montre clairement que l'intensité du pic à 0.9V vs Ag/AgNO₃ est proportionnel au nombre de fonctions diazonium initial.

Il a été démontré que l'électrogreffage des sels de diazonium conduisait à la formation de liaisons carbone-carbone mais aussi à la formation de ponts azo dans les films.⁷ Aussi, il est concevable que l'augmentation du nombre de fonctions diazonium sur le monomère induise une augmentation du nombre de fonctions azo dans le film.

II. Mémoires à base de films électrogressés de Fe₂+tris(bipyridine)

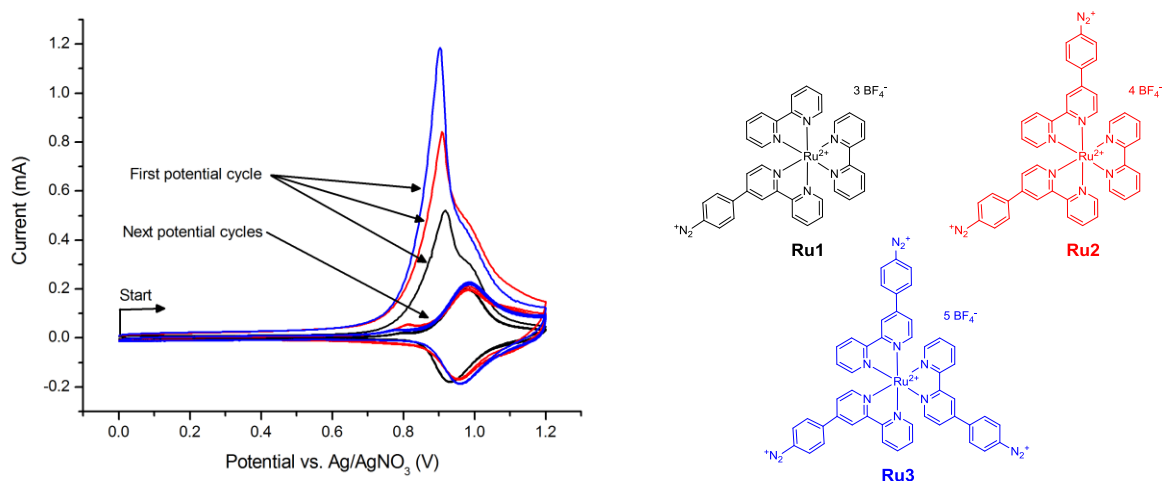


Figure 2-9 : Electroactivité d'électrodes modifiées par des complexes de ruthenium comportant différentes fonctions diazoniums (Ru1 : 1 fonction, Ru2 : 2 fonctions et Ru3 : 3 fonctions). (CH₃CN et TBAPF₆ (10⁻¹ M) comme électrolyte support, vitesse de balayage = 0,1 V.s⁻¹, S_{élec carbon} = 0,1 cm²). Les courbes ont été normalisées par rapport au courant lors du pic d'oxydation du fer.

Afin de déterminer la structure du film de complexes métalliques de fer, des études XPS et Raman du film greffé ont été réalisées. L'étude XPS du film ainsi formé (Figure 2-10a en haut) montre la présence de Fe, C, N, P et de F, ce qui est en accord avec la structure chimique du complexe métallique et la présence de contre ions PF₆⁻. L'analyse du niveau de cœur 2p du fer, présente deux contributions à 721.5 eV et à 208.8 eV (ratio 2:1) correspondant respectivement aux niveaux d'énergie 2p_{1/2} et 2p_{3/2} du Fer (II) du complexe. Le signal du niveau 1s de l'azote, présente quant à lui trois contributions avec un ratio 8 (400.1 eV) : 1 (401.7 eV) : 1 (398.9 eV) par rapport au fer. La contribution prédominante à 400.1 eV peut être attribuée aux atomes d'azote qui complexent le cœur de fer et aux azotes contenus dans les ponts azo formés après électropolymérisation du complexe. Avec un ratio de 1:8 entre les signaux 2p du fer et 1s de l'azote (400.1 eV), nous estimons qu'il y a en moyenne deux ponts azo pour un complexe de fer. Les deux autres contributions à 401.7 et 398.9 eV peuvent être attribuées à l'azote provenant du tetrabutyl ammonium hexafluorophosphate (électrolyte support utilisé lors de l'électrodéposition du film) et à celui provenant des bipyridines libres. L'étude Raman est présentée Figure 2-10b. Le spectre en rouge correspond à la mesure sur les molécules de TBPF₆ sans diazo et le spectre en noir correspond à la mesure sur le film de TBPF₆ greffé. Nous remarquons la présence d'un pic supplémentaire sur le spectre noir correspondant à une double liaison N=N.¹⁰ Ces deux analyses prouvent donc la présence de ponts azo dans les films greffés.

La Figure 2-10c propose une représentation schématique de la structure du film formé.

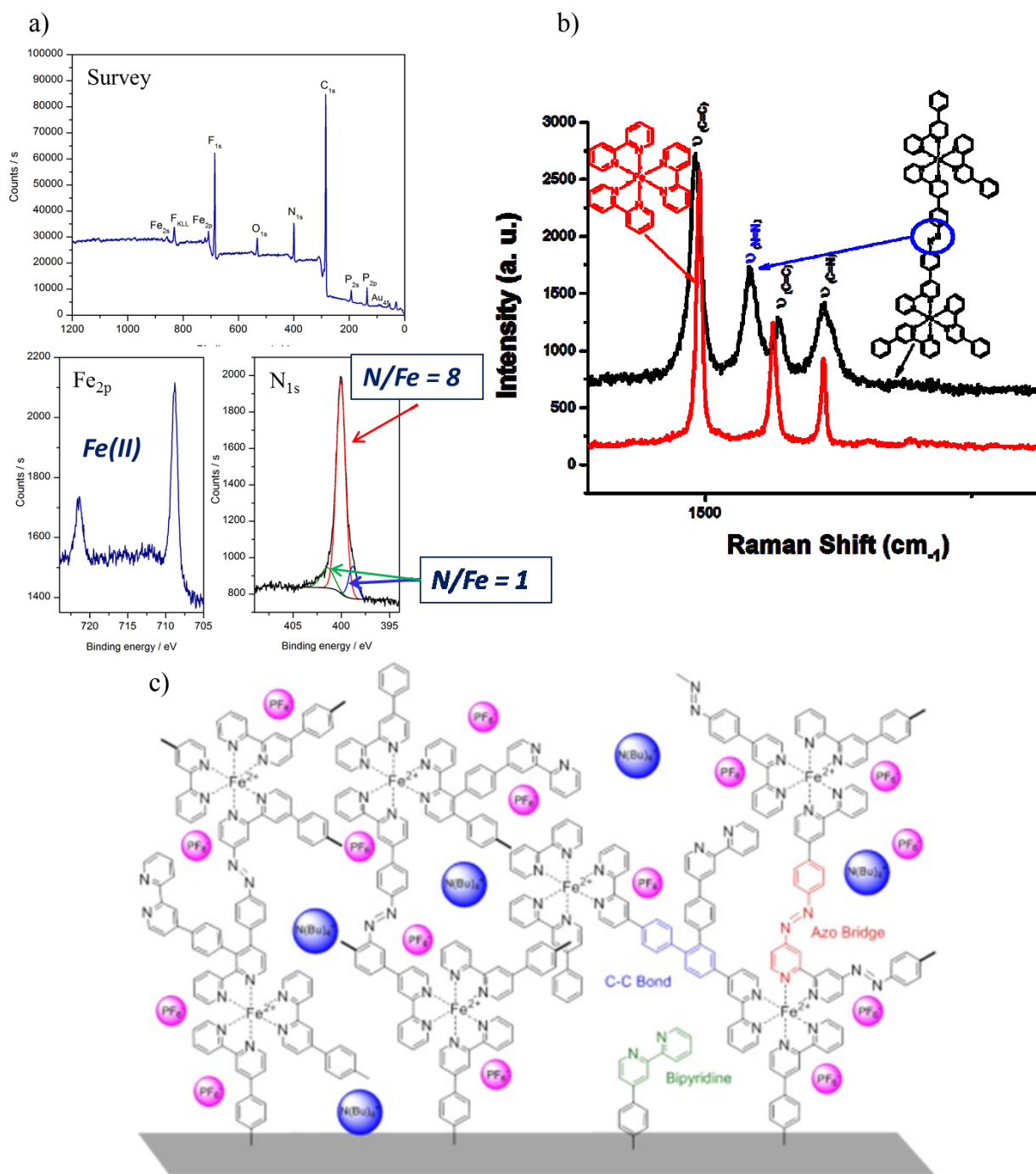


Figure 2-10 : a) Etude XPS d'un film de TBPFFe greffé sur une électrode d'or. Le graphe en bas correspond au niveau de cœur 2p du fer et celui en bas à droite au niveau de cœur 1s de l'azote. b) Analyse Raman des molécules de TBPFFe seules (en rouge) et d'un film de TBPFFe greffé (en noir). c) Schéma représentant un film de TBPFFe greffé sur une électrode métallique.

Les fonctions azo peuvent elles aussi être réduites électrochimiquement et présentent un potentiel de réduction entre - 1,2 V vs Ag/AgNO₃ et - 1,4 V vs Ag/AgNO₃.¹¹ Ces valeurs sont donc en parfait accord avec le pic irréversible à - 1,3 V vs Ag/AgNO₃ sur la Figure 2-8.

Afin d'approfondir la compréhension du mécanisme, les étapes d'oxydation et de réduction irréversibles ont été suivies par microbalance à quartz. Pour cela le complexe métallique à base de fer a été déposé sur un cristal de quartz et les échanges ioniques ont été étudiés dans une solution d'acétonitrile contenant le sel de fond TBAPF₆. Cette étude (Figure 2-11) montre que lorsque le potentiel atteint le pic de réduction irréversible à - 1,3 V vs Ag/AgNO₃, il y a une forte perte de masse (zone notée 2 sur la Figure 2-11). Au contraire, lorsque le potentiel

II. Mémoires à base de films électrogreffés de Fe²⁺+tris(bipyridine)

dépasse le pic d'oxydation irréversible, il y a une forte prise de masse (zone 1 sur la Figure 2-11). Cette variation de masse est liée à la désorption ou l'insertion des ions PF₆⁻ dans le polymère greffé sur l'électrode.

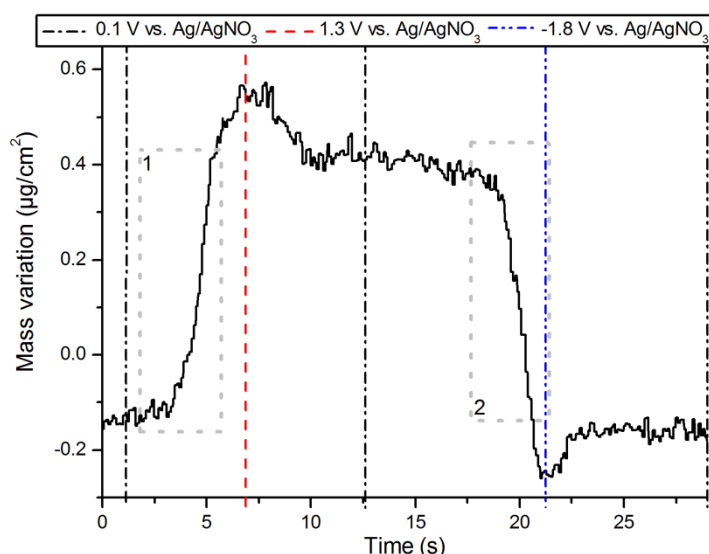


Figure 2-11 : Masse échangée au cours d'un balayage des potentiels pour un film de TBPF_e électrogreffé sur un quartz en carbone. Milieu d'analyse : 0,1 M de TBAPF₆ / acétonitrile, V = 200 mV.s⁻¹).

Ainsi, grâce à cette analyse, nous pouvons voir que la réduction de la fonction azo est associée à la désorption d'ion PF₆⁻. Ceci peut s'expliquer au regard de la structure moléculaire du polymère formé. En effet lors de la réduction du pont azo, les charges négatives générées après rupture de la double liaison N=N sont capables de se stabiliser via la réorganisation du système conjugué des ligands du complexe métallique. Ainsi les charges négatives à proximité du cation métallique induisent l'expulsion d'un ion PF₆⁻ du film. La molécule est alors dans un nouvel état représenté Figure 2-12. Après oxydation de ce nouvel état, le système revient à son état initial.

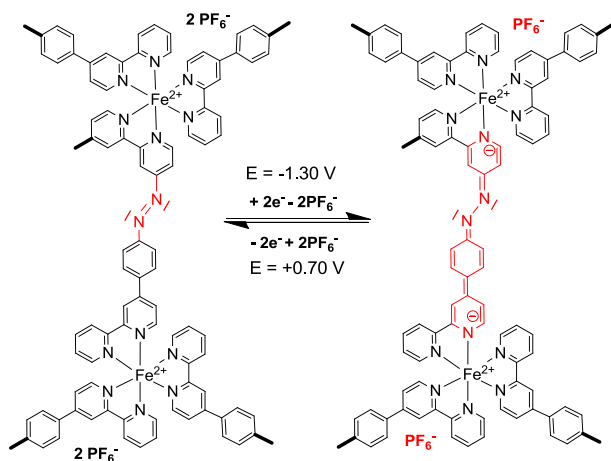


Figure 2-12 : Schéma de deux molécules de TBPF_e liées, dans les deux états d'oxydoréduction stables. La forme oxydée est présentée à gauche et la forme réduite à droite.

Un avantage de cette méthode de dépôt par électro-greffage réside dans le contrôle fin et reproductible de l'épaisseur déposée sur l'électrode ainsi que dans l'obtention d'un polymère de densité importante. La Figure 2-13 présente une image AFM de six électrodes d'or alternativement greffées et non-greffées ainsi qu'un profil des hauteurs. Cette figure montre en

premier lieu le caractère local de l'électro-greffage puisqu'aucun dépôt parasite n'a lieu sur les électrodes non polarisées. Elle montre également son caractère reproductible puisque les trois électrodes greffées correspondent à trois greffages séparés et que l'épaisseur est identique (notons que dans cette thèse, nous connectons parfois plusieurs électrodes lors d'un même greffage afin de les adresser conjointement mais dans cet exemple, nous avons volontairement réalisé des greffages successifs pour tester le contrôle de l'épaisseur). Cette figure montre enfin la possibilité de réaliser des greffages très fins et d'épaisseur contrôlée. Notons que ce contrôle de l'épaisseur est important et qu'il nécessite une optimisation fine. En effet, nous avons constaté que, pour des paramètres de greffage identiques, l'épaisseur du film augmente de façon très significative lorsque les électrodes sont moins larges. Par exemple, les mêmes conditions de greffage donnant 7 nm pour une largeur d'électrode de 500 nm peuvent former un film de près de 100 nm d'épaisseur sur une électrode de 100 nm de large. Une forte diminution de la concentration de TBPF_e dans la solution de greffage est nécessaire pour obtenir un film dense d'une épaisseur d'environ 6 nm sur une électrode de 100 nm de large. Ainsi, au cours de cette thèse, nous avons procédé à de nombreuses optimisations des conditions de greffage en fonction des évolutions des géométries de memristors réalisés et des épaisseurs de films recherchées.

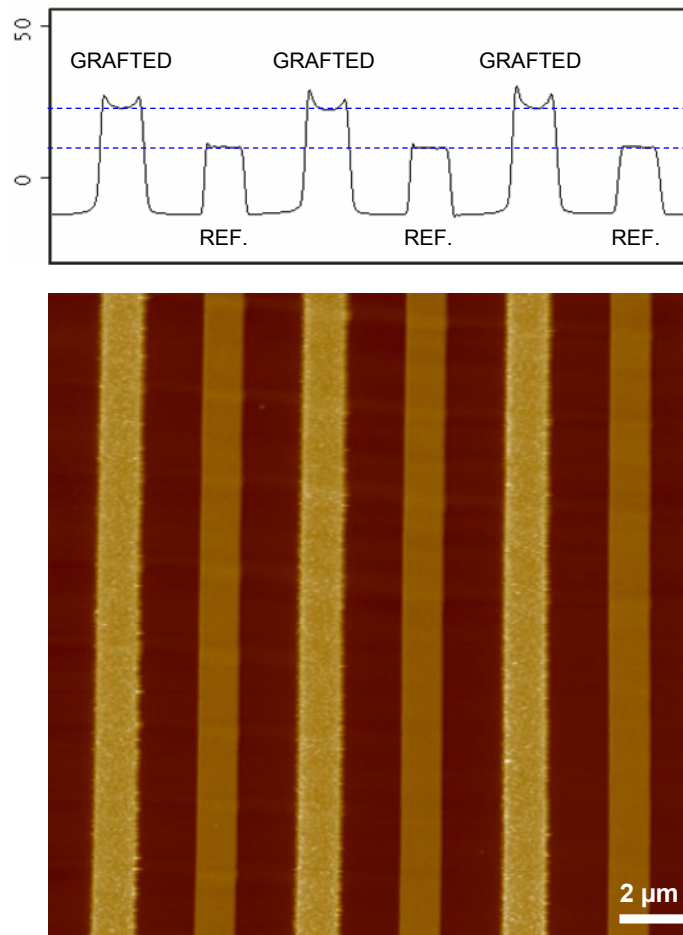


Figure 2-13 : a) Image AFM et profil des hauteurs (moyenné sur l'ensemble des lignes horizontales de l'image) réalisés sur un ensemble de trois électrodes greffées avec 11 nm de complexe et trois électrodes non-greffées servant de références.

Enfin, il est important de vérifier que notre molécule est compatible avec les processus de lithographie. En plus du contrôle de l'épaisseur, la technique d'électro-greffage, grâce aux liaisons covalentes au sein du film et entre le film et l'électrode, permet d'obtenir un dépôt

II. Mémoires à base de films électrographés de Fe^{2+} -tris(bipyridine)

résistant aux solvants organiques. Cela nous permet d'utiliser des résines de lithographie sans risquer d'endommager le complexe contrairement aux dépôts fait par spin-coating ou deep-coating par exemple qui ne résistent pas à un nettoyage aux solvants. De plus, une étape de recuit est également nécessaire dans le processus de lithographie. Une bonne résistance à la température est donc indispensable. Une analyse thermogravimétrique de la molécule réalisée sous air (Figure 2-14) montre qu'il n'y a aucune perte de masse de cette molécule entre 20°C et 200°C. Une légère perte de masse apparaît entre 200°C et 350°C, puis devient très importante une fois la température de 350°C dépassée.

Nous concluons de cette analyse, que la molécule peut être utilisée entre 20°C et 200°C sans que ses propriétés soient affectées, ce qui la rend alors compatible avec les procédés de lithographie que nous utilisons.

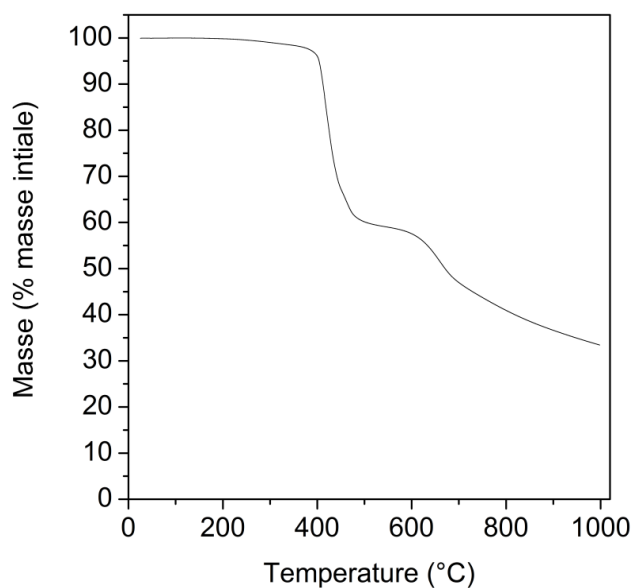


Figure 2-14 : Analyse ThermoGravimétrique (ATG) du complexe de TBPFé. On remarque qu'il n'y a aucune perte de masse avant 200°C et une perte significative uniquement à partir de 350°C.

III. Les méthodes de fabrication des dispositifs

a) Les méthodes de reprise de contact sur une couche organique : état de l'art

Pour l'étude des jonctions métal/organique/métal, la fabrication de l'électrode supérieure est une étape particulièrement délicate. En effet, en l'absence de précautions particulières, l'évaporation de l'électrode directement sur la couche organique entraîne de fréquents courts-circuit. Par exemple, l'étude statistique de Kim et al (Institut des sciences et technologies de Gwangju) pour des SAMs d'alcane-thiol donne 98,8 % de courts-circuit.¹² Plusieurs solutions ont été développées pour améliorer ce rendement que nous pouvons séparer en trois groupes :

- les solutions utilisant des variantes de la technique classique d'évaporation
- les solutions utilisant des techniques de dépôt « doux » de l'électrode supérieure
- les solutions utilisant une structure de jonctions horizontales

1 Méthodes utilisant des variantes de la technique classique d'évaporation

Une des premières études date de 1997 et a été proposée conjointement par les équipes de J. Tour (université de Caroline du Sud) et de M. Reed (université de Yale) et permet d'optimiser la planéité des dépôts.¹³ La technique est présentée Figure 2-15a. Un nano-pore ainsi qu'une zone plus grande en dessous sont ouverts par gravure plasma dans une membrane de SiN déposée sur un wafer de silicium (schéma du haut). L'électrode du dessous (en or) est ensuite évaporée dans ce pore. Cela permet d'obtenir un état de surface quasi-monocristallin dans la zone nanométrique. La couche organique est ensuite déposée dans ce pore puis recouverte par une nouvelle évaporation de métal (schéma du bas). Cette technique permet d'obtenir une couche organique très plane ce qui diminue les risques de court-circuit. Le rendement est de l'ordre de 80 %. Des solutions basées sur la modification de la couche active organique ont ensuite été proposées pour augmenter le rendement de la technique des nano-pores. Une possibilité est d'augmenter l'épaisseur de cette couche organique.¹⁴ En effet, comme nous pouvons le constater sur la Figure 2-15b, le risque de court-circuit est alors fortement limité. Le rendement obtenu dépasse 90 %. Une autre stratégie développée pour améliorer le rendement des nano-pores consiste à évaporer l'électrode du dessous à froid afin d'en limiter la rugosité.¹⁵

III. Les méthodes de fabrication des dispositifs

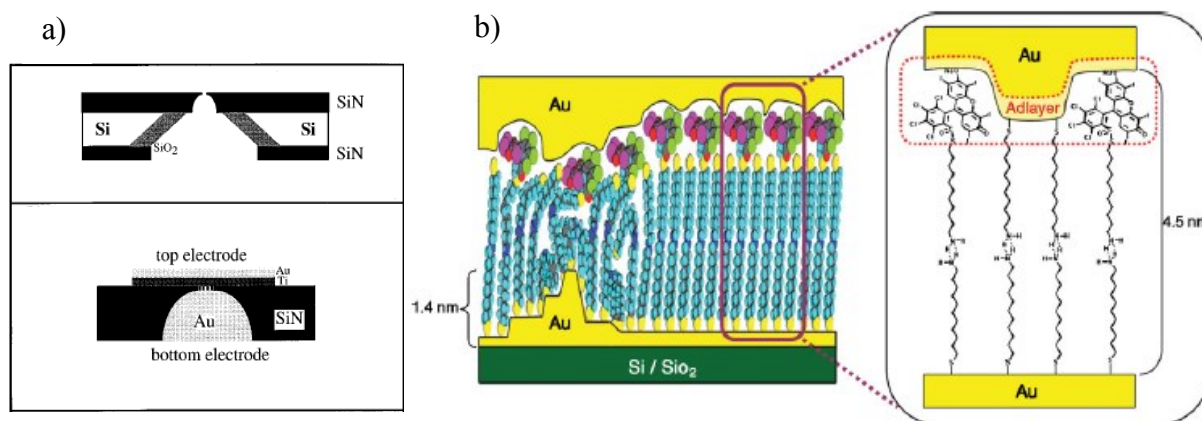


Figure 2-15 : a) Protocole de fabrication des nano-pores issu de ¹³. b) Schéma représentant une double SAM entre deux électrodes d'or. Figure issue de ¹⁴.

Dans un autre registre et sans utiliser la technique des nano-pores, R. McCreery de l'université d'Alberta au Canada en partenariat avec le groupe de J. C. Lacroix de l'université Paris VII, a réussi à obtenir un rendement proche de 100 %^{16,17} en utilisant des couches organiques très denses greffées sur une électrode en carbone. Cela limite très fortement la pénétration des atomes métalliques. L'électrode en carbone est obtenue par pyrolyse d'une résine photosensible puis par dépôt de carbone par évaporation. Le protocole de fabrication est présenté Figure 2-16.

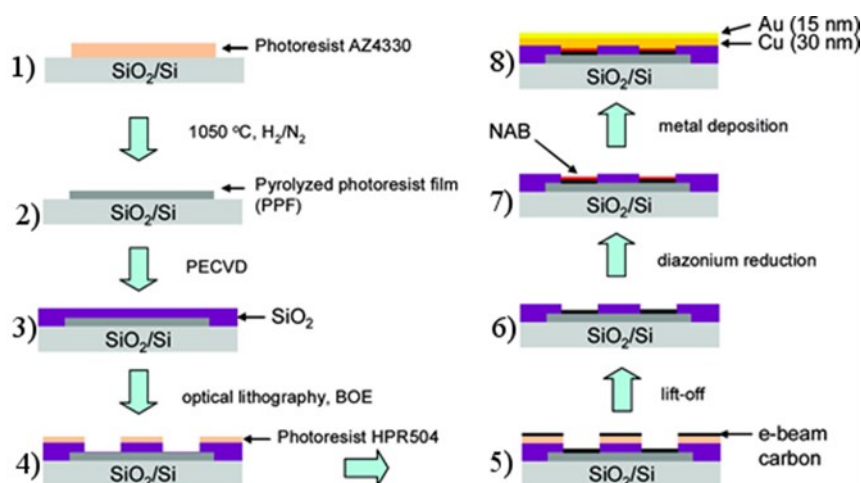


Figure 2-16 : Schéma représentant le protocole de dépôt développé de nitroazobenzène (NAB) par les équipes de R. McCreery et J.C. Lacroix. Figure issue de ¹⁶.

2 Méthode utilisant une électrode supérieure fabriquée par dépôt « doux »

D'autres stratégies dites « douces » ont été développées. L'idée est de supprimer l'étape de dépôt de l'électrode supérieure par évaporation. Le groupe de Bert de Boer (université de Groningen), en partenariat avec Philips, propose d'insérer une couche de polymère conducteur entre la couche organique à mesurer et l'électrode du dessus.¹⁸ Cela leur permet d'obtenir des rendements supérieurs à 95 %. Le protocole utilisé est présenté Figure 2-16b.

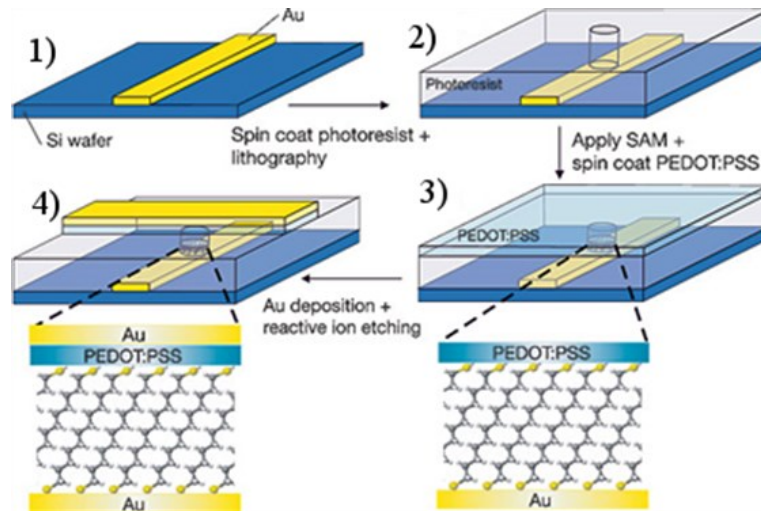


Figure 2-17 : Schéma représentant le protocole de fabrication d'échantillons avec une couche intermédiaire de polymère conducteur. Figure issue de ¹⁸.

Une autre possibilité est d'utiliser une méthode de report doux des électrodes par micro-contact printing (μ CP). Cette technique, développée par le groupe de Whitesides (université d'Harvard) dans les années 90 consiste à évaporer les électrodes sur un tampon puis à appliquer ce tampon sur les dispositifs afin de transférer l'électrode sur la couche organique sans l'endommager.¹⁹ Un exemple de l'étape de transfert du tampon sur le substrat est présenté Figure 2-18a. Le processus, en cours de mise au point dans notre équipe, est expliqué succinctement dans la partie III.d).

Une autre possibilité est de déposer un nano-objet au-dessus de la couche organique afin de permettre un contact doux. Le nano objet est lui-même contacté par une évaporation de métal. Nous pouvons citer notamment l'utilisation de nano-fils de Pd²⁰ ou encore de nanotubes de carbone^{21,22} ou de graphène.^{4,23,24} Cette technique consiste à fabriquer l'électrode inférieure puis à déposer la couche organique. Les nano-objets sont alors dispersés en solution puis déposés sur le substrat pour servir d'électrode supérieure, comme nous pouvons le voir Figure 2-18b.

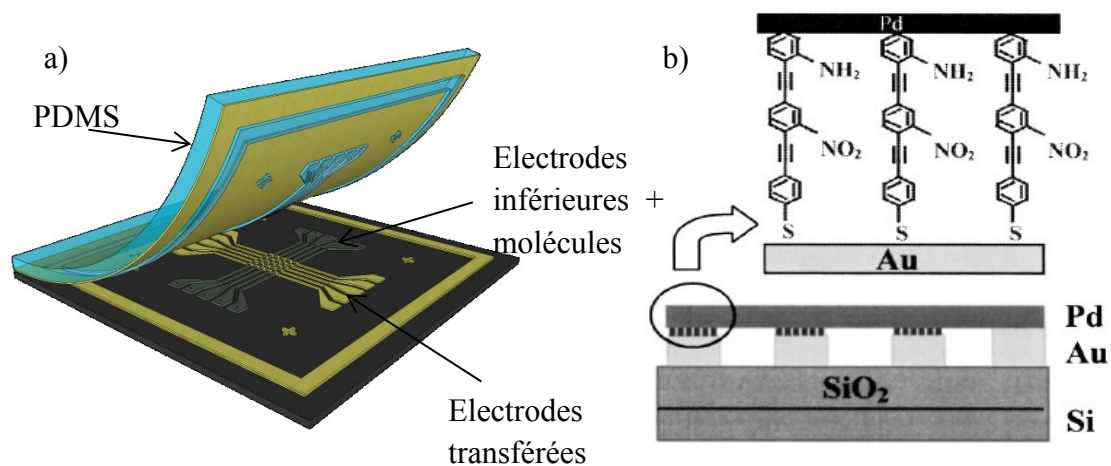


Figure 2-18 : a) Principe d'un dépôt doux d'électrodes réalisé par microcontact printing b) Exemple de plusieurs jonctions adressées par un nano-fil de Pd comme électrode supérieure. Figure issue de ²⁰.

Une des premières réalisations d'une électrode supérieure avec des nanotubes de carbone vient du groupe de J. M. Tour (Rice University, 2006).²¹ Le protocole de réalisation est

III. Les méthodes de fabrication des dispositifs

présenté Figure 2-19. En partant d'un wafer de Si/SiO₂ sur lequel des électrodes métalliques sont déjà déposées, le SiO₂ est gravé de manière à atteindre la couche de silicium (schéma a, e) puis les molécules à mesurer sont déposées dans ce puits préalablement réalisé (schéma b). Un tapis de nanotubes est alors déposé à la fois sur les molécules organiques et sur les électrodes métalliques (schéma c, f), ce qui va permettre de mesurer les propriétés électriques des molécules organiques (schéma d).

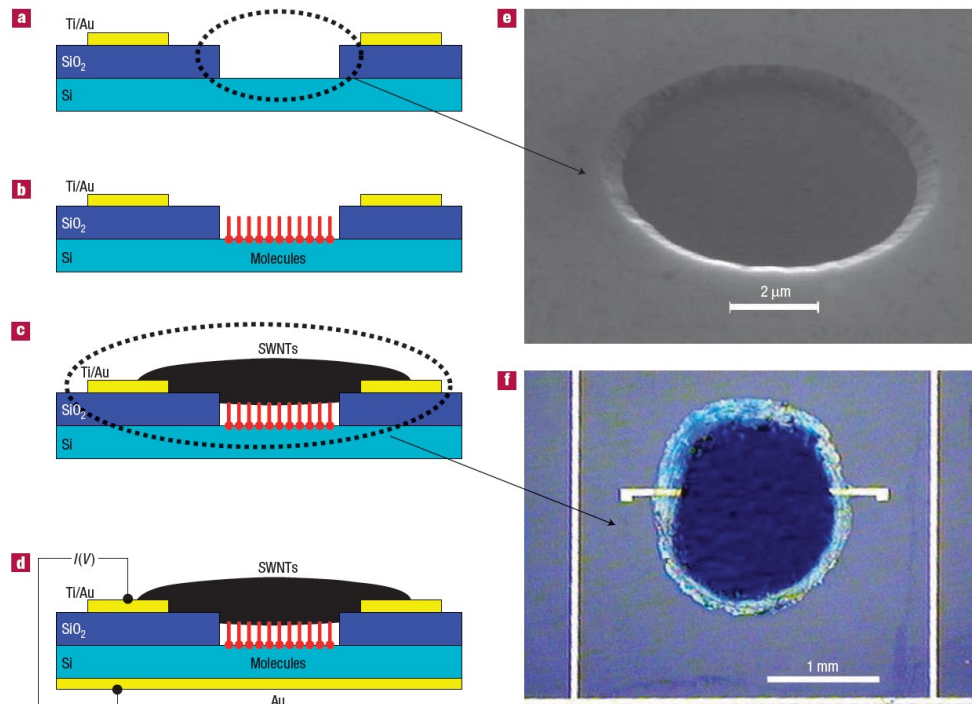


Figure 2-19 : Schémas de fabrication d'un dispositif dont l'électrode supérieure est réalisée avec un tapis de nanotubes de carbone a) Etape de gravure du SiO₂. b) Dépôt des molécules organiques au sein du puits formé à l'étape a). c) Dépôt d'un tapis de nanotubes de carbone permettant de mettre en contact les électrodes avec les molécules organiques dans le puits. d) Schéma de principe de mesure de la couche organique après le dépôt d'une électrode en or sur la face arrière de l'échantillon. e) Image MEB d'un puits de 5 μm de diamètre. f) Vue de dessus obtenue en microscopie optique d'un échantillon prêt à être mesuré. Figure issue de ²¹.

Le groupe de Liu (Université de Pékin, 2008) a mis au point une technique permettant de fabriquer des échantillons avec les électrodes du dessus et du dessous uniquement réalisées avec des nanotubes de carbone.²² Pour cela, un nanotube de carbone est d'abord fabriqué par la méthode de Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD) au-dessus de plots métalliques (Figure 2-20a). Une électrode métallique est ensuite déposée sur le nanotube (Figure 2-20b) afin de pouvoir le recouvrir de molécules organiques (ici du Ag-tetracyanoquinodimethane) par électrodéposition (Figure 2-20c). Enfin, un second nanotube est déposé de manière à être en contact avec les plots métalliques ainsi qu'avec le nanotube entouré de molécules organiques (Figure 2-20d).

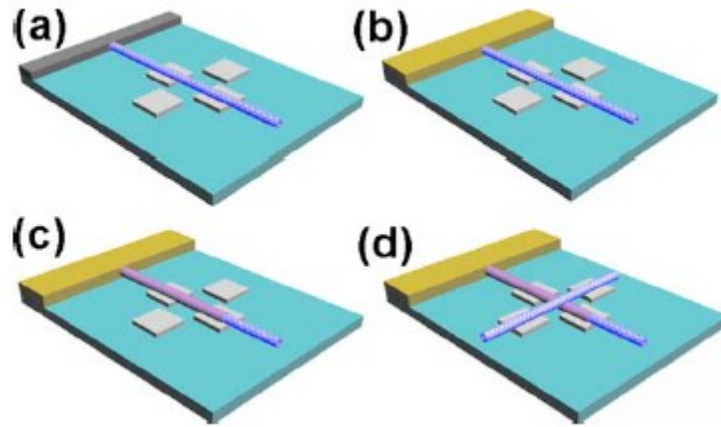


Figure 2-20 : Schémas de la fabrication d'un échantillon dont les électrodes inférieures et supérieures sont des nanotubes de carbone. a) Un nanotube de carbone est fabriqué par CVD au-dessus de deux plots métalliques. b) Une électrode métallique est évaporée au-dessus du nanotube de carbone. c) Le nanotube est recouvert de molécules organiques (Ag-tetracyanoquinodimethane) par électrodéposition d) Un second nanotube est déposé de manière à être en contact avec les plots métalliques ainsi qu'avec le nanotube recouvert de molécules organiques. Figure issue de ²².

L'évaporation n'étant pas faite directement sur le polymère, ces techniques utilisant des nano-objets permettent de supprimer totalement le risque de courts-circuit par pénétration d'atomes métalliques. Cependant, elles induisent un risque de court-circuit entre l'électrode du dessous et le nano-objet si la couche organique déposée n'est pas assez dense car le nano-objet peut alors la traverser. Notons que d'autres groupes ont utilisé un CNT comme électrode mais, dans leur cas, la couche active n'est plus constituée de molécules organiques.²⁵⁻²⁸

3 Méthodes utilisant une structure horizontale

La dernière solution est de fabriquer des dispositifs horizontaux qui ne nécessitent pas d'évaporation après le dépôt de la couche organique. Une des solutions couramment utilisée est de fabriquer un nanofil de métal qui est ensuite sectionné. Deux méthodes pour la réalisation de nano-gaps se sont fortement développées. La première est la jonction par cassure mécanique (break junction).²⁹ Le principe est de fabriquer le nano-fil sur un substrat flexible. Une contrainte est ensuite appliquée sur le substrat afin de sectionner le nano-fil. L'écart entre les deux électrodes est contrôlé en fonction de la contrainte appliquée au substrat (voir Figure 2-21a). Cette technique présente l'inconvénient majeur de nécessiter un maintien de la contrainte mais permet une précision latérale inégalée.

Enfin, il est possible de sectionner le nano-fil par électromigration. Cette technique, développée notamment par l'équipe de P. Mc Euen (université Cornell) se base sur la mise en mouvement des atomes métalliques du nano-fil sous l'effet du courant.³⁰ Cela permet d'obtenir un espace de l'ordre de 1 à 3 nm. Un exemple des différentes étapes de cette procédure est présenté Figure 2-21b.

III. Les méthodes de fabrication des dispositifs

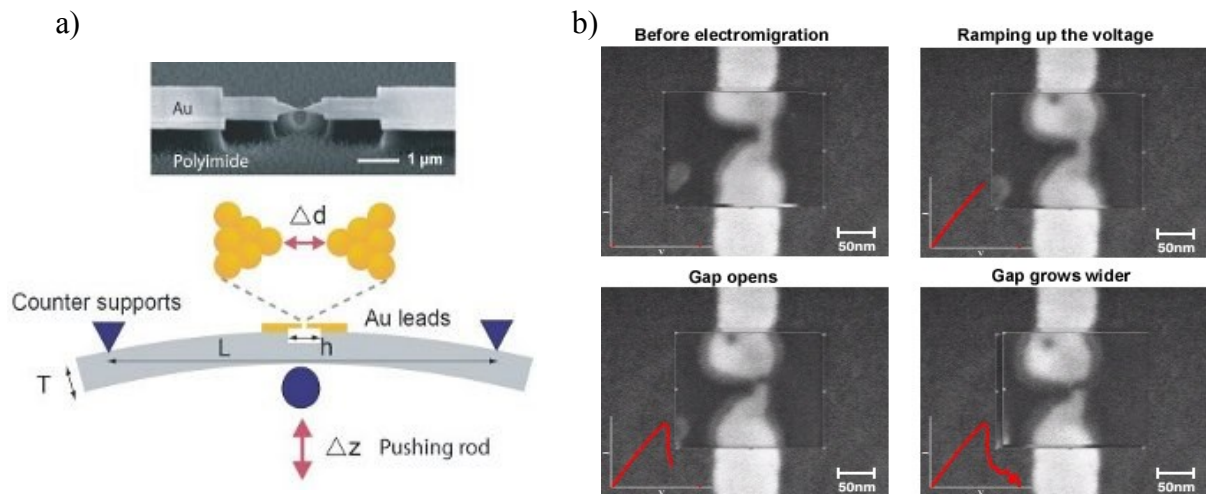


Figure 2-21 : a) Image MEB (en haut) et schéma (en bas) montrant le principe de fabrication d'une jonction à cassure. Figures issues de ^v. b) Image MEB représentant les différentes étapes de la section d'un nano-fil par électromigration. Figures issues de ^{vi}.

Pour l'étude de notre complexe, nous avons choisi de mettre en place deux stratégies de fabrication qui sont :

- la jonction horizontale métal/organique/métal
- la jonction verticale métal/organique/carbone intégrant un nanotube individuel comme électrode supérieure

Notons que tous les dispositifs ont été mesurés à l'aide d'une station de mesures sous pointes (Lakeshore TTP6) permettant des mesures sous vide et à température variable. Les pointes de mesures étant de taille micrométrique, nous avons dû fabriquer des structures reliant des plots micrométriques à nos memristors. Nous utilisons pour cela des substrats comportant des électrodes métalliques macroscopiques sur l'extérieur et qui se réduisent jusqu'à atteindre une zone réservée au centre pour la fabrication d'échantillons (Figure 2-22a et b). Ces substrats sont réalisés par photolithographie selon le protocole exposé en annexe 3. Dans certains cas, la structure présentée précédemment ne convient pas. Nous fabriquons alors des électrodes micrométriques spécifiques répondant aux besoins et reliées aux dispositifs. Elles sont réalisées par lithographie électronique selon le protocole présenté en annexe 4.

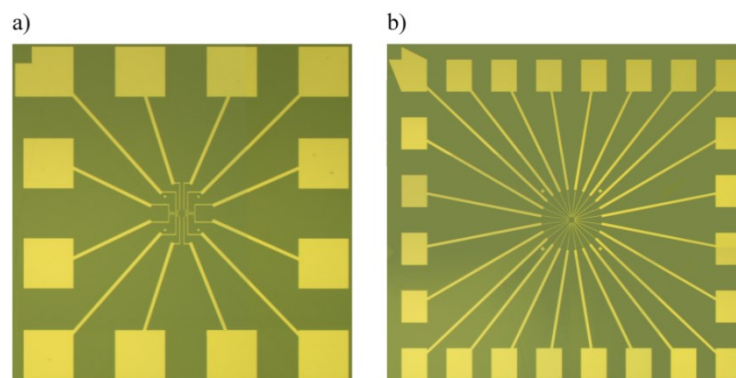


Figure 2-22: Image optique des électrodes macroscopiques utilisées. a),b) La zone de 100x100 μm² où a lieu la lithographie électronique pour la fabrication des memristors se situe au centre du motif (exemples à 12 ou 24 électrodes). La taille totale d'un échantillon étant de 5 mm.

^v <http://nanoelectronics.unibas.ch/research/molecular.php>

^{vi} http://people.ccmr.cornell.edu/~ralph/projects/emig_movies/

b) La jonction horizontale

Un schéma d'une structure horizontale est présenté Figure 2-23. Sa réalisation se base sur une optimisation des affinités d'électro-greffage de la TBPFe en fonction du type de métal. En effet, nous avons remarqué que le complexe se greffe préférentiellement sur les électrodes à faible travail de sortie (il s'agit en effet d'un greffage en réduction nécessitant donc l'injection d'électrons depuis l'électrode inférieure vers les molécules).

La première étape consiste à fabriquer des électrodes séparées par un espacement très fin (≤ 50 nm). Ces électrodes sont composées d'une première couche de métal à faible travail de sortie (typiquement du titane) et d'une seconde couche en métal à plus grand travail de sortie (typiquement de l'or) afin de limiter le greffage vertical. Le but de l'étape de greffage est de combler l'espace entre les deux électrodes avec le matériau actif. Les électrodes sont fabriquées en lithographie électronique par le protocole décrit en annexe 4.

Par la suite, ces électrodes sont électro-greffées par la méthode CV. Les conditions de greffage dépendent de l'espacement entre les deux électrodes.

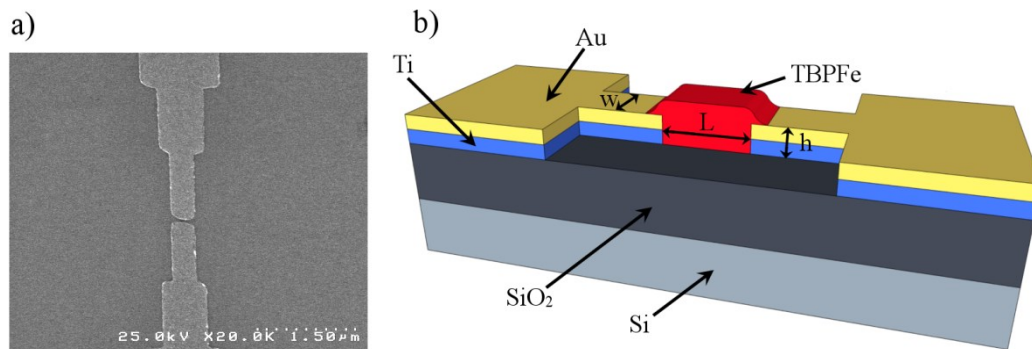


Figure 2-23: a) Image MEB d'une structure horizontale avant greffage b) Schéma de principe d'une structure horizontale. Le rouge correspond à la TBPFe, le jaune à l'Or et le bleu au Ti. En pratique, les électrodes sont également entièrement recouvertes d'un film fin greffé non représenté par souci de clarté.

Cette structure présente deux défauts:

- elle ne permet pas de réaliser aisément des réseaux crossbars de dispositifs sans avoir recours à des interconnexions verticales (des VIA). Cela nous empêche notamment d'étudier à l'échelle de cette thèse l'impact des fuites de type « sneak path » lors de l'utilisation de ces memristors en matrices.

- la difficulté de contrôle des paramètres géométriques. L'épaisseur de jonction (L) est limitée par la résolution latérale de la lithographie électronique (≈ 50 nm pour nos instruments). Le contrôle de la hauteur et donc de la surface de jonction est dépendant de l'épaisseur de complexe greffée. Or pour des dimensions latérales aussi importantes que 50 nm, il est difficile voire impossible d'obtenir une hauteur uniforme sur tout le dispositif.

En contrepartie, cette structure présente de sérieux avantages :

- la fabrication nécessite peu d'étapes. Cela permet de fabriquer une grande quantité d'échantillons dans un temps relativement court. Nous verrons au chapitre 5 l'intérêt pour les futures études en circuit.

- le greffage est la dernière étape de fabrication. C'est certainement le plus gros avantage car il permet de s'assurer que le polymère n'est détérioré par aucune étape de post-processing.

c) La jonction crossbar intégrant un nanotube de carbone comme électrode

Nous avons choisi de fabriquer des dispositifs avec un nanotube de carbone comme électrode supérieure car, en plus de permettre un contact doux, cette structure présente des avantages intéressants :

- nous pouvons contrôler et fortement réduire la surface des jonctions qui est limitée à la largeur de l'électrode multipliée par le diamètre du nanotube de carbone multiparois (MWCNT) utilisé. Cela nous permet notamment de tester les possibilités de miniaturisation de nos memristors.

- cette technique nous permet de réduire l'épaisseur de complexe en dessous de 10 nm (typiquement ≈ 7 nm)

- l'utilisation d'une électrode non métallique va nous permettre d'exclure certains mécanismes au chapitre 4.

L'inconvénient majeur de cette structure est sa complexité de fabrication et l'impossibilité de réaliser des matrices

1 Définition et historique des nanotubes de carbone

Bien que la paternité de la découverte des nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) soit contestée,³¹ la publication de Iijima de l'université de Tsukuba (NEC) en 1991³² a très fortement contribué au développement des recherches sur ces objets. Ils se composent de plusieurs nanotubes monoparois (SWCNT), de diamètres différents les uns dans les autres à la manière d'une poupée russe. Ces SWCNT ont été découverts en 1993 par l'équipe d'Iijima³³ en parallèle avec un groupe d'IBM.³⁴

Un nanotube de carbone (CNT) peut être décrit comme l'enroulement d'une feuille de graphène autour d'un axe (Figure 2-24). Les différentes possibilités d'enroulements sont appelées chiralités. Elles sont définies par un couple (n,m) correspondant à la projection du vecteur d'enroulement sur les vecteurs de base a_1 et a_2 (Figure 2-24). Les nanotubes monoparois peuvent, selon les conditions d'enroulement, être soit métalliques, soit semi-conducteurs. Tous les tubes pour lesquels $n - m$ est multiple de trois sont métalliques. C'est le cas par exemple de l'ensemble des nanotubes fauteuil (pour lesquels $n = m$). Par contre, seule une partie des nanotubes zigzag (pour lesquels $m = 0$) le sera (ceux d'indices (9,0), (12,0),...). Les deux tiers restants des chiralités seront des nanotubes semi-conducteurs. La valeur de la bande interdite pour un nanotube semi-conducteur est inversement proportionnelle à son diamètre ($E_G \approx 0,8 \text{ eV} / d [\text{nm}]$). L'énergie thermique ($\sim 25 \text{ meV}$ à 300 K) sera donc plus grande que la bande interdite pour des CNTs de grand diamètre ($> 30 \text{ nm}$) comme les couches externes d'un MWCNT.

Cette proportion d'un tiers de nanotubes métalliques ainsi que la diminution de la bande interdite en fonction du diamètre expliquent pourquoi les MWCNTs considérés dans cette thèse, dont le diamètre moyen est compris entre 5 et 20 nm et comportant de nombreuses parois (~ 10) peuvent être considérés comme métalliques et donc servir d'électrodes.

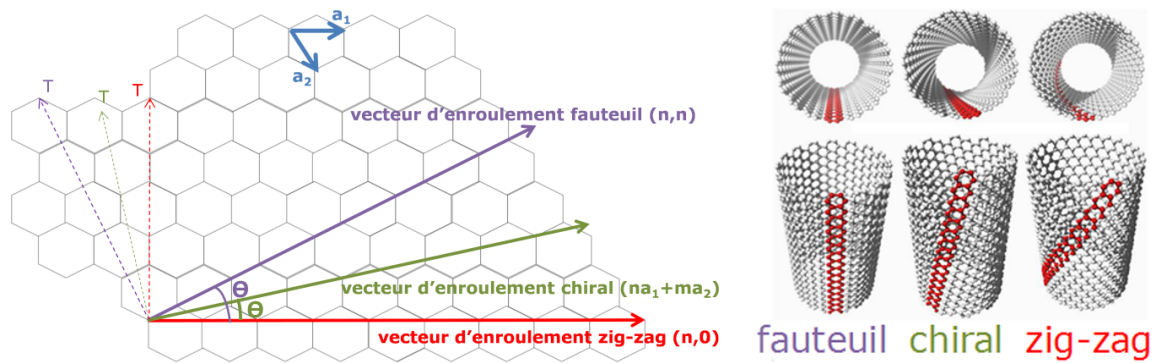


Figure 2-24 : Image d'un plan de graphène où sont dessinés différents vecteurs d'enroulement possible pour l'obtention de nanotubes. Les vecteurs de base a_1 et a_2 sont représentés en bleu en haut du feuillet de graphène. Trois exemples possibles de nanotubes monoparois de chiralités différentes sont représentés à droite.

2 Synthèse des nanotubes et intégration dans les échantillons

A l'heure actuelle, trois principaux procédés de synthèse existent :

- l'arc électrique³³⁻³⁷
- l'ablation laser³⁸⁻⁴⁰
- la croissance par CVD (Chemical Vapor Deposition)⁴¹⁻⁴⁵

Les méthodes par arc électrique et par ablation laser consistent à chauffer des sources de carbone (à l'aide d'un arc électrique ou d'une impulsion laser) afin de vaporiser le carbone. Il se condense alors en nanotubes sur un collecteur refroidi. Des SWCNTs sont obtenus si un catalyseur métallique est ajouté sur la cible. Dans le cas contraire, des MWCNTs sont synthétisés. Cependant, les nanotubes obtenus sont mélangés avec différents sous-produits comme du carbone amorphe ou des fullerènes.

La méthode par CVD consiste à utiliser une source de carbone gazeux (benzène, acétylène, méthane, CO,...). Ce mélange est envoyé directement sur le support voulu sur lequel sont déposés des catalyseurs métalliques. L'inconvénient de cette méthode est que les CNTs doivent être transférés après croissance.

Même si les recherches continuent à un rythme soutenu, il reste encore de grandes avancées à réaliser pour pouvoir utiliser ces nanotubes en électronique. Il faudra notamment réussir à synthétiser des SWCNTs de chiralités et de diamètres contrôlés, ou au minimum, réussir à les séparer après fabrication. Le positionnement du bon CNT au bon endroit dans un circuit est également un sérieux challenge.

Une fois synthétisés, les CNTs sont généralement mis en solution afin de faciliter leur intégration dans les dispositifs. Cependant, ils sont peu solubles dans les solvants ordinaires. Une solution consiste à utiliser un mélange d'eau et de surfactants. L'inconvénient est qu'une étape de rinçage des surfactants est nécessaire une fois les nanotubes déposés. L'autre possibilité est d'utiliser un des rares solvants qui permet de solubiliser les nanotubes (par exemple le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)).

3 Propriétés des nanotubes

Si les nanotubes ont suscité tant d'études, c'est en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Leurs propriétés électroniques découlent de celles du graphène dont la

III. Les méthodes de fabrication des dispositifs

structure de bandes est présentée Figure 2-25a. Cette structure est très particulière car elle possède six cônes de Dirac (trois points K et trois points K') où la masse effective des porteurs de charge est nulle. Cela permet d'obtenir des mobilités très importantes. La structure de bandes d'un nanotube s'obtient en prenant une coupe verticale de la structure de bandes du graphène à certaines valeurs permises de k . Des exemples de structures de bande pour un nanotube métallique et semi-conducteur sont présentés respectivement Figure 2-25b et c.

Ces caractéristiques font du nanotube de carbone un des meilleurs conducteurs de courant qui soit. Il peut transporter une densité de courant de l'ordre de 10^9 A/cm²,^{46,47} une valeur bien plus grande que ce que peut supporter un métal. De plus la mobilité des porteurs dépasse 10 000 cm²/V.s et pourrait même atteindre 100 000 cm²/V.s pour les SWCNTs de grands diamètres selon une prédiction théorique.⁴⁸

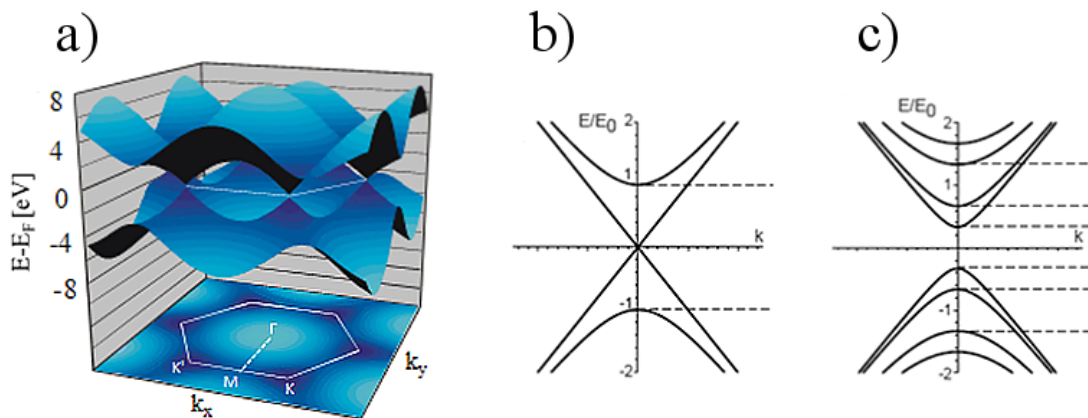


Figure 2-25 : a) Structure de bandes du graphène à basse énergie (seules les 2 premières sous-bandes sont représentées) b) Structure de bandes d'un SWCNT métallique. c) Structure de bandes d'un SWCNT semi-conducteur.

Notons que les CNTs possèdent également des propriétés mécaniques très intéressantes. Leur module d'Young est très grand (de l'ordre du TPa⁴⁹⁻⁵¹). Ils peuvent donc être soumis à des contraintes longitudinales et transversales très fortes sans subir de déformation plastique ou de fracture.⁵² Si un MWCNT suffisamment long est déposé sur une électrode (c'est-à-dire si sa longueur est très importante en comparaison du diamètre et de la hauteur de l'électrode), du fait des propriétés citées précédemment, il se conformera à la topologie de l'électrode. Il sera donc à la fois en contact avec l'électrode et le support sur laquelle elle est fabriquée.

Nous ne développerons pas plus les propriétés des CNTs dans ce manuscrit. Cependant, une revue réalisée par Charlier, Blase et Roche sur les propriétés optiques et électriques des CNTs peut être trouvée ici ⁵³ et une étude couvrant l'ensemble de leurs propriétés peut être trouvée là ⁵⁴.

4 La fabrication des dispositifs

Dans tous les échantillons intégrant des CNTs fabriqués lors de mon projet de thèse, nous avons utilisé des MWCNTs commerciaux de la marque n-TEC synthétisés par la méthode de l'arc électrique dont le diamètre moyen est compris entre 5 et 20 nm. Cette source de nanotubes, bien qu'elle contienne au départ une forte proportion de carbone amorphe (> 40% en masse), se compose de nanotubes très longs et très droits (à la différence de la grande majorité des sources CVD), indices montrant une excellente cristallinité. Le

laboratoire a déjà par le passé vérifié que cette qualité structurale garantit de bonnes propriétés électriques. Nous les purifions en plusieurs étapes permettant de séparer le carbone amorphe. Ils sont tout d'abord recuits à 575°C pendant trois heures. Puis ils sont solubilisés dans du dichloroéthane afin d'être filtrés sur un filtre en PTFE dont la taille de pores est de 800 nm. Ils sont ensuite centrifugés pendant 30 minutes à 10 000 rpm puis 25 minutes à 15 000 rpm. Le surnageant sert de solution de base pour le dépôt de CNTs.

A partir d'un wafer de Si/SiO₂ où les motifs micrométriques sont déjà existants (type 12 ou 24 électrodes), nous fabriquons l'électrode du dessous de taille inférieure ou égale à 500 nm en lithographie électronique suivant le protocole établi en annexe 4. Un repère alphanumérique est ajouté à l'échantillon pendant cette étape de lithographie.

Cette électrode est électrogreffée avec de la TBPF_e par la méthode CP. Les paramètres de greffage dépendent de la taille de l'électrode ainsi que de l'épaisseur désirée. Nous choisissons une hauteur de greffage comprise entre 5 et 10 nm.

Quelques gouttes de la solution de CNTs purifiés sont déposées sur l'échantillon greffé et sont séchées sous un flux unidirectionnel d'azote (afin de favoriser l'orientation des CNTs). Nous repérons les CNTs qui se trouvent sur une électrode greffée grâce à un MEB (Figure 2-26a). Les nanotubes les plus droits (signe d'une meilleure cristallinité) et les plus longs sont favorisés lors du choix. Suivant le nombre de contacts réalisés ensuite sur chaque CNT (1 ou 2 par CNT selon sa position sur l'électrode) de 9 à 18 CNTs peuvent être connectés sur chaque échantillon réalisé. Nous dessinons ensuite un masque de lithographie électronique permettant le dépôt d'une couche métallique sur les nanotubes en contact avec la couche active. Un exemple de masque est donné Figure 2-26b permettant la connexion de 13 CNTs (dont 3 connectés deux fois).

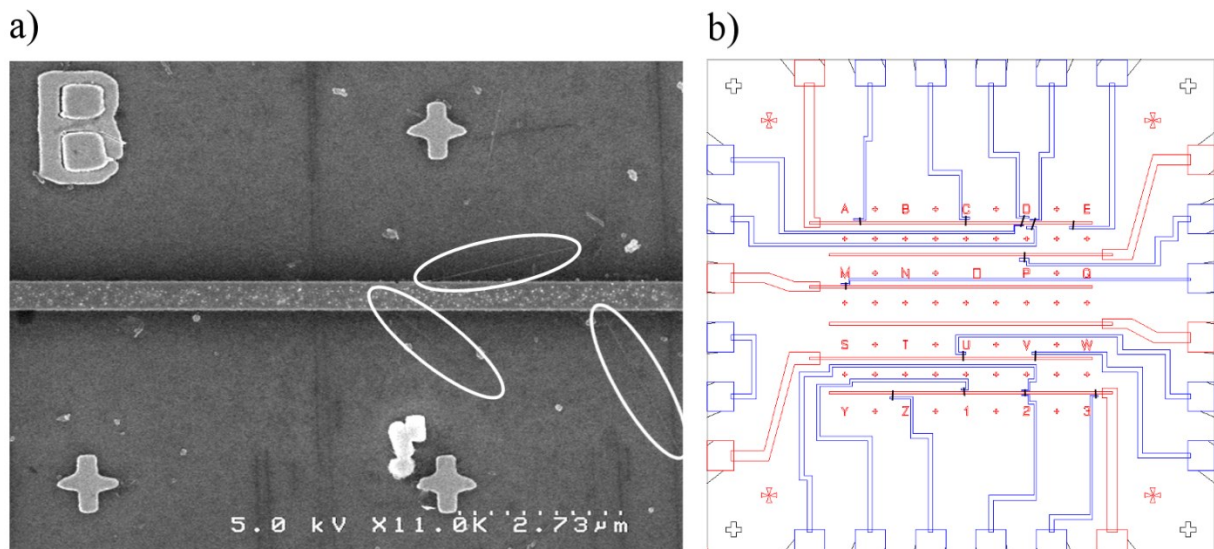


Figure 2-26 : a) Image MEB d'une électrode greffée, d'un repère alphanumérique et de plusieurs CNTs. b) Exemple d'un masque de lithographie électronique pour la connexion des CNTs aux électrodes micrométriques. En rouge sont dessinés les électrodes du dessous et en bleu les connexions des CNTs. Les CNTs sont schématisés en noir.

Cette étape de lithographie électronique est réalisée de la même manière que précédemment. Les couches métalliques utilisées pour contacter le CNT sont : 1 nm de Ti, 10 nm de Pd et 20 nm d' Au. Le Ti sert de couche d'accroche, et le Pd est utilisé pour la connexion du CNT car il est connu comme le métal permettant la plus faible résistance de contact.⁴⁷ Enfin, l' Au permet la protection du Pd.

III. Les méthodes de fabrication des dispositifs

Le schéma d'un échantillon prêt à être testé est présenté Figure 2-27a. La mesure va être réalisée entre l'électrode greffée (en rouge sur la figure) et l'une des deux électrodes en contact avec le nanotube. Il est possible de prendre des contacts sur le nanotube des deux côtés afin d'obtenir indépendamment une mesure de sa conductivité. Au cours de cette thèse, de très nombreux CNTs individuels ont été ainsi connectés. Certains n'ont pas permis de réaliser des mesures de memristors (défaut d'alignement de la lithographie, trop grande résistance du CNT due soit à un mauvais contact métal/CNT soit à des défauts du CNT). Toutefois, au moins 25 dispositifs métal/organique/CNT fonctionnels ont été mesurés (un exemple est présente Figure 2-27b). Dans de nombreux cas, le CNT n'est connecté que d'un côté (deux exemples sont présentés Figure 2-27c).

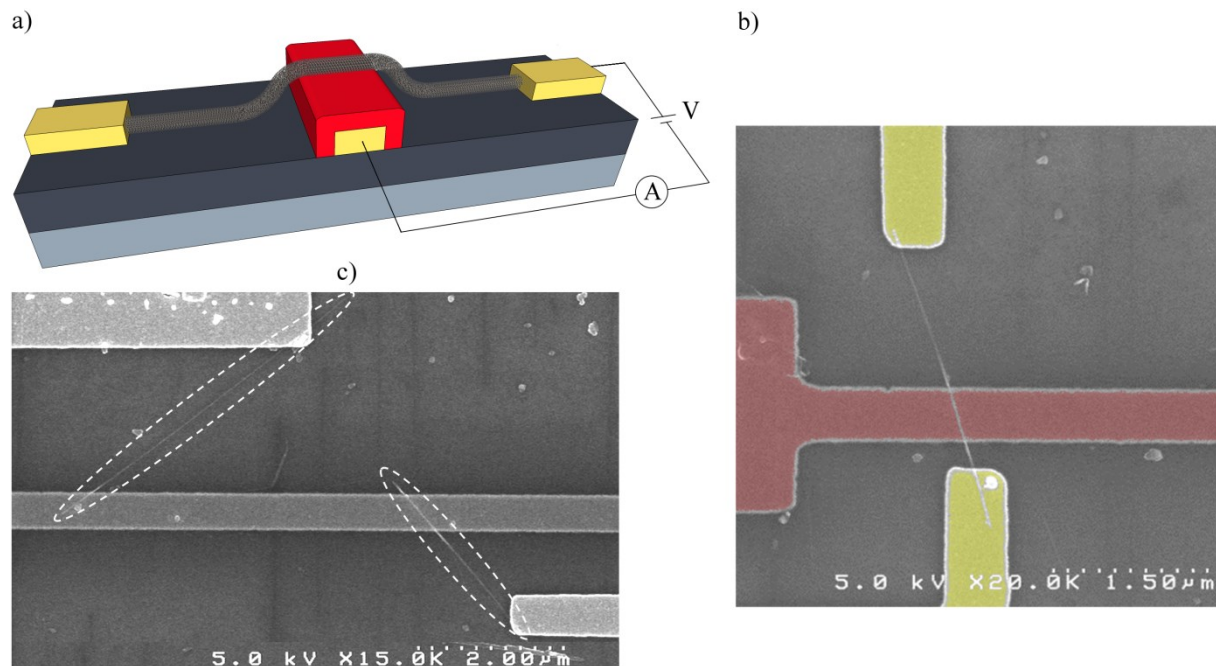


Figure 2-27 : a) Schéma d'un échantillon de type crossbar contacté par un CNT. Le film de TBPF_e est représenté en rouge. b) Image MEB colorisée d'un échantillon utilisant un CNT comme électrode. c) Image MEB de deux memristors où le CNT n'est connecté que d'un côté.

d) Du dispositif individuel aux matrices

Dans l'optique de réaliser une matrice de dispositifs, nos partenaires dans le laboratoire sont en train de développer une méthode de dépôt doux par microcontact printing. La fabrication de la structure se fait comme suit. A l'aide d'un processus de photolithographie ou de lithographie électronique, l'électrode métallique du dessous est déposée par évaporation. Cette électrode est ensuite électrogreffée avec le complexe de tris(bipyridine) de fer.

C'est à ce moment qu'intervient la méthode de μ CP présentée Figure 2-28. Un moule du motif désiré est fabriqué dans un wafer de silicium. Une résine en polydiméthylsiloxane (PDMS) est coulée dans le moule pour fabriquer un tampon. Une fine épaisseur de métal est déposée sur ce tampon. Pour finir, ce tampon est appliqué sur l'échantillon afin de transférer les électrodes métalliques.

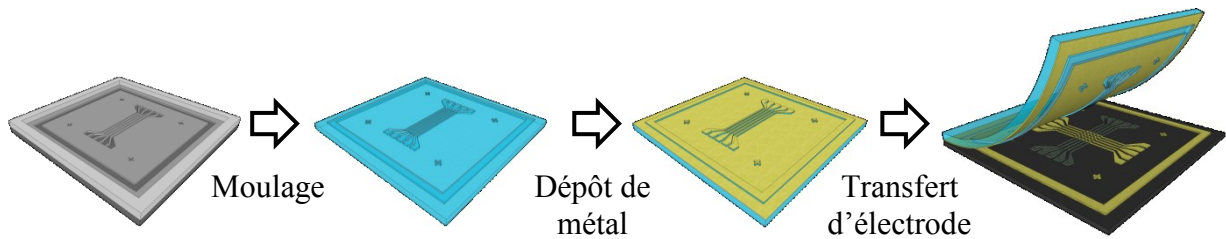


Figure 2-28: Etapes du micro-contact printing. Les électrodes désirées est fabriqué par lithographie. Les électrodes sont ensuite moulées en PDMS dans ce négatif. Une couche de métal est alors évaporée sur le tampon ainsi créé. Pour finir, le tampon est appliqué sur le substrat afin de déposer les électrodes métalliques. Ce dépôt « doux » permet de ne pas endommager la couche organique préalablement greffée sur le substrat.

En plus de la fabrication de matrices, les avantages qu'apporterait cette technique sont importants. Elle permettrait de facilement contrôler les différents paramètres géométriques des dispositifs (surface et épaisseur de jonction). En effet, les deux séries d'électrodes étant fabriquées par lithographie, la largeur des électrodes est parfaitement contrôlée dans les limites de résolution des appareils de lithographie utilisés (d'une précision de quelques dizaines de nm pour la lithographie électronique et de l'ordre du μm pour la photolithographie). De plus, l'épaisseur peut être contrôlée grâce à la maîtrise de l'électro-greffage. Cette méthode de fabrication permettrait donc de réaliser un grand nombre de dispositifs tout en faisant évoluer leurs paramètres géométriques.

Dans ce chapitre, nous avons proposé une étude bibliographique sur les memristors utilisant des complexes organométalliques redox. Nous avons ensuite analysé les propriétés de la molécule que nous utilisons pour nos memristors par une combinaison de techniques (voltammétrie cyclique, XPS, ATG, Raman). Nous avons enfin présenté la méthode de fabrication des différentes structures que nous utilisons pour mesurer nos dispositifs.

Le chapitre 3 va être consacré à l'étude des performances de nos memristors dans le cadre des besoins définis au chapitre 1.

Références

- Sortino, S., Petralia, S., Conoci, S. & Di Bella, S. Novel Self-Assembled Monolayers of Dipolar Ruthenium(III/II) Pentaammine(4,4'-bipyridinium) Complexes on Ultrathin Platinum Films as Redox Molecular Switches. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1122–1123 (2003).
- Seo, K., Konchenko, A. V., Lee, J., Bang, G. S. & Lee, H. Electron transport processes in on/off states of a single alkyl-tailed metal complex molecular switch. *J. Mater. Chem.* **19**, 7617–7624 (2009).
- Lee, J., Chang, H., Kim, S., Bang, G. S. & Lee, H. Molecular Monolayer Nonvolatile Memory with Tunable Molecules. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **48**, 8501–8504 (2009).
- Seo, S. *et al.* Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Electronic Contacts for Molecular Monolayer Junctions. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **51**, 108–112 (2012).
- Pradhan, B. & Das, S. Role of new bis(2,2'-bipyridyl)(triazolopyridyl)ruthenium(II) complex in the organic bistable memory application. *Chem. Mater.* **20**, 1209–1211 (2008).
- Paul, N. D., Rana, U., Goswami, S., Mondal, T. K. & Goswami, S. Azo anion radical complex of rhodium as a molecular memory switching device: isolation, characterization, and evaluation of current-voltage characteristics. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6520–6523 (2012).
- Jousselman, B. *et al.* One-step electrochemical modification of carbon nanotubes by ruthenium complexes via new diazonium salts. *J. Electroanal. Chem.* **621**, 277–285 (2008).
- Serr, B. R., Andersen, K. A., Elliott, C. M. & Anderson, O. P. A triply-bridged dinuclear tris(bipyridine)iron(II) complex: synthesis and electrochemical and structural studies. *Inorg. Chem.* **27**, 4499–4504 (1988).
- Hong, Y.-R. & Gorman, C. B. Synthetic Approaches to an Isostructural Series of Redox-Active, Metal Tris(bipyridine) Core Dendrimers. *J. Org. Chem.* **68**, 9019–9025 (2003).
- Itoh, T. & McCreery, R. L. In Situ Raman Spectroelectrochemistry of Electron Transfer between Glassy Carbon and a Chemisorbed Nitroazobenzene Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10894–10902 (2002).
- Yutaka, T. *et al.* Synthesis, Characterization, and Photochemical Properties of Azobenzene-Conjugated Ru(II) and Rh(III) Bis(Terpyridine) Complexes. *Inorg. Chem.* **40**, 4986–4995 (2001).
- Kim, T.-W., Wang, G., Lee, H. & Lee, T. Statistical analysis of electronic properties of alkanethiols in metal-molecule-metal junctions. *Nanotechnology* **18**, 315204 (2007).
- Zhou, C., Deshpande, M. R., Reed, M. A., Ii, L. J. & Tour, J. M. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 611–613 (1997).
- Bang, G. S. *et al.* High-Fidelity Formation of a Molecular-Junction Device Using a Thickness-Controlled Bilayer Architecture. *Small* **4**, 1399–1405 (2008).
- Kim, D.-H., Lee, H., Song, C.-K. & Lee, C. Fabrication of nanosized molecular array device and logic gate using dimethyl-phenylethynyl thiol. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 3470–3473 (2006).
- Ru, J., Szeto, B., Bonifas, A. & McCreery, R. L. Microfabrication and Integration of Diazonium-Based Aromatic Molecular Junctions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 3693–3701 (2010).
- Fillaud, L. *Elaboration de systèmes électrocomutables à propriétés magnétiques : de la synthèse vers la fabrication de jonctions métal/molécule/métal.* (Paris 7, 2012). at <<http://www.theses.fr/2012PA077152>>
- Akkerman, H. B., Blom, P. W. M., de Leeuw, D. M. & de Boer, B. Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* **441**, 69–72 (2006).
- Wilbur, J. L., Kumar, A., Kim, E. & Whitesides, G. M. Microfabrication by microcontact printing of self-assembled monolayers. *Adv. Mater.* **6**, 600–604 (1994).
- Li, C. *et al.* Fabrication approach for molecular memory arrays. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 645–647 (2003).
- He, J. *et al.* Metal-free silicon-molecule-nanotube testbed and memory device. *Nat. Mater.* **5**, 63–68 (2006).
- Zhou, W. *et al.* An electrical switch based on Ag-tetracyanoquinodimethane sandwiched by crossed carbon nanotube electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 123115 (2008).
- Min, M., Seo, S., Lee, S. M. & Lee, H. Voltage-Controlled Nonvolatile Molecular Memory of an Azobenzene Monolayer through Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Contacts. *Adv. Mater.* **25**, 7045–7050 (2013).
- Seo, S., Min, M., Lee, S. M. & Lee, H. Photo-switchable molecular monolayer anchored between highly transparent and flexible graphene electrodes. *Nat. Commun.* **4**, 1920 (2013).
- Feng, X., Liao, A. D., Estrada, D. & Pop, E. Low-power Switching of Phase-change Materials with Carbon Nanotube Electrodes. *Science* **331**, (2011).
- Chai *et al.* Nanoscale bipolar and complementary resistive switching memory based on amorphous carbon. *Electron Devices IEEE Trans. On* **58**, 3933–3939 (2011).
- Tsai, C.-L., Xiong, F., Pop, E. & Shim, M. Resistive Random Access Memory Enabled by Carbon Nanotube Crossbar Electrodes. *ACS Nano* **7**, 5360–5366 (2013).
- Brunel, D. *et al.* Integrating Multiple Resistive Memory Devices on a Single Carbon Nanotube. *Adv. Funct. Mater.* n/a–n/a (2013). doi:10.1002/adfm.201300775

29. Zhou, C., Muller, C. J., Deshpande, M. R., Sleight, J. W. & Reed, M. A. Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1160–1162 (1995).
30. Park, H., Lim, A. K. L., Alivisatos, A. P., Park, J. & McEuen, P. L. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 301–303 (1999).
31. Monthieux, M. & Kuznetsov, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon* **44**, 1621–1623 (2006).
32. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
33. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).
34. Bethune, D. S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**, 605–607 (1993).
35. Ebbesen, T. W. & Ajayan, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* **358**, 220–222 (1992).
36. Kiang, C.-H., Goddard, W. A. I., Beyers, R., Salem, J. R. & Bethune, D. S. Catalytic Synthesis of Single-Layer Carbon Nanotubes with a Wide Range of Diameters. *J. Phys. Chem.* **98**, 6612–6618 (1994).
37. Journet, C. *et al.* Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* **388**, 756–758 (1997).
38. Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T. & Smalley, R. E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49–54 (1995).
39. Thess, A. *et al.* Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* **273**, 483–487 (1996).
40. Maser, W. K. *et al.* Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method. *Chem. Phys. Lett.* **292**, 587–593 (1998).
41. Endo, M. *et al.* The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1841–1848 (1993).
42. José-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendón, L. & Santiesteban, J. G. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 202–204 (1993).
43. Fonseca, A. *et al.* Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts. *Appl. Phys. A* **67**, 11–22 (1998).
44. Kong, J., Cassell, A. M. & Dai, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **292**, 567–574 (1998).
45. Cassell, A. M., Raymakers, J. A., Kong, J. & Dai, H. Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6484–6492 (1999).
46. Yao, Z., Kane, C. L. & Dekker, C. High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2941–2944 (2000).
47. Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M. & Dai, H. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature* **424**, 654–657 (2003).
48. Cazin d'Honinchtun, H., Galdin-Retailleau, S., Bournel, A., Dollfus, P. & Bourgoïn, J.-P. Monte Carlo study of coaxially gated CNTFETs: capacitive effects and dynamic performance. *Comptes Rendus Phys.* **9**, 67–77 (2008).
49. Lu, J. P. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1297–1300 (1997).
50. Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N. & Treacy, M. M. J. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* **58**, 14013–14019 (1998).
51. Yu, M.-F., Files, B. S., Arepalli, S. & Ruoff, R. S. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5552–5555 (2000).
52. Yakobson, B. I., Brabec, C. J. & Bernholc, J. Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511–2514 (1996).
53. Charlier, J.-C., Blase, X. & Roche, S. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 677–732 (2007).
54. Loiseau, A.; Launois-Bernede, P.; Petit, P.; Roche, S.; Salvétat, J.-P. *Understanding Carbon Nanotubes - From Basics to Applications.* **677**, (SPRINGER).

Chapitre 3 : Etude du memristor et de ses performances

Ce troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés et des performances des memristors organiques présentés au chapitre précédent. Afin de pouvoir intégrer ces dispositifs dans un futur circuit à apprentissage, il est essentiel d'analyser certaines propriétés et de les comparer aux caractéristiques nécessaires définies au chapitre 1.IV.

En premier lieu, nous étudions le mode de fonctionnement de cette mémoire. Nous analysons ensuite l'endurance, la variabilité ainsi que le temps de rétention. Par la suite, nous testons la présence et l'accessibilité de niveaux de conductivité intermédiaires pour différents modes de fonctionnement. Pour finir, nous étudions à nouveau les propriétés d'endurance et de rétention mais en mode impulsif car c'est le mode de fonctionnement privilégié pour l'intégration dans un circuit. Nous caractérisons alors la durée d'impulsion minimale pour obtenir un changement d'état, c'est-à-dire, la vitesse de programmation.

Sauf indication contraire, toutes les mesures sont réalisées sur des jonctions horizontales telles que présentées au chapitre précédent. Certaines mesures sont réalisées sur des échantillons utilisant un nanotube comme électrode supérieure (pour les besoins d'une publication) mais ceci n'affecte pas les conclusions. Les différences entre les deux structures sont abordées dans la partie II b.

I. Mode de fonctionnement des memristors

La Figure 3-1 présente la réponse en courant du memristor lors de l'application d'une rampe de tension de 0 à 7 V. Aux tensions comprises entre 0 V et 2,9 V (plage de lecture), la conductance augmente de manière exponentielle. Lorsque la valeur de 2,9 V est dépassée, la conductance du dispositif augmente très fortement. Nous appelons « écriture » cette commutation d'un état de basse conductance (OFF) vers un état de haute conductance (ON) et $V_{\text{écriture}}$, la tension associée. Continuer d'augmenter la tension appliquée engendre une augmentation de la conductivité de l'état ON jusqu'à une tension produisant une chute rapide de conductance. Ce passage de l'état ON vers l'état OFF est appelé « effacement » et se déroule à une tension que nous appelons $V_{\text{effacement}}$. Nous remarquons que $V_{\text{écriture}}$ et $V_{\text{effacement}}$ sont du même signe et que $V_{\text{écriture}}$ est plus faible que $V_{\text{effacement}}$; ce memristor est unipolaire.

I. Mode de fonctionnement des memristors

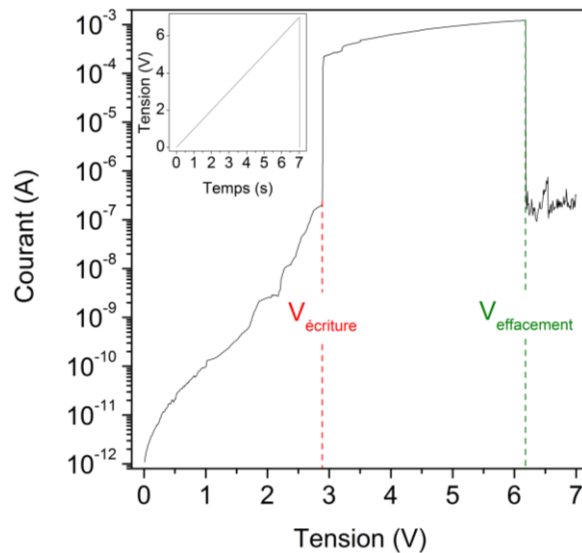


Figure 3-1 : Courbe I-V en échelle semi-logarithmique obtenue lors de l'application d'une rampe de tension entre 0 et 7 V (la tension appliquée est représentée dans l'encadré).

Il est important de noter que l'augmentation du courant dans la plage de lecture (entre 0 V et $V_{\text{écriture}}$) se fait sans effet mémoire comme le montre la Figure 3-2a. En partant de 0 V, la tension est augmentée jusqu'au point b (= 1,5 V). Puis la tension est à nouveau diminuée jusqu'à 0 V, montrant qu'il n'y a aucune augmentation de la conductivité. Par la suite, nous avons reproduit ce schéma de mesure mais en augmentant la valeur du point b (= 3,5 V). Les données sont présentées Figure 3-2b.

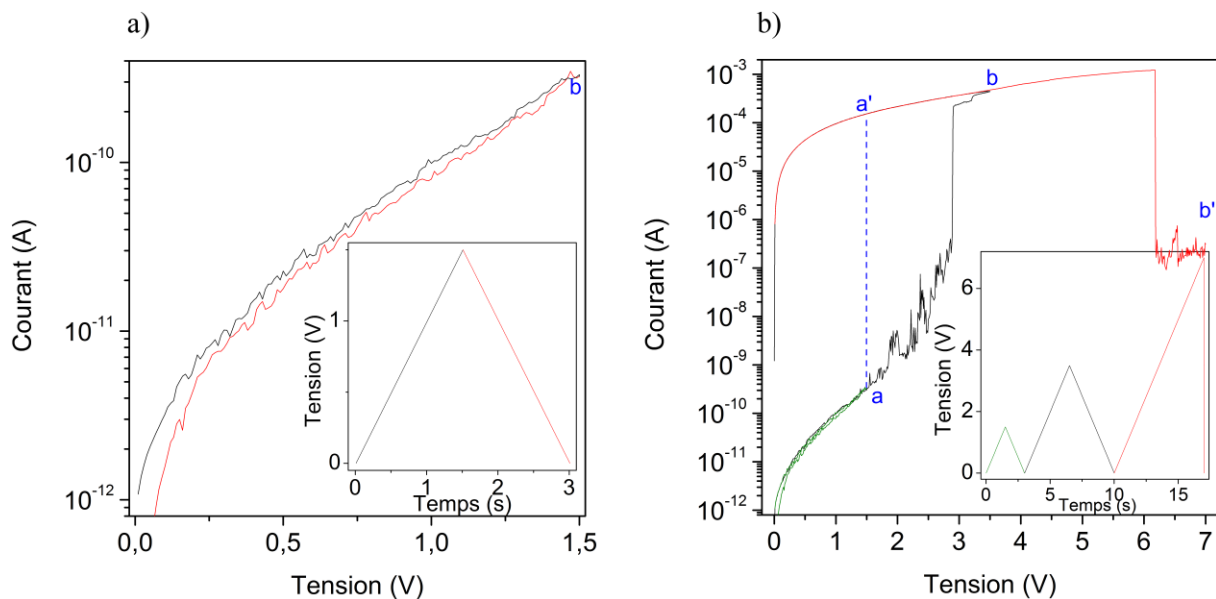


Figure 3-2 : a) Courbe I-V obtenue lors de l'application d'une rampe de tension 0 V \rightarrow 1,5 V \rightarrow 0 V (le chronogramme de tension est représenté dans l'encadré). b) Courbe I-V obtenue lors de l'application d'une rampe de tension 0 V \rightarrow 3,5 V \rightarrow 0 V \rightarrow 7V (la tension appliquée est représentée dans l'encadré). Ce type de chronogramme nous permet de tester la stabilité du dispositif dans l'état de basse conductivité et de haute conductivité lors d'un retour à 0 V. De plus, il ramène le dispositif dans son état de basse conductivité initial en fin de cycle. La courbe verte est reprise de a).

Le premier résultat visible est la brusque augmentation de courant entre les points a (tension maximale de la Figure 3-2a) et b. La tension est ensuite ramenée à 0 V en passant par le point a'. Le point a' a une conductivité bien plus importante que le point a. Nous pouvons donc affirmer qu'il y a eu changement d'état. La deuxième montée (courbe rouge) repasse par le

point a'. Cela valide la mémorisation de cet état lorsque la polarisation est coupée. De plus, nous pouvons voir que la descente en tension entre b et 0 V (en noir) et la montée qui suit (en rouge) se superposent parfaitement. Cela indique qu'aucune perte de conductivité n'a eu lieu. Enfin, l'augmentation de la tension jusqu'au point b' permet l'effacement du dispositif. Nous concluons que cette mémorisation n'a lieu qu'après le dépassement de $V_{écriture}$, qu'elle est stable même si la polarisation est coupée et qu'elle est réversible.

Nous allons maintenant étudier la caractéristique I-V du memristor lors de l'application d'une rampe de tension $0\text{ V} \rightarrow -4\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow -8\text{ V}$. Ces résultats sont présentés sur la Figure 3-3. Nous remarquons que le comportement général ainsi que les valeurs des tensions d'écriture et d'effacement sont identiques à celles obtenues précédemment. Nous en concluons que la réponse est symétrique par rapport à l'origine. La seule différence se situe au niveau du courant maximum à l'état ON. Il est légèrement supérieur lorsque la rampe appliquée est négative. Cependant, dans la suite de ce manuscrit, nous allons considérer le memristor comme ayant un comportement symétrique par rapport à l'origine pour l'application de tensions positives et négatives.

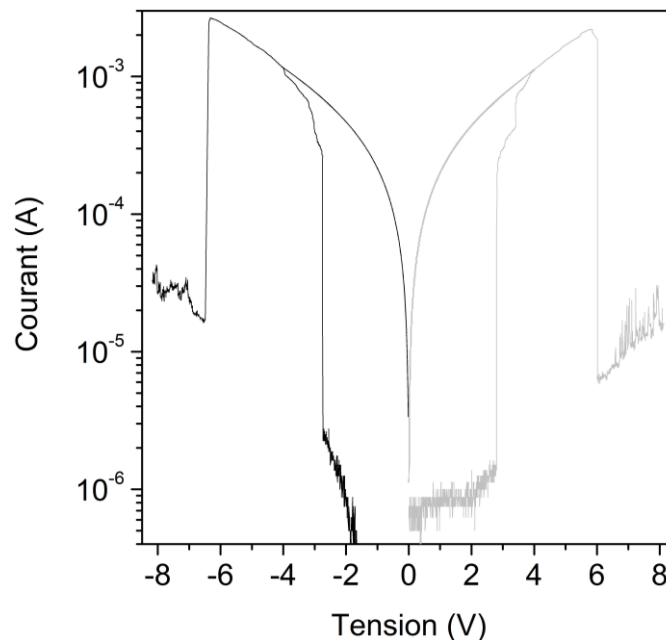


Figure 3-3 : Courbe I-V obtenue lors de l'application d'une rampe de tension $0\text{ V} \rightarrow -4\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow -8\text{ V}$ pour la courbe noire et $0\text{ V} \rightarrow 4\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow 8\text{ V}$ pour la courbe grise.

La Figure 3-4 montre la réponse en courant d'un memristor en fonction d'un triangle de tension $0\text{ V} \rightarrow 7\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$. La première partie, correspondant à la rampe de tension entre 0 V et 7 V (en noir), a le même comportement que celui décrit précédemment. La constatation importante de cette figure se situe sur la rampe de tension entre 7 V et 0 V (en rouge). En effet, nous notons l'apparition d'une deuxième tension d'écriture que nous appelons $V_{écriture2}$. Nous pouvons en déduire deux informations importantes. La première vient du fait que les deux tensions d'écriture ont des valeurs différentes, ce qui nous permet d'affirmer que ce n'est pas une valeur de tension particulière qui permet cette commutation mais le dépassement d'une valeur seuil. La deuxième information est que $V_{écriture2}$ est inférieure à $V_{effacement}$. Cela s'explique facilement en considérant les mécanismes d'écriture et d'effacement comme concurrents. En effet, lors du retour depuis 7 V, dès que la tension appliquée ne suffit plus pour effacer le dispositif, la commutation vers l'état ON a lieu. Elle est cependant moins

I. Mode de fonctionnement des memristors

efficace car le mécanisme d'effacement est plus présent à $V_{\text{écriture}2}$ qu'à $V_{\text{écriture}}$, même s'il n'est pas prépondérant. Notons que le décalage entre la valeur de tension $V_{\text{écriture}2}$ et $V_{\text{effacement}}$ peut varier en fonction de la vitesse de rampe à cause d'un effet cumulatif sur le courant passant dans le dispositif avant la commutation.

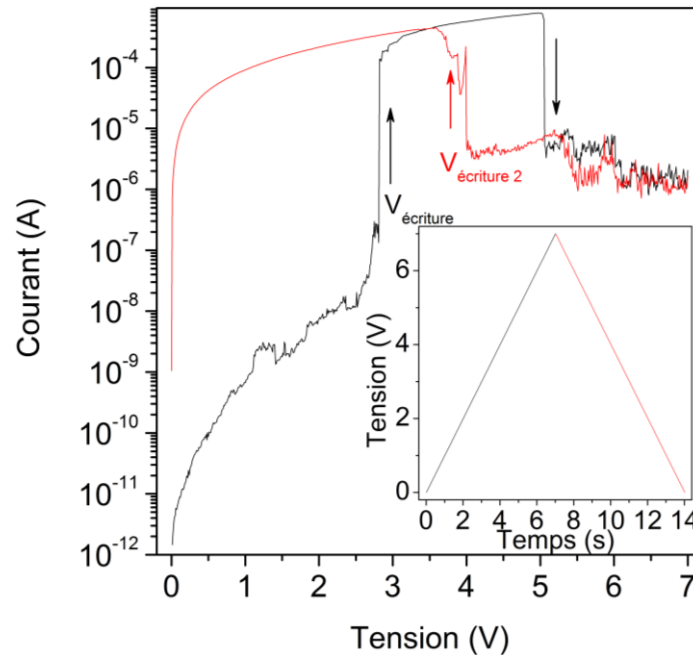


Figure 3-4 : Courbe I-V obtenue lors de l'application d'une rampe de tension $0 \rightarrow 7 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$ (présentée dans l'encadré). Nous constatons que sur le retour à 0 V (courbe rouge), le dispositif s'écrit à une tension supérieure à la tension d'écriture de la courbe noire.

Nous allons maintenant aborder les différences de comportement lorsque la durée de rampe varie. Comme le montre la Figure 3-5a, plus la vitesse de rampe est importante, plus la tension de seuil $V_{\text{écriture}}$ sera grande et plus la conductivité maximale de l'état ON sera faible. Cela peut nous montrer que la commutation est due à un effet cumulatif et donc qu'une vitesse de rampe plus importante va induire une augmentation de la tension d'écriture. Une fois une vitesse suffisamment importante atteinte, le dispositif ne pourra plus commuter dans l'état ON et restera isolant tout au long de la polarisation. Cette expérience confirme les conclusions précédentes, à savoir la concurrence entre les mécanismes d'écriture et d'effacement. En effet, nous constatons que la valeur de $V_{\text{écriture}}$ augmente avec la vitesse jusqu'à dépasser la valeur de $V_{\text{effacement}}$ rendant ainsi impossible toute commutation vers l'état ON. Cette analyse est confirmée par la Figure 3-5b qui montre les statistiques des tensions de seuil $V_{\text{écriture}}$ et $V_{\text{effacement}}$ en fonction de la vitesse de rampe. En premier lieu, il est important de noter que ces statistiques ont été réalisées sur un échantillon de dix valeurs expliquant en partie le grand écart-type. De plus, pour la vitesse de rampe de 100 V/s , seules quatre valeurs sont disponibles. En effet, certaines mesures ont donné lieu à une commutation alors que d'autres non.

Nous remarquons que la valeur moyenne des tensions $V_{\text{écriture}}$ augmente régulièrement lorsque la vitesse de rampe augmente. Cette observation valide la première impression donnée par la Figure 3-5a.

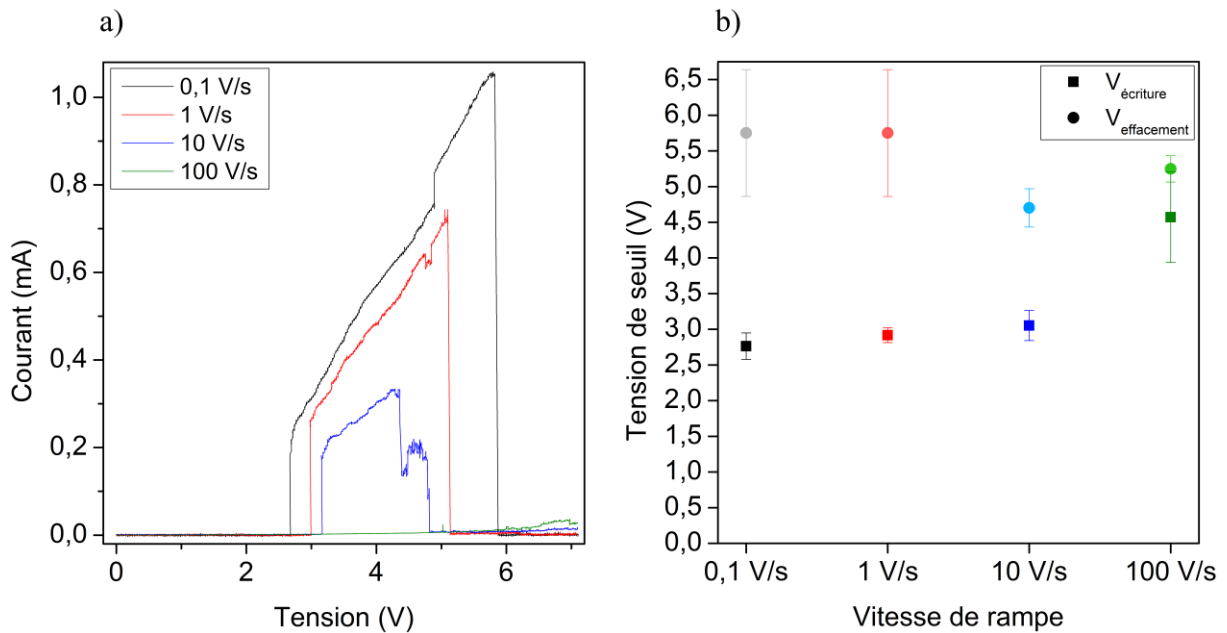


Figure 3-5 : a) Courbe I-V obtenue lorsqu'une rampe de tension $0 \rightarrow 7$ V est appliquée avec différentes vitesses de rampe (même chronogramme que dans la Figure 3-1). b) Moyenne et écart-type en fonction de la vitesse de rampe pour les tensions de seuil $V_{\text{écriture}}$ et $V_{\text{effacement}}$. La statistique a été réalisée sur 10 points (4 pour 100 V/s, voir détails dans le texte).

La grande dispersion pour $V_{\text{effacement}}$ à 0,1 V/s et 1 V/s nous empêche de conclure sur l'évolution de cette tension de seuil. Nous pouvons cependant affirmer que l'évolution de la tension d'effacement est faible. Les tendances issues de cette statistique nous permettent de valider l'hypothèse d'un mécanisme concurrent soulevée précédemment. En effet, nous remarquons le recouvrement des deux gammes de tensions de seuils à 100 V/s. Or, nous avons constaté que toutes les mesures à cette vitesse ne présentent pas de commutation. Nous concluons que l'écriture du dispositif n'a pas lieu dans le cas où la tension d'écriture est plus grande que la tension d'effacement.

Notons dès à présent que cette valeur de 100 V/s **n'est pas la vitesse limite** permettant la commutation. Lorsque nous n'utilisons plus des rampes de tension mais des impulsions, la commutation peut être bien plus rapide, comme nous le verrons plus tard.

Cette partie nous a permis d'aborder le comportement du memristors lors de stimuli sous forme de rampes de tension. Il est important de constater que le dispositif est unipolaire, symétrique par rapport à l'origine et que les mécanismes d'écriture et d'effacement sont concurrents dans certaines gammes de tensions. Maintenant que le comportement global du memristor est établi, nous allons étudier en détails ses performances en fonction des critères définis dans le chapitre précédent.

II. Endurance, variabilité intra-dispositif et temps de rétention

Dans cette seconde partie nous caractérisons les propriétés nécessaires pour l'utilisation du memristor dans un circuit tel que celui présenté dans le chapitre précédent. Nous mesurons l'endurance, la variabilité ainsi que le temps de rétention des memristors. Dans le même temps, nous analysons les différences entre les dispositifs à nanotubes et les dispositifs horizontaux.

a) Endurance et variabilité

Afin de tester l'endurance en même temps que la variabilité, nous utilisons le même cycle de tension que pour vérifier la mémorisation de l'état ON (Figure 3-2b). Cela nous permet d'extraire les tensions de seuil $V_{\text{écriture}}$ et $V_{\text{effacement}}$ et de visualiser la séparation des deux états mémorisés au cours des différents cycles. Nous reproduisons cette expérience un grand nombre de fois successivement afin d'extraire des statistiques sur ces paramètres. Ces statistiques sont présentées Figure 3-6. La première constatation est que l'application de 340 cycles de lecture/écriture/lecture/effacement (R/W/R/E) comme décrits ci-dessus (Figure 3-6a) au memristor ne modifie pas ses propriétés. En effet, le rapport entre l'état de haute conductivité et celui de basse conductivité (rapport $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$) est supérieur à 100 et reste constant tout au long de la mesure. Il faut noter que la conductivité de l'état OFF n'est pas correctement résolue ici car il est très difficile de mesurer une conductivité rapidement et sur une grande gamme. En effet, si une mesure requiert un changement de calibre du convertisseur courant-tension, la durée de mesure sera allongée. Plus l'écart entre les valeurs est important, plus la mesure est longue. Pour pouvoir réaliser ces mesures dans un temps raisonnable, nous avons donc choisi d'utiliser un calibre fixe, au détriment de la précision sur la mesure de l'état OFF. La qualité réelle du rapport $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ est cependant claire sur la Figure 3-3

La statistique sur la tension de seuil en écriture est représentée en rouge. Elle a été ajustée avec une fonction gaussienne. Nous obtenons une courbe centrée en $\mu = 2,52$ V dont l'écart-type $\sigma = 0,16$ V révèle une faible dispersion. La statistique sur la tension de seuil en effacement est représentée en bleu. Comme précédemment, elle a été ajustée avec une fonction gaussienne qui est centrée en $\mu = 5,38$ V et avec $\sigma = 0,7$ V. Nous remarquons que cette statistique est significativement plus dispersée que la précédente. Cependant cette dispersion n'a pas de conséquences sur l'utilisation du memristor telle que nous l'envisageons. En effet, les tensions d'écriture et d'effacement mesurées sont des tensions minimum permettant la commutation. Il est donc possible de commuter les dispositifs à des tensions supérieures. Le critère important est plutôt qu'il n'y ait pas de recouvrement entre les deux dispersions afin de ne pas obtenir de commutations non désirées. Or, nos deux statistiques ne se recouvrent pas et laissent même une grande plage de tensions disponibles entre elles. Il sera donc possible de sélectionner des paramètres permettant un fonctionnement optimum du memristor.

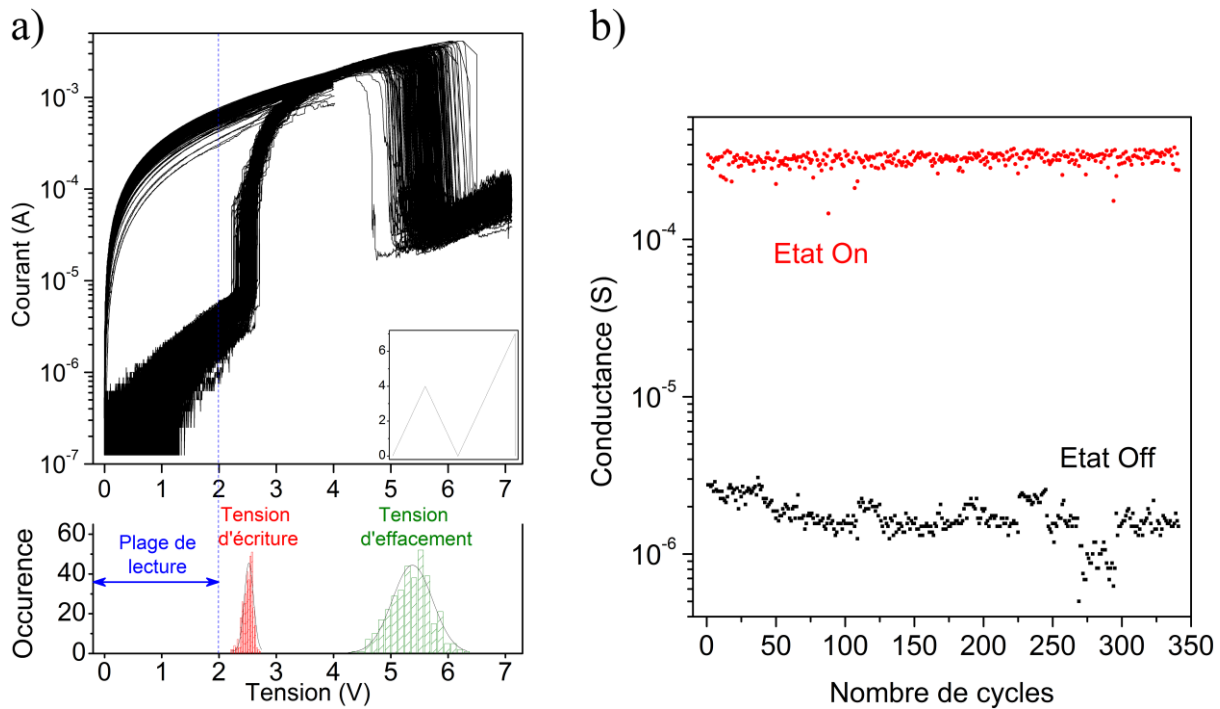


Figure 3-6 : a) En haut sont représentés 340 cycles I-V consécutifs. Le cycle se décompose en une montée en tension entre 0 et 4 V puis une descente jusqu'à 0 V suivie par une augmentation de la tension jusqu'à 7V et d'un retour rapide à 0 V (la tension appliquée est représentée dans l'encadré). Le graphe du dessous correspond aux statistiques des tensions de seuils d'écriture en rouge ($V_{écriture}$) et d'effacement en vert ($V_{effacement}$). b) Conductance du dispositif en fonction du nombre de cycles de lecture/écriture/lecture/effacement. En rouge (noir) est représentée la conductance de l'état ON (OFF) à chaque cycle.

L'évolution de la conductance en fonction du nombre de cycles de R/W/R/E est présentée Figure 3-6b. Ces mesures sont issues des données de la Figure 3-6a. Le courant de chacun des états a été extrait à 2 V puis présenté en fonction du nombre de cycles. Nous remarquons que la conductance évolue très peu lors de ces 340 cycles R/W/R/E ce qui permet le maintien d'un rapport I_{ON}/I_{OFF} de 10^2 . Les décalages de conductance dans l'état OFF observés entre les points 275 et 300 sont principalement dus aux difficultés de mesurer rapidement et sur une grande plage de courant comme explicité précédemment. De même, nous avons extrait ces données à 2 V pour limiter ce problème. Cependant, comme il sera démontré dans le paragraphe IV, Figure 3-17, le rapport I_{ON}/I_{OFF} diminue exponentiellement avec la tension de lecture. Par extrapolation, ceci donnerait un rapport d'au moins 490 à 0,5 V pour les mesures présentées ci-dessus. Ce rapport important, combiné avec une endurance de plus de 300 cycles, place notre dispositifs parmi les meilleurs au sein des mémoires résistives organiques.¹ Notons que cette limitation à 340 cycles de mesures est principalement due à la durée de mesure. En effet, nous avons réalisé sur le même échantillon d'autres mesures à posteriori en utilisant une source de tension différente. Certaines propriétés de cette source nous empêchent de traiter ces cycles de la même manière que ceux présentés ci-dessus. Cependant, nous avons réalisé plus de 850 cycles consécutivement. Dans tous les cas une endurance de 300 cycles est suffisante par rapport aux critères définis dans le chapitre 1 pour permettre l'apprentissage successif de plusieurs fonctions.

b) Différences entre dispositifs à nanotubes et dispositifs horizontaux

Afin de déterminer les différences de comportement entre les dispositifs à nanotubes et les dispositifs horizontaux, nous réalisons une série de cycles R/W/R/E comme précédemment

II. Endurance, variabilité intra-dispositif et temps de rétention

sur un échantillon à CNT. La Figure 3-7a présente l'évolution du courant de l'état ON dans la plage de lecture pour un échantillon à nanotube (en noir) et pour un échantillon horizontal (en rouge). Nous remarquons que le courant maximum dans l'état ON du dispositif à nanotube est plus faible. Cette limitation en courant vient de la résistance en série ajoutée par le CNT. En effet, la courbe de l'évolution du courant passant dans le CNT seul (mesure effectuée sur le même CNT que celui utilisé dans le dispositif à nanotube, mais indépendamment) présentée sur la même figure (en bleu) montre que la résistance du nanotube est plus grande que celle de l'échantillon horizontal et du même ordre de grandeur que l'échantillon à CNT. Notons que le décalage entre les courbes noire et rouge vient du fait que la longueur du nanotube mesurée est plus grande dans le cas de la mesure du CNT seul mais aussi de la nécessité d'une deuxième prise de contact sur le CNT, lors de la mesure du CNT seul, ce qui ajoute une résistance en série non négligeable.

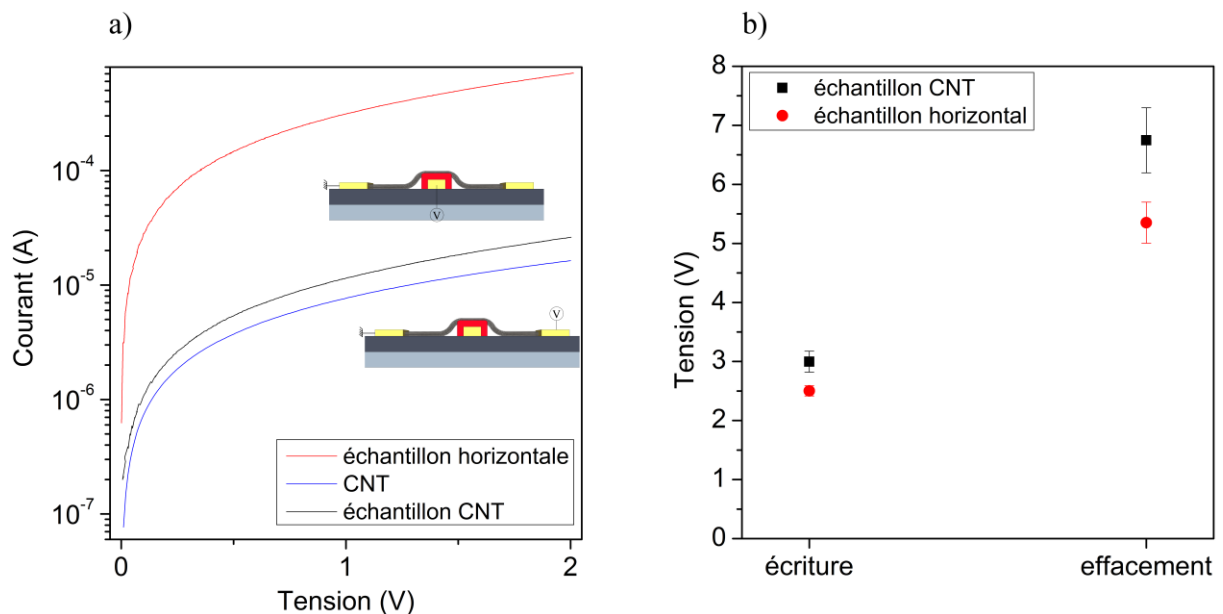


Figure 3-7 : a) Evolution du courant dans la plage de lecture d'un échantillon horizontal (rouge), d'un échantillon à nanotube (noir) et du nanotube adressant l'échantillon à nanotube (bleu). b) Moyenne et écart-type pour les tensions d'écriture et d'effacement pour un échantillon à nanotube (noir) et un échantillon horizontal (rouge). Les données sont obtenues de la même manière que pour la figure précédente avec 205 cycles pour l'échantillon à nanotube et 340 cycles pour l'échantillon horizontal.

La Figure 3-7b présente la moyenne et l'écart-type pour les tensions d'écriture et d'effacement pour un échantillon à nanotube (en noir, 205 cycles de mesures) et pour un échantillon horizontal (en rouge, 340 cycles de mesures). Nous remarquons que les tensions d'écriture et d'effacement sont plus importantes pour l'échantillon à CNT. Cela est dû à la présence de la résistance en série du CNT qui réduit la chute de potentiel à travers le film organique. Cette analyse est confirmée par l'écart plus grand entre les tensions d'effacement qu'entre les tensions d'écriture. En effet la résistance du complexe lors de l'effacement est plus grande que celle du CNT, alors que l'inverse se produit lors de l'écriture. L'influence de la résistance série ajoutée par le CNT est donc plus importante lors de l'effacement. Pour vérifier cela, nous réalisons des mesures sur un échantillon horizontal en série avec une diode. Cela nous permet d'avoir une résistance très importante en série uniquement pour des tensions négatives. La caractéristique de la diode pour les tensions négatives est présentée Figure 3-8a. Nous remarquons sur la Figure 3-8b que lorsque la diode est passante, le processus de commutation se déroule comme décrit ci-dessus. Mais, quand la diode est bloquante il est

impossible de commuter le dispositif pour des tensions inférieures ou égales à 10 V. La tension d'écriture est alors bien plus importante (de l'ordre de 17 V comme présenté dans la Figure 3-8c).

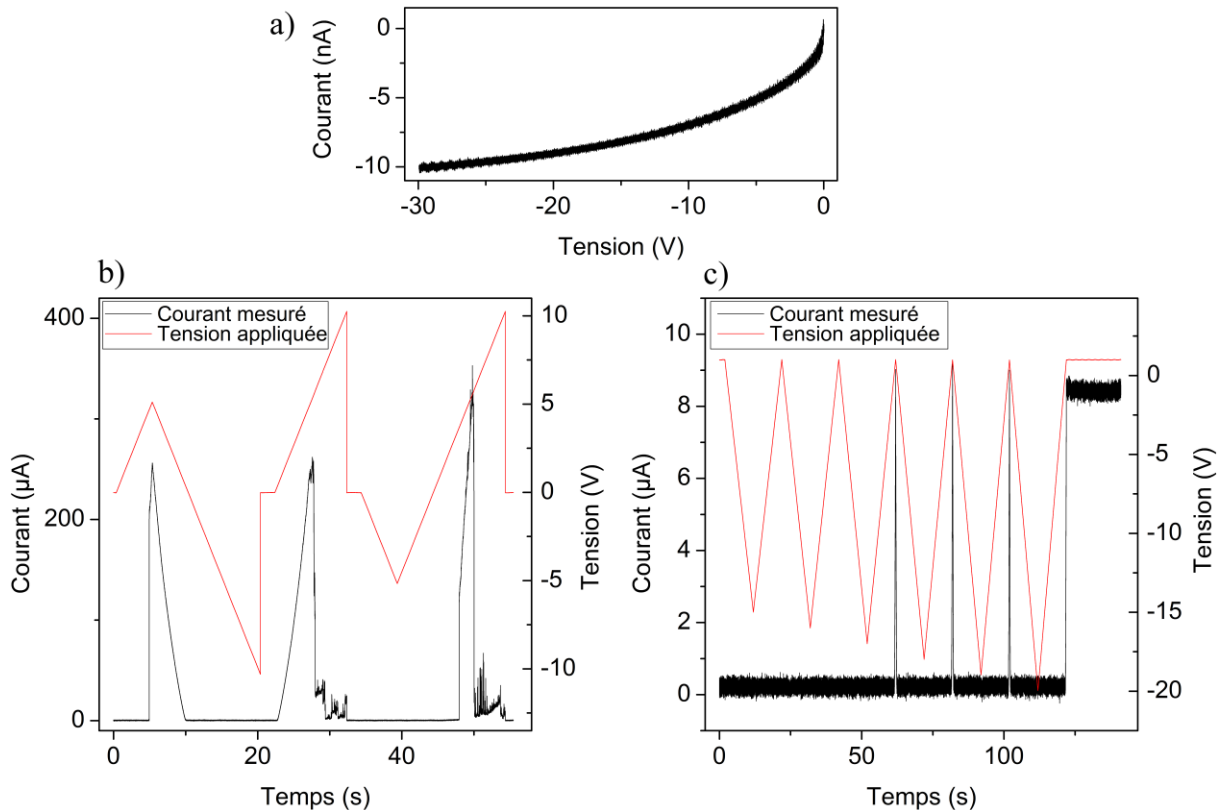


Figure 3-8 : a) Caractéristique I-V de la diode utilisée pour les tensions négatives. b) En noir (rouge) est représenté le courant mesuré (tension appliquée) aux bornes d'un memristor en série avec une diode en fonction du temps. La diode étant bloquante pour les tensions négatives. c) Mêmes courbes que b) pour des tensions allant jusqu'à 20V.

Nous concluons que seules ces deux différences, la conductance dans l'état ON et le décalage des tensions d'écriture et d'effacement, existent entre ces deux structures.

c) Temps de rétention

Dans l'optique d'une utilisation en circuit, ces caractéristiques d'endurance et de dispersion ne seront utiles que si notre dispositif peut retenir une information suffisamment longtemps pour pouvoir être exploitée. C'est pour cela que nous caractérisons le temps de rétention de l'état enregistré. Cette mesure est présentée Figure 3-9.

II. Endurance, variabilité intra-dispositif et temps de rétention

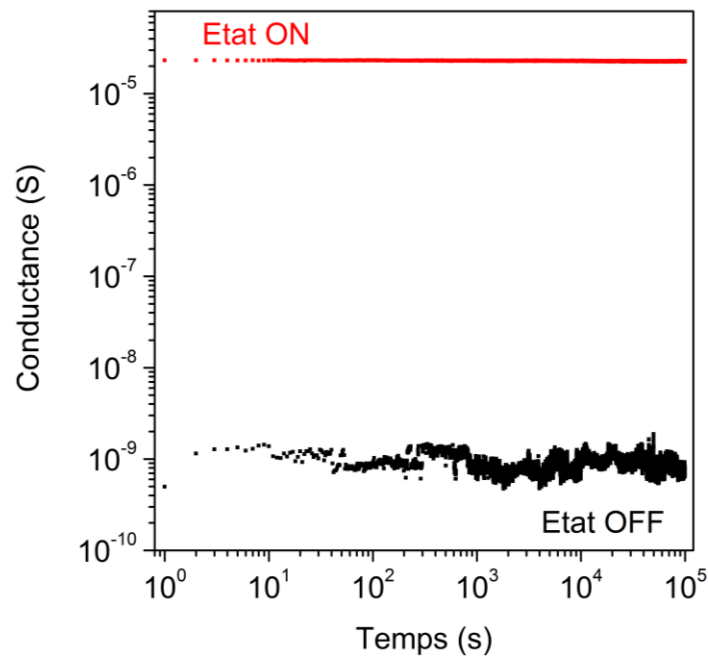


Figure 3-9 : Conductance du memristor en fonction du temps de rétention. En noir (rouge) est représentée la conductance du dispositif à l'état OFF (ON) lors de l'application en continu d'une tension de lecture de 0,1 V. Mesures réalisées sur un échantillon avec une électrode en nanotube de carbone.

Cette mesure a été réalisée de la manière suivante : le memristor a été commuté dans l'état désiré (ON ou OFF). Une polarisation de 0,1 V lui a ensuite été appliquée pendant toute la durée de la mesure, le courant étant mesuré chaque seconde. Nous avons calculé une diminution de la conductance de 2,5 % dans l'état ON et une variation quasi nulle pour l'état OFF après 10^5 secondes (≈ 28 h). Nous n'avons pas pu réaliser une mesure sur un temps plus long en raison de l'occupation des instruments de mesures du laboratoire partagés par différents projets. Notons que l'utilisation d'un calibre fixe et précis pour cette mesure ne nécessitant pas de commutation permet de bien résoudre l'état OFF.

Reprenons le calcul développé au chapitre 1 pour savoir si la capacité de rétention du memristor est suffisante. Nous avons $S_{ON} = 2,3 \times 10^{-5}$ S (appelé σ_n dans le chapitre 1) et $S_{OFF} = 9 \times 10^{-10}$ S (appelé σ_1 dans le chapitre 1). Nous aurons donc un écart entre chaque niveau de conductance p de $2,9 \times 10^{-6}$ S. En utilisant la formule développée dans le chapitre 1 qui relie le temps de rétention à la perte de conductance, nous calculons que le temps de rétention est la valeur pour laquelle une perte supérieure à 3,9 % de la conductance initiale se produit. Nous affirmons donc que le temps de rétention du memristor est supérieur à 28 heures ce qui est largement supérieur au critère de 10 heures que nous avons établi. Notons que nous calculons le pourcentage de perte uniquement pour l'état ON car c'est le cas le plus contraignant. De même, les oscillations de conductance visibles sur la mesure de l'état OFF sont suffisamment faibles pour ne pas être pénalisantes car elles sont inférieures au seuil de changement de niveau qui est égal à $S_{OFF} + p/2$.

III. Etats de conductivité intermédiaires

Nous avons montré dans les deux parties précédentes que nos memristors peuvent être utilisés efficacement comme mémoires binaires. Cependant, dans un circuit de type réseaux de neurones, il est essentiel que les synapses puissent être utilisées comme des dispositifs analogiques ou, à minima, qu'elles aient plusieurs états de conductance distincts afin de réduire considérablement la quantité de dispositifs nécessaires. C'est pour cette raison que cette troisième partie est consacrée à l'étude des niveaux intermédiaires au sein de nos memristors.

a) Caractéristiques des états intermédiaires atteints par limitation externe du courant

La première méthode que nous utilisons pour obtenir des états intermédiaires est la suivante. Nous appliquons une rampe de tension et limitons le courant délivré par la source à une valeur définie. Une fois cette valeur atteinte, nous ramenons la polarisation à 0 V. Une boucle de rétroaction contenant un ampèremètre est mise en place afin de stopper la rampe lorsque la valeur de courant fixée par l'utilisateur est atteinte. Un exemple est présenté Figure 3-10a. La Figure 3-10b représente l'évolution du courant aux bornes d'un memristor dans la plage de lecture.

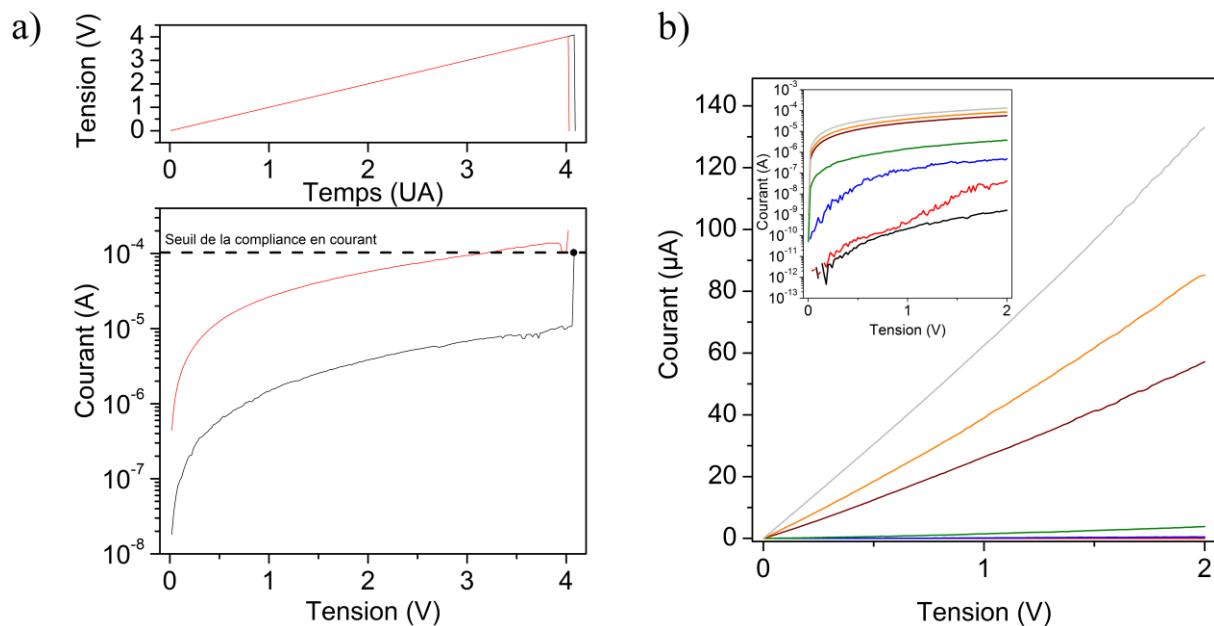


Figure 3-10 : a) Schéma de principe du protocole utilisé pour atteindre les états intermédiaires à l'aide d'une limite en courant. Une première valeur d'arrêt est choisie (ici 10⁻⁴ A symbolisée par le trait horizontal en pointillé) puis une rampe de tension est appliquée sur le dispositif (courbe noire). Une fois cette valeur atteinte, la rampe de tension est ramenée à 0 V. L'utilisateur peut ensuite choisir une nouvelle valeur limite et relancer le cycle (courbe rouge). b) Courbes I-V représentant l'évolution du courant dans la plage de lecture pour différents niveaux de limite (dans l'ordre de noir à gris clair : état initial, 100 nA, 1 µA, 10 µA, 100 µA, 200 µA et 500 µA). Les mêmes courbes sont représentées en échelle logarithmique dans l'encadré. Mesures réalisées sur un échantillon avec une électrode en nanotube de carbone.

La première constatation est que nous avons un nombre important d'états intermédiaires répartis sur une très large gamme de courant (six ordres de grandeur). De plus, cette technique

III. Etats de conductivité intermédiaires

permet un contrôle fin de la valeur de ces états intermédiaires. Par contre, elle possède un défaut rédhibitoire qui est sa complexité de mise en place au sein d'un circuit. De plus, cette complexité est encore accrue lorsque nous souhaitons un contrôle sur les états intermédiaires en effacement. En effet, cela nécessiterait d'augmenter considérablement la partie du circuit réalisée en électronique conventionnelle pour pouvoir différencier l'action en écriture de l'action en effacement. Or cette complexité accrue signifie une perte de place et une augmentation de la consommation, deux critères très peu compatibles avec les contraintes actuelles.

Notons toutefois que cette méthode reste très utilisée dans la littérature sans discussion sur son caractère intégrable.

b) Caractéristiques des états intermédiaires atteints par des rampes de tension

La première solution envisagée pour surmonter ce défaut est d'utiliser des rampes de tension de valeurs maximales différentes. Les résultats obtenus par cette technique sont présentés Figure 3-11a pour les états intermédiaires en écriture et Figure 3-11b pour ceux en effacement.

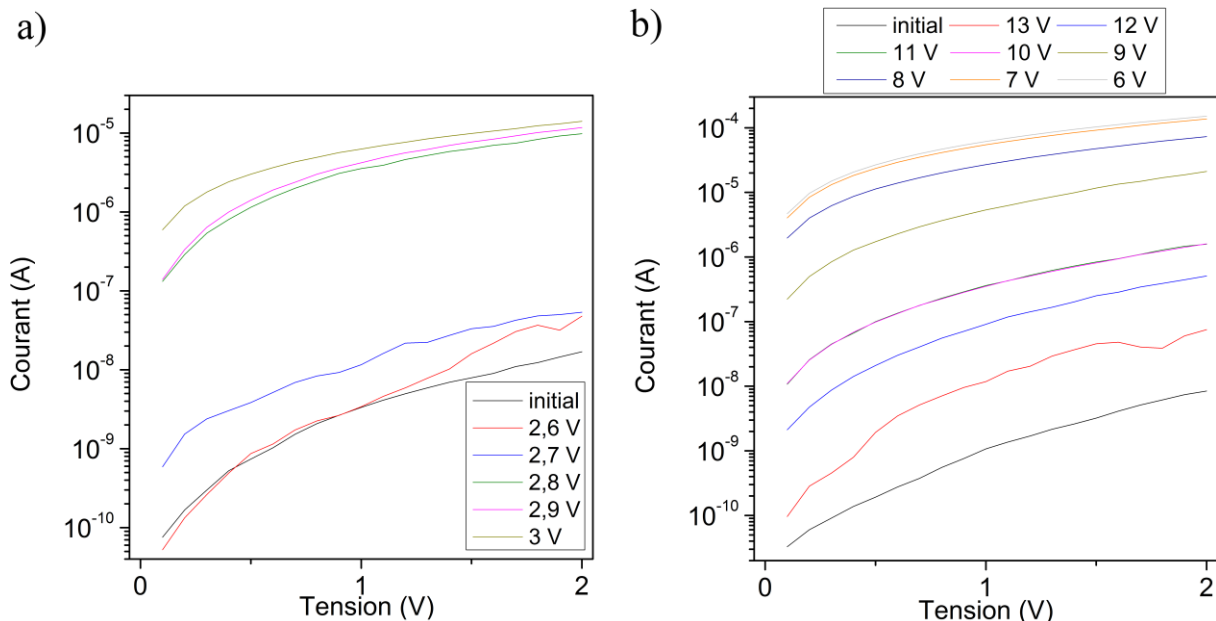


Figure 3-11 : a) Courbes I-V obtenues dans la plage de lecture pour différents niveaux intermédiaires obtenus en écriture. La valeur dans la légende représente la tension maximale atteinte par la rampe afin d'obtenir la courbe représentée. b) Mêmes courbes que a) mais pour les états intermédiaires en effacement. Mesure réalisée sur un échantillon avec une électrode en nanotube de carbone.

De prime abord, cette méthode semble efficace que ce soit en écriture ou en effacement. Cependant, nous pouvons voir qu'en écriture, la répartition des niveaux en fonction de la valeur maximale de la rampe de tension n'est pas linéaire. Il existe un saut de courant de deux ordres de grandeur dans la gamme de conductivité intermédiaire. Ce saut pourrait certainement être atténué en réduisant le pas d'augmentation de la tension maximale de la rampe mais il resterait trop important pour permettre un contrôle efficace. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 3-10a, en partant d'un état de conductivité donné, le saut vers le niveau intermédiaire suivant n'est pas nécessairement relié à une augmentation de la

valeur maximale de la rampe de tension. Cela est particulièrement vrai dans une zone de forte augmentation de conductivité. De plus, l'implémentation de cette augmentation de tension en fonction de la valeur de conductivité voulue nécessite également l'ajout d'électronique complexe dans le circuit. Tous les bénéfices de réduction de place et de puissance de cette technique seraient alors perdus. Une autre solution consisterait pour chaque changement de niveau intermédiaire à repartir à la valeur initiale de tension maximale de rampe puis de l'augmenter jusqu'au changement de conductivité. Cependant, l'augmentation drastique de la durée de convergence ainsi que la nécessité d'une électronique repérant le changement de conductivité pour stopper l'algorithme limiterait très fortement les avantages de cette méthode. Cette deuxième solution n'étant pas viable non plus, nous choisissons d'aborder différemment le problème. L'objectif de ces memristors est d'être utilisés dans un circuit neuromorphique. Or ce type d'architecture est, par nature, relativement tolérante vis-à-vis de la variabilité et des défauts. Nous décidons donc, au lieu d'essayer d'avoir un contrôle idéal sur les états intermédiaires, d'utiliser des méthodes moins contraignantes mais permettant un contrôle suffisant de ces états pour être efficace selon les critères établis dans le chapitre 1.

c) Caractéristiques des états intermédiaires atteints par des impulsions de tension

La solution optimale pour la réduction de la puissance dissipée ainsi que de la complexité des dispositifs électroniques nécessaires est l'utilisation d'impulsions de tension. Nous transformons donc le protocole précédent en une série d'impulsions de différentes hauteurs. Un exemple est présenté Figure 3-12a. Le chronogramme de tension utilisé pour caractériser ces états intermédiaires est représenté en rouge. La réponse en courant du dispositif est en noir. Nous remarquons que sur cet exemple, le protocole permet d'atteindre six états de conductivité différents pour six impulsions de tension de hauteurs différentes (3 V ; 3,5 V ; 4 V ; 4,5 V ; 5V ; 7V). Les quatre premières impulsions permettent l'écriture du dispositif dans quatre états de conductance différents. L'impulsion à 5 V commence l'effacement du dispositif qui est complètement achevé par l'impulsion à 7 V. Afin d'améliorer la caractérisation lors de l'effacement, nous reproduisons le protocole mais en changeant la hauteur des impulsions. Nous utilisons des impulsions entre 4,5 V et 7 V avec un pas d'augmentation de 0,5 V. Les résultats sont présentés Figure 3-12b.

III. Etats de conductivité intermédiaires

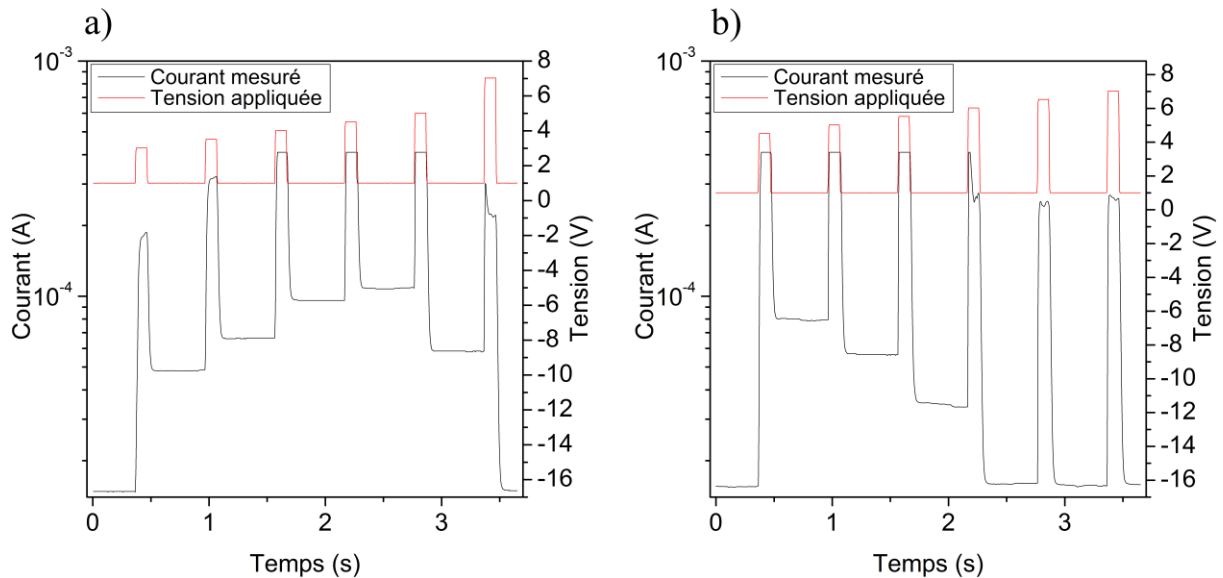


Figure 3-12 : a) En noir est représenté la courbe du courant mesuré en fonction du temps pour un chronogramme de tension représenté en rouge. Ces impulsions ont pour but de vérifier la présence d'états intermédiaires en écriture. b) Idem mais pour des états intermédiaires en effacement.

Comme l'a montré la figure précédente, la première impulsion de 4,5 V permet l'écriture du dispositif. Les trois impulsions suivantes (5 V ; 5,5 V et 6 V) réduisent de manière significative la conductivité du memristor. Enfin l'impulsion de 6,5 V ne la réduit que très faiblement et celle de 7 V n'a pas d'influence. Nous pouvons conclure que ce protocole d'obtention d'états intermédiaires est assez efficace. Cependant, il souffre d'un manque de régularité entre les différents niveaux atteints, un défaut qui reste peu gênant dans une optique neuro-inspirée. Il souffre aussi d'une diminution du rapport I_{ON}/I_{OFF} . Notons que nous pensons pouvoir atténuer ce dernier problème en changeant la conductivité initiale (ce qui sera prouvé au chapitre 5).

d) Caractéristiques des états intermédiaires atteints par des séries d'impulsions de tension

Toujours dans l'optique de diminution de la puissance consommée par le circuit, nous avons mis en place notre dernier protocole permettant d'atteindre des niveaux intermédiaires. Il consiste à envoyer une série d'impulsions de même hauteur afin d'obtenir des changements de conductivité. Une série d'impulsions de 3,4 V et de 1 ms en écriture est présentée Figure 3-13a. Nous remarquons une évolution rapide de la conductivité lors des quinze premières impulsions avec 75 % de la valeur finale atteinte. L'évolution de la conductivité est ensuite beaucoup plus faible jusqu'à atteindre la valeur finale. Il faut noter que, comme le montre l'encadré de la Figure 3-13a, l'évolution de la conductivité après la quinzième impulsion reste significative même si elle est plus faible. Nous pouvons aussi voir autour de la dixième impulsion un plateau dans l'évolution de la conductivité. Au sein d'un circuit neuromorphique, ce plateau induira seulement un léger délai de convergence. La Figure 3-13b présente une série d'impulsions en effacement de 9,6 V et de 1 μ s. La première constatation est que la convergence vers la valeur finale est beaucoup plus rapide en effacement qu'en écriture. Cela présente l'avantage d'une économie d'énergie car moins d'impulsions sont

nécessaires pour atteindre les différents niveaux. En contrepartie, il y a une perte sur le contrôle des états intermédiaires ce qui peut engendrer un ralentissement de la convergence.

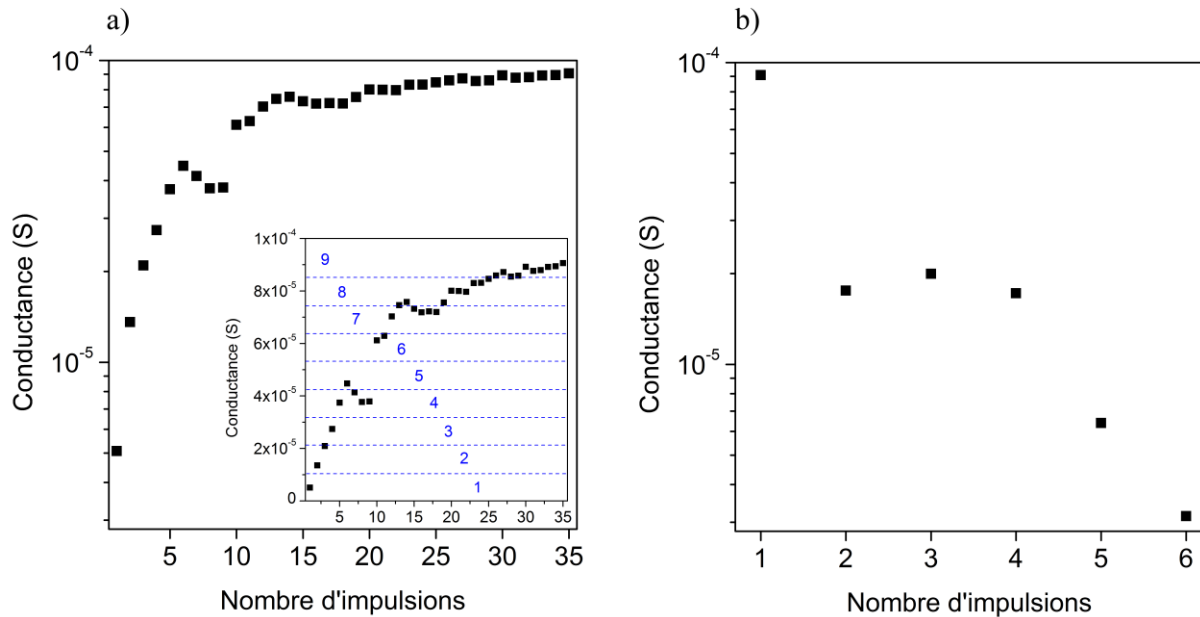


Figure 3-13 : a) Evolution de la conduction d'un memristor en fonction du nombre d'impulsions de 3,4 V et de durée 1 ms. Cette courbe met en évidence la présence d'états intermédiaires en écriture. La même courbe mais en échelle linéaire est présentée dans l'encadré. Les traits en pointillés bleus ainsi que les chiffres en bleus correspondent à la découpe en neuf niveaux de conduction. b) Idem pour les états intermédiaires en effacement et avec des impulsions de 9,6 V et de durée 1 μ s.

Nous pouvons donc conclure que l'utilisation d'impulsions de tension, qui est la solution la plus économe en énergie, présente des caractéristiques d'états intermédiaires compatibles avec les besoins définis dans le chapitre 1. En effet, nous représentons dans l'encadré de la Figure 3-13a la découpe de la plage de mesure en neuf niveaux de conduction distincts. Chaque niveau contient au moins un point de mesure montrant que l'utilisation de neuf niveaux intermédiaires est possible en écriture avec notre memristor. Notons que seuls trois niveaux sont atteints par les impulsions en effacement. Cela risque d'allonger la durée de convergence de l'algorithme dans le futur démonstrateur. Il sera donc important d'affiner la recherche sur les paramètres à utiliser pour l'effacement du memristor, ce qui sera un des points abordés au chapitre 5.

IV. Endurance, variabilité intra-dispositif et temps de rétention en mode impulsionnel

Afin de s'assurer de la compatibilité de notre memristor avec la proposition de circuit neuromorphique lorsque les dispositifs sont utilisés avec des impulsions de tension, nous testons à nouveau les caractéristiques d'endurance et de rétention. Nous caractérisons aussi la durée d'impulsion minimum permettant les commutations ainsi que la tension de lecture permettant d'obtenir le meilleur rapport I_{ON}/I_{OFF} . Pour simplifier la lecture, nous vérifions les caractéristiques dans le même ordre que dans la partie II.

a) Endurance et rétention

Nous commençons par vérifier l'endurance de nos dispositifs lors de l'application d'une série R/W/R/E en mode impulsionnel. Le principe de la mesure est représenté Figure 3-14a. Le dispositif est polarisé à la tension de lecture pour lire la conductance de l'état OFF. Une impulsion d'écriture est ensuite envoyée afin de faire passer le dispositif dans l'état ON puis la tension est abaissée jusqu'à la tension de lecture. Cela permet de mesurer la conductance dans l'état ON. Ensuite, une impulsion d'effacement est envoyée afin d'effacer le dispositif. La polarisation est remise à la tension de lecture et le cycle peut recommencer. Les conductances dans l'état ON et dans l'état OFF sont extraites à chaque cycle afin d'obtenir une statistique.

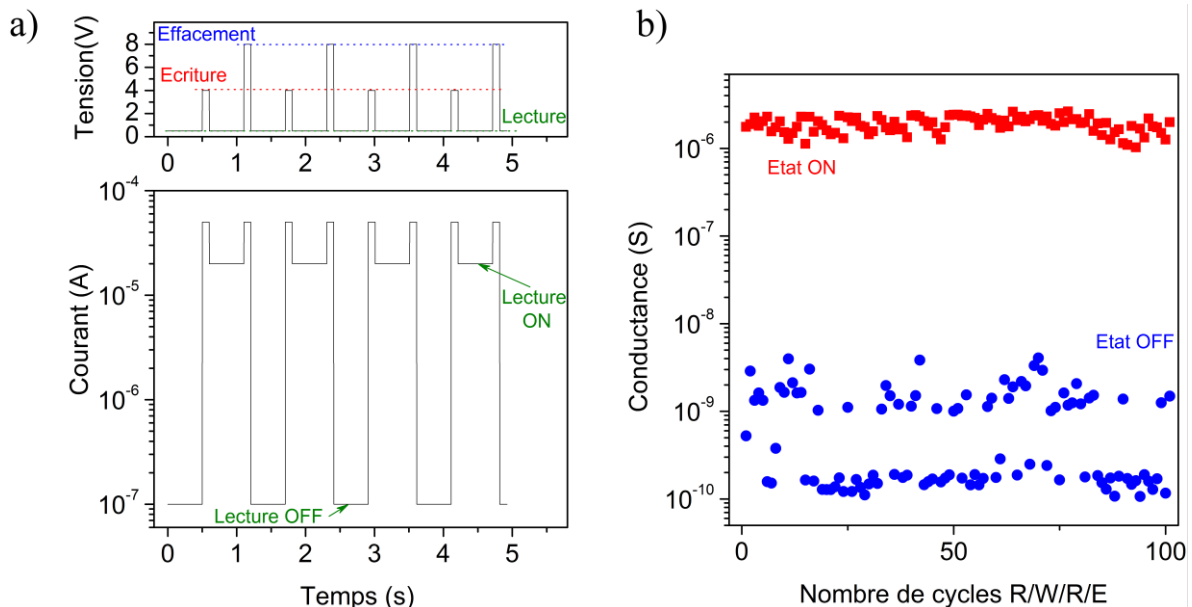


Figure 3-14 : a) Schéma de principe d'une série de quatre cycles R/W/R/E. En haut est représenté le chronogramme de tension utilisé avec l'impulsion d'écriture et d'effacement ainsi que la tension de lecture. L'évolution du courant aux bornes du dispositif est représentée en dessous. Nous constatons l'alternance d'étapes à haute conductivité et d'étapes à basse conductivité lors des plages de lecture. Les zones de saturation correspondent aux impulsions d'écriture et d'effacement. b) Conductance des états ON (rouge) et OFF (bleu) lors d'une série de cycle R/W/R/E en fonction du nombre de cycles (100 cycles). Nous voyons que le rapport I_{ON}/I_{OFF} reste constant tout au long de la mesure. Il faut noter que la séparation en deux niveaux des valeurs de l'état OFF est due à un artifice de mesure lié au changement de calibre de l'instrument. Mesures réalisées sur un échantillon avec une électrode en nanotube de carbone.

Comme le montre la Figure 3-14b, nous obtenons plus de 100 cycles consécutifs avec un rapport $I_{ON}/I_{OFF} \approx 10^3$. Les paramètres utilisés sont une tension de lecture de 1 V, une tension d'écriture de 6 V et une tension d'effacement de 12 V avec une durée d'impulsion de 0,1 s. Notons qu'il est possible d'augmenter l'endurance des dispositifs dans les mêmes conditions mais en diminuant le rapport I_{ON}/I_{OFF} comme nous pouvons le voir Figure 3-15a. Réduire la hauteur des impulsions est aussi possible mais au détriment du rapport I_{ON}/I_{OFF} . Choisir les paramètres d'impulsion, revient à faire un compromis en fonction des performances requises. Le memristor possède quoi qu'il en soit des capacités de rétention en accord avec les besoins exprimés dans le chapitre 1. De plus, la mesure est arrêtée à 650 cycles car les cycles suivant présentent parfois des erreurs d'écriture ou d'effacement. Le nombre d'erreurs étant très faible, si la priorité du circuit, n'est pas la vitesse de convergence et donc qu'une tolérance aux erreurs existe, l'endurance du dispositif augmente considérablement (testé jusqu'à 1000 cycles). Notons que les deux variations importantes de conductance autour de 200 cycles et de 400 cycles sont dues à une écriture et à un effacement moins efficace pendant de courtes périodes.

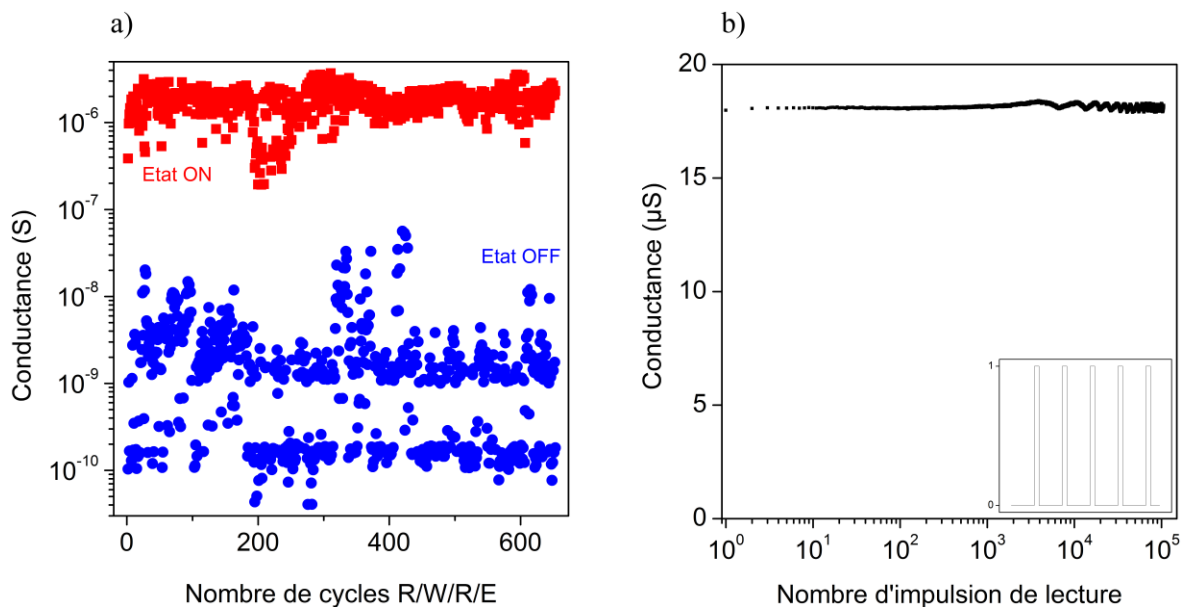


Figure 3-15 : a) Conductance des états ON et OFF lors d'une série de cycles R/W/R/E en fonction du nombre de cycles (650 cycles). b) Conductance mesurée lors de l'application d'une impulsion de lecture en fonction du nombre d'impulsions de lecture. Un schéma du chronogramme utilisé pour ce type de mesure est présenté dans l'encadré. Mesures réalisées sur un échantillon avec une électrode en nanotube de carbone.

Nous avons prouvé précédemment que la durée de rétention de l'état enregistré est longue lorsque le dispositif est polarisé en continu. Dans une optique d'utilisation en circuit, il est plus représentatif de tester la rétention en testant le nombre d'impulsions de lecture qu'un dispositif peut subir avant que la conductance de l'état enregistré varie. Un cycle de lecture correspond à une impulsion de tension jusqu'à la tension de lecture (ici 1 V) puis un arrêt de la polarisation comme présenté dans l'encadré de la Figure 3-15b. Ces résultats sont présentés Figure 3-15b. Nous remarquons que la conductance n'a pas évolué après 10^5 cycles de lecture. Nous concluons qu'une impulsion de 1 V a un effet négligeable sur la valeur de conductance enregistrée dans le memristor donnant une endurance en lecture équivalente à la durée de rétention du dispositif hors polarisation. Cette valeur d'endurance place notre memristor parmi les plus endurants au sein des memristors organiques² et le rend tout à fait conforme aux attentes décrites dans le chapitre 1.

b) Vitesse de programmation

Nous caractérisons à présent la durée d'impulsion minimale permettant le changement d'état au sein du memristor. En effet, réduire cette durée permettrait une diminution de la puissance consommée lors de la phase d'apprentissage. Notons qu'après la phase d'apprentissage, la vitesse d'utilisation n'est plus liée qu'à la lecture de valeurs de conductance fixes.

La Figure 3-16a montre l'évolution du courant aux bornes du dispositif en fonction du temps pour une impulsion d'écriture de 500 ns. La tension en fonction du temps est représentée en noir et le courant en fonction du temps en rouge. La première constatation est que le dispositif est bien écrit avec cette impulsion courte et que le changement de conductance est d'au moins un ordre de grandeur (la lecture dans l'état OFF est limitée par le calibre de mesure). Nous remarquons que le temps de stabilisation est d'environ 4 μ s. Cependant, il est très difficile de quantifier la contribution à ce temps des appareils de mesure. En effet, l'amplificateur de courant que nous utilisons n'est pas prévu pour être utilisé avec des fréquences supérieures à 1 MHz et risque donc d'influencer ce temps. De même, il est difficile de caractériser la hauteur des impulsions très courtes envoyées sur le dispositif à cause des capacités parasites. Cela entraîne une plus grande difficulté à connaître la forme réelle de la tension appliquée aux bornes de notre memristor. Les mesures présentées représentent donc des valeurs conservatrices.

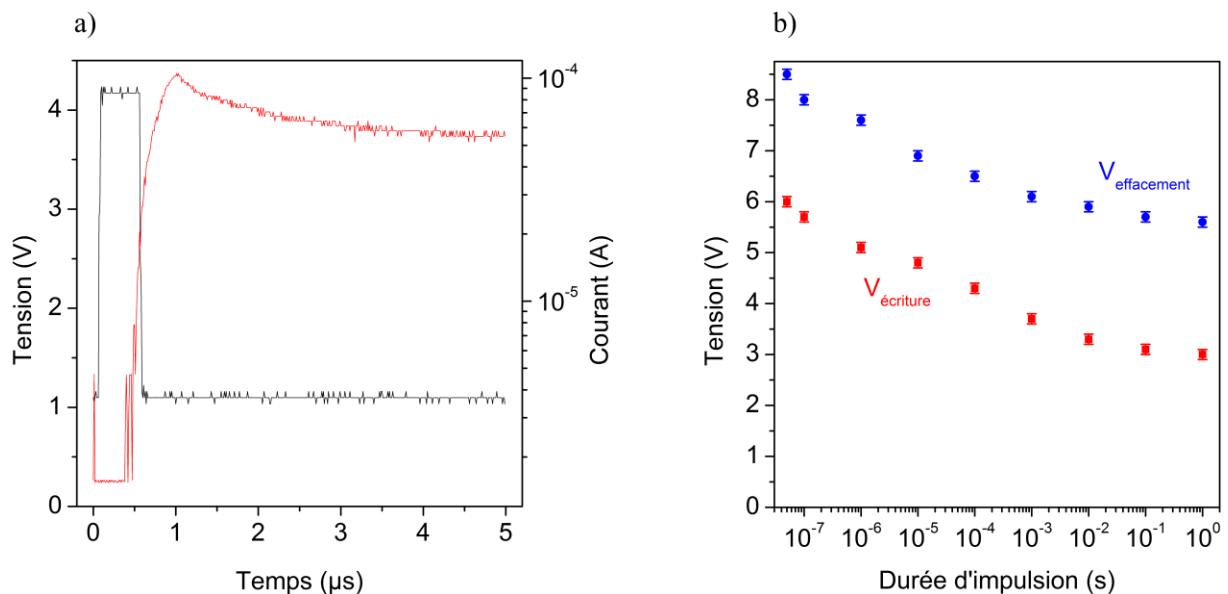


Figure 3-16 : a) Figure représentant l'évolution du courant (en rouge) aux bornes d'un dispositif en fonction du temps. La courbe noire montre la forme d'impulsion utilisée pour l'écriture du dispositif. b) Evolution de la tension d'écriture (en rouge) et d'effacement (en bleu) en fonction de la durée d'impulsion. Mesures réalisées sur un échantillon avec une électrode en nanotube de carbone.

La Figure 3-16b représente l'évolution de la tension d'écriture (en rouge) et d'effacement (en bleu) en fonction de la durée d'impulsion. Ces mesures sont réalisées sur un dispositif unique, préprogrammé à la même conductivité initiale pour chacune des séries (à 10 % prêt) et avec comme critère une augmentation de la conductivité au minimum d'un facteur 5. A cause des problèmes décrits précédemment, la valeur de la tension mesurée (surtout en dessous de la μ s) peut varier en fonction de la conductivité initiale, de la qualité des contacts... Cependant, il est très intéressant d'observer l'allure de la courbe. Nous pouvons la séparer en trois zones. La

première se situe entre 1 s et 10 ms de durée d'impulsion où la tension nécessaire à la commutation n'évolue que très peu. Nous notons une augmentation de la tension plus importante dans la zone entre 10 ms et 1 μ s puis une très forte augmentation entre 1 μ s et 100 ns. Ces résultats nous permettent de borner les conditions d'utilisation de notre memristor et d'avoir un premier aperçu de la différence de consommation en fonction de la vitesse d'utilisation.

c) Maximisation du rapport I_{ON}/I_{OFF}

Pour finir ce chapitre consacré aux performances du dispositif, nous caractérisons l'évolution du rapport I_{ON}/I_{OFF} en fonction de la tension de lecture. Nous remarquons que cette évolution, en plus de dépendre de la tension de lecture, dépend aussi de la conductivité des états ON et OFF. Cet effet est bien représenté par la Figure 3-17b. Cette figure a été construite en combinant les données fournies par la Figure 3-17a qui représente l'évolution du courant aux bornes d'un dispositif dans la plage de lecture pour différents niveaux de conductance. Les courbes de rapport I_{ON}/I_{OFF} en fonction de la tension de lecture ont été construites en divisant la courbe grise par chacune des autres puis en normalisant par le rapport I_{ON}/I_{OFF} à 2 V. Les valeurs en ordonnées de cette figure sont donc égales à $\frac{I_{ON}/I_{OFF}}{I_{ON(@2V)}/I_{OFF(@2V)}}$. Les premières constatations sont que le rapport I_{ON}/I_{OFF} diminue lorsque la tension de lecture augmente. Cependant, il existe une très grande disparité entre les différents niveaux intermédiaires. L'augmentation du rapport est de plus en plus importante lorsque l'on augmente la valeur du rapport à 2 V avec un maximum pour le rapport de valeur à 2 V égale à 3×10^3 (courbe rouge). Il faut noter que la zone d'instabilité un peu avant 2 V pour la courbe orange vient de la très faible différence d'évolution entre cette courbe et la grise donnant parfois des diminutions du rapport I_{ON}/I_{OFF} de l'ordre de 0,5 % qui ne sont pas visibles sur l'échelle logarithmique.

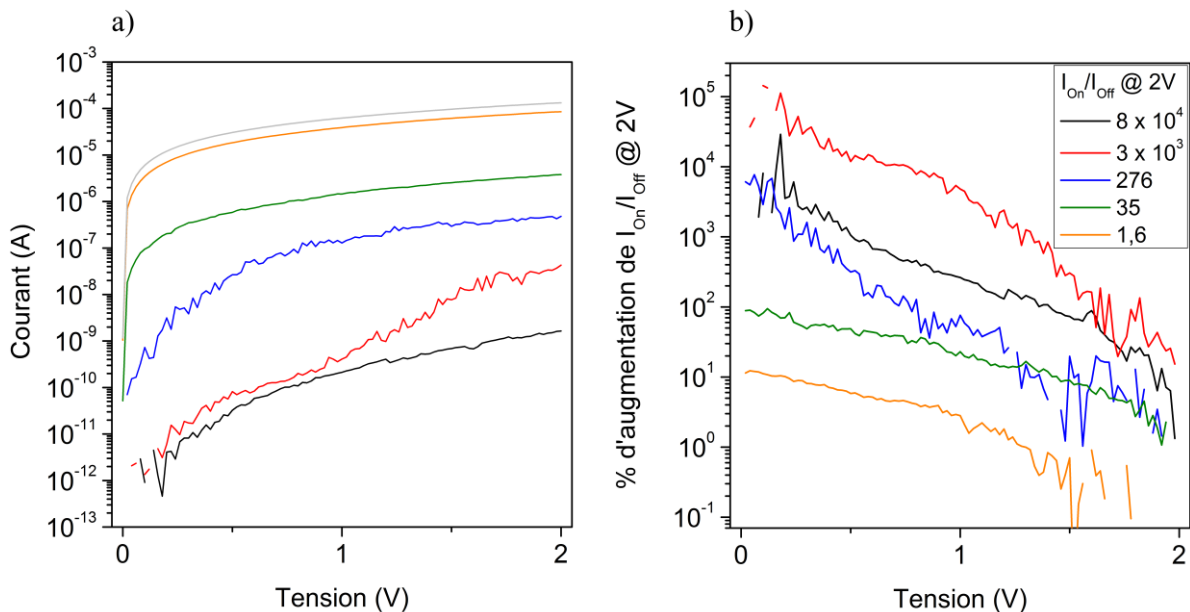


Figure 3-17 : a) courbes I-V obtenues pour différents états intermédiaires. b) Courbes représentant le pourcentage d'augmentation du rapport I_{ON}/I_{OFF} , obtenue en divisant la courbe grise par les courbes de la figure a), en fonction de la valeur de ce rapport à 2 V. Mesure réalisée sur un échantillon avec une électrode en nanotube de carbone.

IV. Endurance, variabilité intra-dispositif et temps de rétention en mode impulsionnel

Ces données nous apportent des informations précieuses sur le comportement à adopter pour optimiser le rapport I_{ON}/I_{OFF} . En effet, diminuer la tension de lecture va permettre d'augmenter ce rapport. Cependant, les courants seront plus faibles et donc plus difficiles à mesurer. Il faut donc faire des compromis entre le l'optimisation du rapport I_{ON}/I_{OFF} et la sensibilité des circuits de lecture. Par ailleurs, la diminution des tensions de lecture réduit la consommation statique.

En conclusion, nous avons déterminé dans ce chapitre le comportement de notre memristor et notamment son caractère unipolaire et symétrique. Nous avons mis en évidence qu'il possède un ensemble de propriétés compatibles avec une utilisation dans un circuit neuromorphique. En effet, outre sa grande durée de rétention et la faible dispersion des tensions de seuils, il présente une endurance aux cycles R/W/R/E assez importante (jusqu'à 1000 cycles). De plus, ce dispositif peut être utilisé soit avec des rampes de tension, soit avec des impulsions de tension sans pour autant sacrifier fortement ses propriétés. Enfin, le nombre d'états de conductivité disponibles ainsi que les différentes possibilités pour les atteindre renforce l'adaptabilité de ce memristor. Notons que le mode impulsionnel permet de tirer le meilleur parti en termes de vitesse et permet une programmation graduelle des états intermédiaires par des séries d'impulsions courtes et de même amplitudes simples à implémenter

Nous résumons ces mesures en reprenant le tableau de conclusion du chapitre 1.

Critères	Résultats
Variabilité des tensions de commutations	Le critère est validé. Cependant, il serait intéressant de pouvoir diminuer la valeur des tensions de commutations afin de les rendre compatibles avec les tensions d'alimentation des transistors utilisés dans les microprocesseurs actuels
Tension de lecture	Aucune dégradation des états en mode lecture
Etats intermédiaires	Le critère est validé mais il est important d'améliorer la capacité à atteindre les états intermédiaires en effacement afin d'améliorer le temps de convergence de l'algorithme
Endurance	Suffisante selon les critères établis au chapitre 1
Vitesse de commutation	Compatible avec l'apprentissage jusqu'à au moins 1 μ s
I_{ON}/I_{OFF}	Suffisant selon les critères établis au chapitre 1
Rétention	Suffisante selon les critères établis au chapitre 1

Références

1. Lee, J., Chang, H., Kim, S., Bang, G. S. & Lee, H. Molecular Monolayer Nonvolatile Memory with Tunable Molecules. *Angew. Chem.-Int. Ed.* 48, 8501–8504 (2009).
2. Liu, S.-J. et al. Conjugated polymers with cationic iridium(III) complexes in the side-chain for flash memory devices utilizing switchable through-space charge transfer. *J. Mater. Chem.* 22, 22964–22970 (2012).

Chapitre 4 : Etude des phénomènes physiques du memristor

Ce chapitre est consacré à l'étude des phénomènes physiques à l'origine des effets memristifs dans nos dispositifs organiques. Nous étudions notamment les régimes de conduction dans les différents états de conductivité du memristor. Nous présentons l'évolution de la tension d'écriture en fonction de la température et de la conductivité. Nous nous intéressons ensuite à l'influence de la géométrie du dispositif et aux propriétés de l'étape de *forming*. Pour finir, nous évaluons les différents mécanismes pouvant conduire au fonctionnement observé.

Il est à noter que, compte tenu du nombre important de paramètres expérimentaux gouvernant le comportement de nos dispositifs (géométrie, type d'électrodes, type de cœur métallique des complexes, nombre de groupements diazonium, paramètres de greffage, etc.), du nombre également très important des types de caractérisations réalisables (statiques, impulsives, en température, statistiques inter/intra dispositifs, etc.) et de la mutualisation d'une partie des équipements du laboratoire, il a été indispensable de sélectionner les mesures effectuées.

I. Conduction électrique dans les matériaux désordonnés

Dans cette partie, nous présentons brièvement les principaux mécanismes de conduction classiquement mis en jeu dans les films de polymère ou les matériaux amorphes. Nous nous limitons aux mécanismes de conduction qui sont évoqués par la suite pour l'interprétation de nos données expérimentales (partie II).

a) La conduction par effet tunnel

En 1963, John G. Simmons étudie les jonctions de type métal/isolant/métal et part du constat qu'aucune théorie unique n'existe pour décrire le courant tunnel à travers une barrière de potentiel quelconque. Il décide donc d'essayer d'unifier et d'améliorer différentes théories existantes qui ne s'appliquent que pour des cas particuliers.¹ Pour ce faire, il utilise l'approximation BKW (en l'honneur de Léon Brillouin, Hendrik Anthony Kramers et Gregor Wentzel)² pour exprimer la probabilité $D(E_x)$ de passage de la barrière de potentiel $V(x)$ par effet tunnel (x étant la direction de la barrière) :

$$D(E_x) = \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{2m(V(x) - E_x)} dx\right) \quad (1)$$

avec h la constante de Planck, s_1 et s_2 les bornes de la barrière de potentiel au niveau de Fermi et $E_x = m v_x^2 / 2$ (avec v_x la vitesse selon x).

De cette équation, il calcule le nombre d'électrons passant entre les deux électrodes aux bornes de l'isolant ce qui lui permet d'obtenir une densité de courant J . L'expression de J

I. Conduction électrique dans les matériaux désordonnés

ainsi obtenue est alors formulée pour une barrière de potentiel quelconque ce qui permet d'obtenir l'équation (2) :

$$J = \frac{e}{2\pi h(\beta\Delta s)^2} \left(\bar{\varphi} \exp\left(-B\bar{\varphi}^{\frac{1}{2}}\right) - (\bar{\varphi} + eV) \exp\left(-B(\bar{\varphi} + eV)^{\frac{1}{2}}\right) \right) \quad (2)$$

avec e la charge élémentaire, β un préfacteur définissant la forme de la barrière, $\Delta s = s_2 - s_1$, $\bar{\varphi}$ la hauteur de barrière moyenne et $B = (4\pi\beta\Delta s/h) \cdot (2m)^{\frac{1}{2}}$ où m est la masse effective des porteurs.

Dans le régime intermédiaire ($0 < V < \varphi_0/e$), on peut faire les approximations suivantes : $\Delta s = s$, $\bar{\varphi} = \varphi - eV/2$ et $\beta = 1$ pour $\varphi = \varphi_0$. Cela permet d'obtenir l'équation simplifiée :

$$I = \frac{Ae}{2\pi h s^2} \left\{ \left(\varphi_0 - \frac{eV}{2} \right) \exp\left(-\frac{4\pi s}{h} \left[2m \left(\varphi_0 - \frac{eV}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right) - \left(\varphi_0 + \frac{eV}{2} \right) \exp\left(-\frac{4\pi s}{h} \left[2m \left(\varphi_0 + \frac{eV}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right) \right\} \quad (3)$$

avec I le courant, A l'aire effective où a lieu le processus de tunneling, et φ_0 la hauteur de barrière pour une barrière de potentiel rectangulaire.

Les caractéristiques principales du courant tunnel sont ainsi : une forte dépendance du courant vis-à-vis de la tension appliquée (caractéristique I-V quasi exponentielle), une diminution exponentielle du courant en fonction de la distance tunnel et l'absence de dépendance en température. Ce type de conduction est très courant en électronique moléculaire dans les jonctions métal/molécule(s)/métal pour lesquelles les distances inter-électrodes sont très courtes (< 3 nm).

Il est important de distinguer cet effet tunnel conventionnel du cas particulier où la barrière de potentiel contient en son sein un ou plusieurs états localisés (il peut s'agir par exemple d'états discrets liés au confinement dans un puits quantique ou bien de niveaux moléculaires dans une jonction métal/molécule(s)/métal). Lorsqu'un électron incident possède une énergie proche de celle d'un des états localisés, il peut traverser la barrière par *effet tunnel résonnant* avec une probabilité de transmission proche de un, et ce même pour une barrière relativement large. Une succession d'effets tunnel résonnants peut également permettre un transport efficace au travers de plusieurs barrières successives.

Par ailleurs, l'effet tunnel conventionnel tel que décrit par le modèle de Simmons est valide pour des tensions appliquées aux bornes de la jonction faibles par rapport à la hauteur de barrière. Pour des tensions plus élevées, la barrière prend une forme triangulaire à l'énergie où se produit l'effet tunnel, il convient alors d'utiliser le modèle de Fowler-Nordheim pour des barrières triangulaires.³ L'équation de l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée est alors la suivante :

$$I(V) = A \frac{e^3}{16\pi^2 h m^* \Phi_B} \left(\frac{V}{s} \right)^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}}{3eh} \Phi_B^{\frac{3}{2}} \frac{s}{V}\right) \quad (4)$$

avec Φ_B la hauteur de barrière.

b) Limitation du courant par des charges d'espace (SCLC : Space Charged Limited Current)

Le modèle SCLC a été décrit pour la première fois par Mott et Gurney en 1948.⁴ Il est issu des équations des courants de conduction et de diffusion et concerne la conduction dans des matériaux comportant une densité significative de pièges pour les charges. Le mécanisme est le suivant : à très faible tension, les charges sont injectées dans le matériau de manière uniforme (régime ohmique). Quand la tension augmente les pièges profonds sont progressivement saturés, créant ainsi un nuage de charges. Ce nuage engendre un champ électrique local limitant le passage du courant (régime SCLC). Ce phénomène se déroule généralement à proximité de la zone de contact entre la zone active et une électrode. Cependant, la surestimation du courant par ce modèle ainsi que l'absence de prise en compte de la variation en température va pousser Rose à intégrer les pièges peu profonds dans ce mécanisme, obtenant la relation I-V de l'équation (5).

$$I = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{k_b T}\right) \frac{9A\epsilon_i \mu}{8s^3} V^2 \quad (5)$$

avec A la surface de jonction, ϵ_i la permittivité de l'isolant, μ la mobilité des porteurs de charge, s l'épaisseur de l'isolant, N_c la densité de porteurs, N_t la densité de pièges peu profonds et E_t l'énergie entre les pièges et la bande de conduction.

Une description plus détaillée de ces phénomènes, avec notamment d'autres hypothèses sur les pièges, peut être trouvée dans les références suivantes.⁵⁻⁷

c) Transport par sauts au plus proche voisin thermiquement assisté (HNN : hopping to nearest neighbour)

Ce modèle est aussi appelé modèle d'Anderson⁸ ou modèle de Miller-Abrahams⁹ du nom des premières personnes à l'avoir proposé. Il peut être vu de la manière suivante : considérons un matériau désordonné comportant des états localisés et p la probabilité par unité de temps qu'une charge effectue un saut entre deux sites voisins A et B (Figure 4-1).¹⁰ Ce saut a lieu si :

- un phonon d'énergie ΔE (énergie séparant l'état A de l'état B) permet de mettre au même niveau d'énergie le porteur et le site d'arrivée (étape 1). Cette contribution peut être calculée grâce au facteur de Boltzmann $\exp(-\Delta E/k_B T)$.

- le couplage électron-phonon est suffisamment efficace pour permettre l'étape 1. Si $\Delta E/\hbar$ est supérieur à la pulsation phonon maximale ω_{\max} , le couplage s'effectuera au mieux à cette fréquence $\omega_{\max} \approx \nu_{ph}$ (avec la fréquence phonon $\nu_{ph} \approx 10^{12}$ à 10^{13} s⁻¹).

- la transition par effet tunnel de l'étape 2 a lieu. Sa probabilité peut être explicitée par le recouvrement de la forme $\exp(-2\alpha R)$ des fonctions d'ondes localisées $\Psi = \exp(-\alpha R)$ où R représente la distance entre les sites et α la longueur de localisation.

Nous obtenons ainsi l'équation suivante pour la probabilité de transition :

$$p = \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Par ailleurs, si nous considérons que la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ ne varie pratiquement pas sur la largeur kT autour du niveau de Fermi, nous obtenons une définition pour la mobilité $\mu = p(qR^2/k_B T)$.¹⁰ Pour finir, en combinant la relation de Kubo-Greewood ($\sigma = qk\mu TN(E_F)$, ref¹⁰) avec l'équation (6) et l'équation de μ , on obtient :

$$\sigma = q^2 R^2 v_{ph} N(E_f) \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Cette équation nous indique que le logarithme du courant est inversement proportionnel à la température. Cependant l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée reste difficile à obtenir analytiquement même si certains considèrent simplement une dépendance linéaire du courant par rapport à la tension.¹²

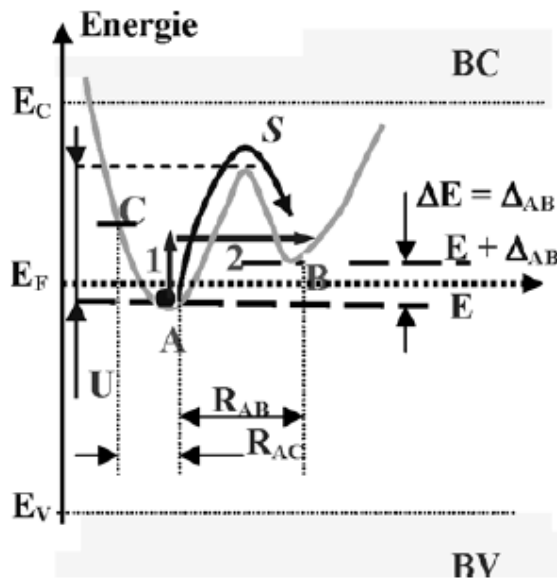


Figure 4-1 : Schéma représentant les étapes d'une conduction par saut entre deux états A et B distants de R_{AB} et séparés en énergie de $\Delta E = \Delta_{AB}$. Figure issue de¹⁰.

d) Transport par sauts à distance variable (VRH : variable range hopping)

Ce modèle a été développé par Mott et Davis¹³ en 1979 et reformulé mathématiquement par la suite.¹⁴ Il s'applique généralement lorsque les fluctuations thermiques ne suffisent pas pour permettre une conduction de type HNN. Pour reprendre l'exemple de la Figure 4-1, si les fluctuations thermiques permettent difficilement le déroulement de l'étape 1, il devient énergétiquement « intéressant » pour le porteur de charge de chercher un site remplissant la condition précédente mais plus éloigné spatialement. Cependant, plus la distance augmente, plus la probabilité de passage par effet tunnel diminue. Le VRH est donc un compromis entre un site proche énergétiquement et proche spatialement. Nous pouvons donc considérer le VRH comme une extension à quatre dimensions du modèle précédent. Mathématiquement, cela se traduit par l'optimisation de la distance de saut appelée R_{opt} :¹⁰

$$R_{opt} = \left(\frac{3}{2\pi\alpha N(E_F)k_B T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (8)$$

En combinant cette équation avec l'équation (7), nous obtenons l'équation (9) :

$$\sigma_{VRH} = \sigma_{0v} \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (9)$$

avec $T_0 = 2^4 \left(\frac{3\alpha^3}{2\pi k N(E_F)} \right)$ et $\sigma_{0v} = \frac{9}{16} q^2 R_{opt}^2 N(E_F) v_{ph}$.

Cette équation nous montre la dépendance du courant à la température. Il faut noter que le coefficient R_{opt}^2 dépend de $T^{-1/2}$. La dépendance en température sera donc de la forme $\sigma * T^{1/2} = -(T_0/T)^{-1/4} + \text{constante}$. Cependant, la dépendance du courant en fonction de la tension est, comme pour le HNN, difficile à déterminer analytiquement.

Il est aussi possible d'imaginer les deux modèles de VRH et de HNN de manière complémentaire (Figure 4-2).

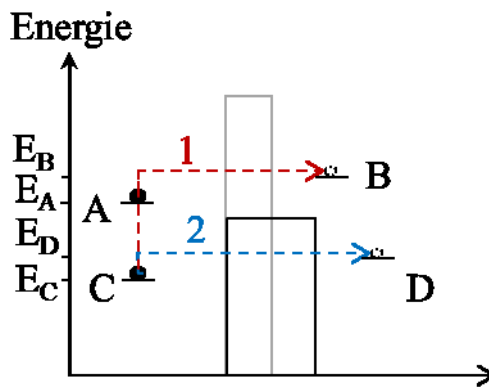


Figure 4-2 : Schéma illustrant la complémentarité entre les mécanismes VRH et HNN.

Reprenons l'exemple de la Figure 4-1 avec deux sites A et B. Le site A est occupé par un porteur de charge. Grâce à une excitation thermique, le porteur va augmenter son énergie E_A jusqu'au niveau E_B du site B. Il va ensuite traverser la barrière par effet tunnel pour rejoindre le site B (transition 1). C'est le HNN. Prenons maintenant un porteur de charge sur le site C. Il est à la même position spatiale qu'un porteur sur le site A mais avec une énergie E_C plus faible. Or, dans notre cas, l'énergie thermique $k_B T$ est inférieure à $E_B - E_C$. La transition 1 est donc statistiquement très peu probable. Le porteur aura plus de probabilité de faire la transition 2 jusqu'au site D. En effet, ce site se situe plus proche en énergie que le site C mais plus loin en distance.

Qi et Boggs¹¹ ont tenu ce même raisonnement et ont simulé l'évolution du courant en fonction de la tension pour différentes quantités de pièges à différentes profondeurs. Cela leur a permis d'obtenir des résultats en concordance avec des données expérimentales obtenues sur du polyéthylène.

e) La conduction dans les polymères conducteurs π -conjugués

Un polymère π -conjugué est un polymère dont un certain nombre d'électrons sont délocalisés dans des orbitales atomiques p. Nous utilisons deux exemples pour illustrer cela : la molécule de butadiène et la molécule de benzène (représentées Figure 4-3a). Les orbitales p des atomes de carbone de ces structures sont représentées Figure 4-3b pour le butadiène et Figure 4-3c pour le benzène. Pour le butadiène, nous remarquons que pour l'atome de carbone C_2 , une seule orbitale p doit assurer la liaison avec deux atomes voisins (C_1 et C_3). La liaison π n'est donc pas saturée. Le benzène est dans le même cas. En effet, pour l'atome C_2 , une seule orbitale p est disponible pour assurer une liaison avec les trois voisins C_1 , C_3 et C_4 alors qu'il en faudrait trois pour saturer la liaison π . Cela permet une délocalisation du nuage électronique entre l'ensemble des atomes du benzène et donc des propriétés de conduction intéressantes.¹⁰

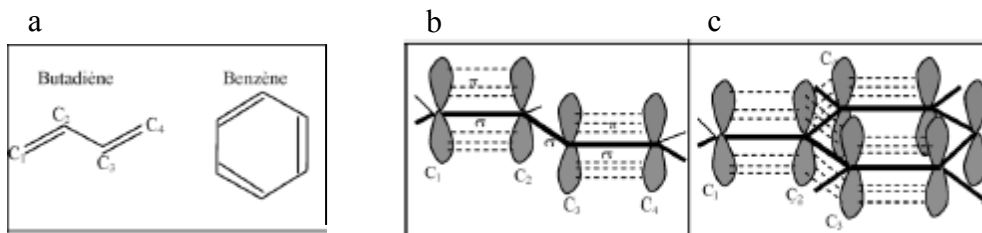


Figure 4-3 : a) Structure du butadiène et du benzène. b) Représentation des orbitales p pour une molécule de butadiène. c) Représentation des orbitales p pour une molécule de benzène. Figures issues de ¹⁰.

Nous considérons maintenant non plus un cycle de benzène isolé mais une chaîne de cycles benzéniques liés par des liaisons C-C formant le polymère appelé Poly(*p*-phénylène) (PPP). Par l'intermédiaire de l'intégrale de résonance β_1 (valeur moyenne du champ cristallin entre deux états) entre les cycles voisins, nous remarquons le développement des bandes HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie) et LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie) (représentées Figure 4-4). Un polymère π -conjugué intrinsèque est donc semi-conducteur.¹⁰

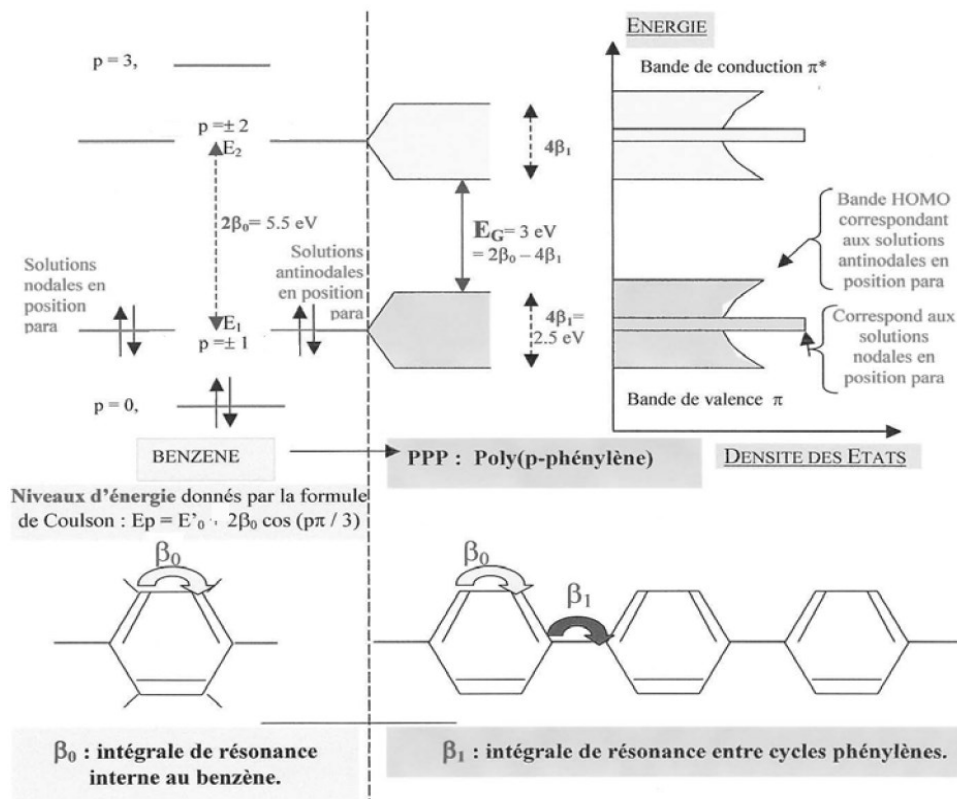


Figure 4-4 : A gauche sont représentés les niveaux d'énergie pour une molécule de benzène. A droite sont représentées les bandes d'énergies ainsi que la densité d'états du polymère PPP. Figures issues de ¹⁰.

Nous considérons maintenant le cas du dopage des polymères. Avant de poursuivre, il est important de définir différents types de quasi-particules présentes dans les polymères conducteurs :

- les polarons : ce sont des quasi-particules issues du piégeage d'une charge dans un réseau cristallin grâce au réarrangement de ses atomes. Nous pouvons voir sur la Figure 4-5a un réseau d'atomes au repos. Quand une charge est ajoutée au sein de ce réseau, les atomes se réarrangent pour minimiser l'énergie de l'ensemble du réseau (Figure 4-5b).
- les bipolarons : ce sont des quasi-particules qui correspondent à la localisation de deux électrons sur un même site. Un bipolaron peut aussi être vu comme une paire de solitons.¹⁵
- les solitons : ce sont des quasi-particules issues d'un défaut dans l'alternance de simples et de doubles liaisons carbone-carbone (Figure 4-5c).

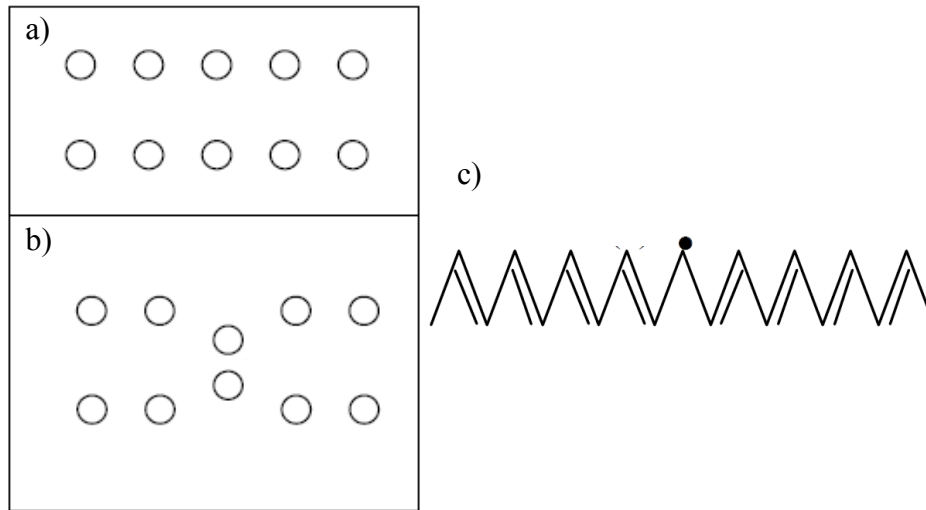


Figure 4-5 : a) Représentation d'un réseau d'atomes non déformé. b) Représentation d'un polaron, c'est-à-dire de la déformation d'un réseau d'atomes lors de l'insertion d'une charge au sein de ce réseau. c) Représentation d'une alternance de doubles liaisons et de simples liaisons C-C avec un défaut au milieu (soliton). Figures issues de ¹⁰.

Nous considérons maintenant une chaîne $-(CH_x)-$ (équivalent à la représentation de la Figure 4-5c). Notons qu'un dopage de type P prend un électron à la chaîne et qu'un dopage de type N en donne un. La structure de bandes pour une chaîne de ce type est présentée Figure 4-6. Considérons que la chaîne contient deux solitons neutres (Figure 4-6a). Le dopage de la chaîne va entraîner la transformation d'un soliton chargé en un soliton neutre (Figure 4-6b) ce qui va entraîner la création d'un polaron et donc d'un niveau liant et d'un niveau anti-liant au sein de la bande interdite (Figure 4-6c). En augmentant le dopage, deux polarons vont être générés (Figure 4-6d). Ils vont donner naissance à deux solitons chargés (Figure 4-6e). Enfin, en augmentant encore le dopage, une bande de solitons apparaît qui va finir par combler la bande interdite pour un taux de dopage de l'ordre de 30 % (Figure 4-6f).¹⁰ A ce stade, le polymère initialement semi-conducteur, est devenu conducteur. Notons que dans le cas des polymères conjugués tels que la polyaniline (PANi), le polyparaphénylène ou le polypyrrole, la conduction se fera à l'aide des bipolarons.^{10,16,17}

Généralement, la conduction dans un tel polymère dopé est thermiquement activée et correspond à celle d'un métal désordonné. Toutefois, en 2006, l'équipe coréenne de S. H. Lee en collaboration avec A. J. Heeger (Université de Californie Santa Barbara) a démontré la possibilité d'obtenir, dans le cas de la PANi dopée, une conduction caractéristique d'un métal classique avec notamment une augmentation de la conductivité lorsque la température diminue (Figure 4-7).¹⁸ Il est important de remarquer sur cette figure que seuls les meilleurs échantillons ont un comportement réellement métallique (courbes S1 et S2). Les courbes S3-S6 sont obtenues avec le même polymère mais de petites différences dans le procédé de fabrication des films rendent le système suffisamment désordonné pour perdre le caractère métallique conventionnel. La dépendance en température peut alors être très faible (courbes S3 et S4) ou montrer une diminution de la conductivité à basse température (courbes S5 et S6). La comparaison avec une voie de synthèse plus classique de la polyaniline (courbe notée "Conventional") montre également le très fort impact de la qualité du polymère.

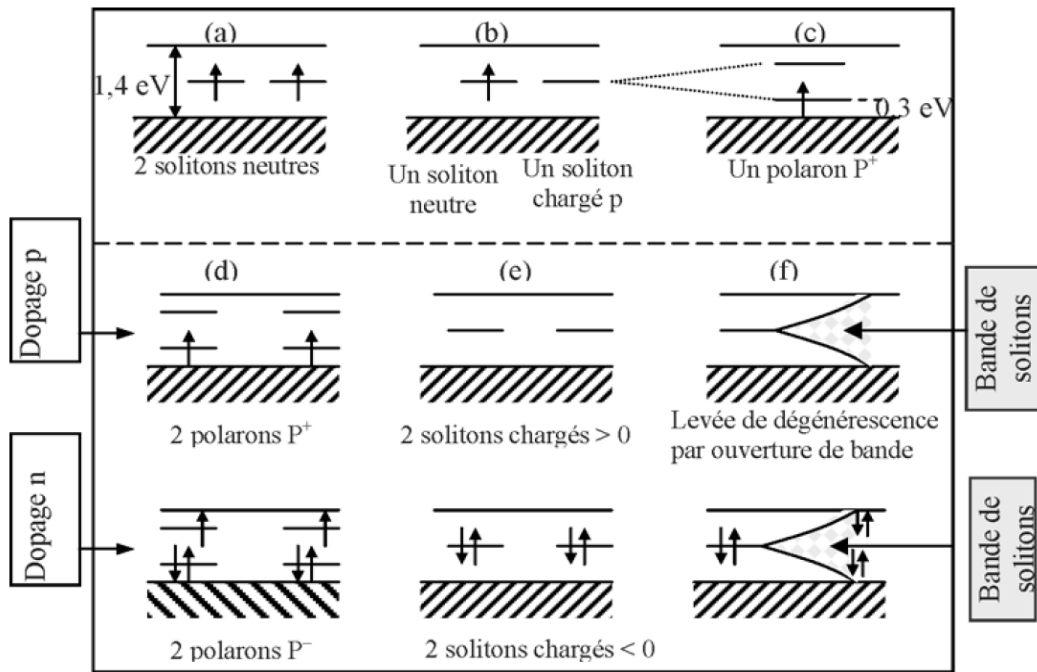


Figure 4-6 : Schéma représentant l'évolution de la structure de bandes du $-(CH_x)-$ à différents niveaux de dopage. Figures issues de ¹⁰.

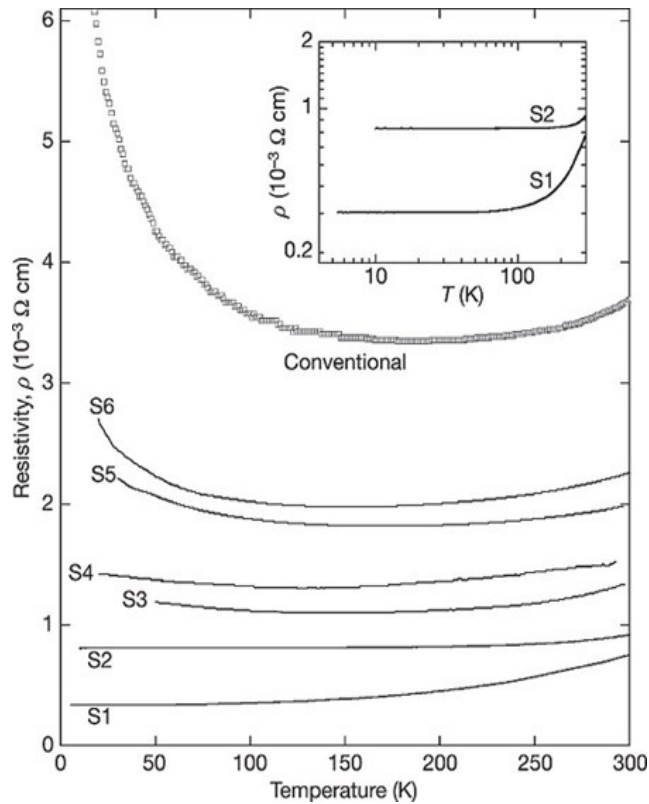
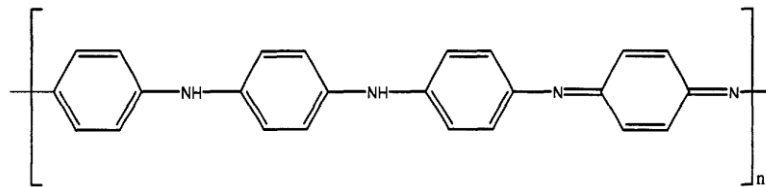


Figure 4-7 : En haut : schéma du polymère PANi. Figure issue de ¹⁹. En bas : évolution de la résistivité en fonction de la température pour différents types de PANi. Figures issues de ¹⁸.

f) La conduction dans les systèmes à valences mixtes

Allen & Hush²⁰ et Robin & Day²¹ ont publié en 1967 une étude sur les systèmes à valences mixtes (qui contiennent un même élément dans différents états d'oxydation). Dans cette étude, ils affirment que les propriétés de ces composés peuvent être triées en trois classes. La classe 1 correspond à un système sans interactions entre les éléments redox. Les électrons de chacun des éléments sont totalement piégés. Pour les systèmes appartenant à la classe 2 l'interaction entre les éléments redox est faible. Cependant, les systèmes de la classe 3 sont fortement couplés. Les électrons sont alors totalement délocalisés entre les éléments redox du système. Le transfert d'électrons entre les différents éléments a alors lieu sans barrière d'activation ce qui donne lieu à une conduction de type ohmique indépendante de la température. Les systèmes appartenant à la classe 3 peuvent donc avoir des applications très intéressantes en électronique.²²⁻²⁴

Le groupe de Crutchley de l'université d'Ottawa au Canada a notamment démontré en 2001 la possibilité de fabriquer un système de classe 3 avec un écart de 1,95 nm entre des atomes de ruthénium qui jouent le rôle d'éléments redox. Ils utilisent pour cela les complexes $[Ru(trpy)(bpy)(apc)][PF_6]$ et $[\{Ru(trpy)(bpy)\}_2(\mu-adpc)][PF_6]_2$ (où bpy = 2,2'-bipyridine, trpy = 2,2':6',2''-terpyridine, apc^- = 4-azo(phenylcyanamido)benzene, et $adpc^{2-}$ = 4,4'-azodi(phenylcyanamido)) dont le second est représenté Figure 4-8a.²² Ils affirment notamment qu'un « super-échange » est possible entre ces éléments redox par transfert de trous et d'électrons et que leur molécule se rapproche d'un véritable fil moléculaire conducteur. De même, le groupe de Yao de l'académie des sciences chinoise obtient un système de classe 3 à l'aide du 1,2,4,5-tetra(2-pyridyl)benzene (Figure 4-8b).²⁴ Il affirme que dans sa molécule, les porteurs de charges sont totalement délocalisés entre les deux atomes de ruthénium donnant lieu à des propriétés électroniques très intéressantes. Cependant, à l'heure actuelle, aucune démonstration expérimentale de dispositifs électroniques utilisant ce type de système n'existe.

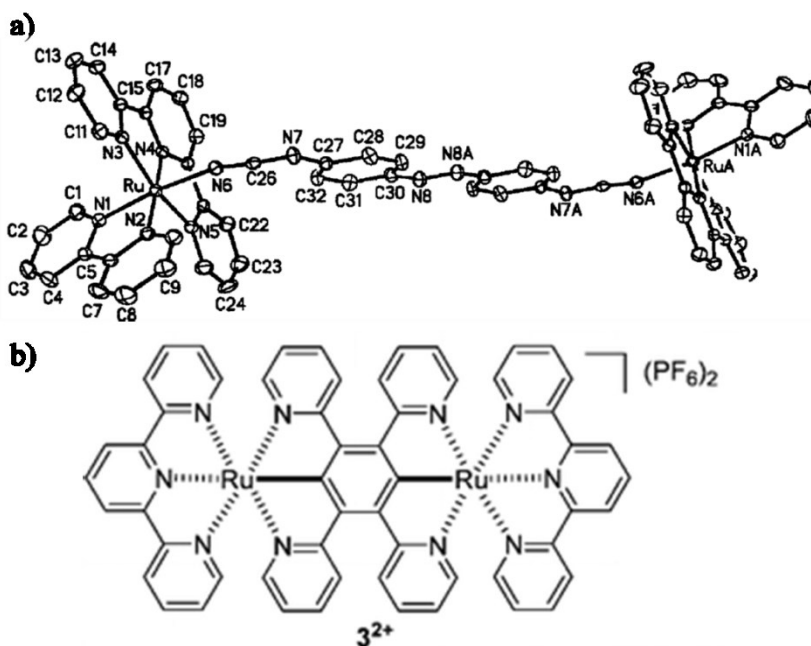


Figure 4-8 : Schéma d'un complexe $[\{Ru(trpy)(bpy)\}_2(\mu-adpc)][PF_6]_2$. Figure issue de ²². Exemple d'un complexe de 1,2,4,5-tetra(2-pyridyl)benzene. Figure issue de ²⁴.

g) Transport dans un réseau de percolation

Comme l'explique le groupe de Tessler (Nanoelectronic Center Technion, Haifa) dans son article de revue de 2009,²⁵ la conduction au sein des polymères passe généralement par un réseau de percolation. En effet, les polymères ne forment pas une chaîne continue mais un ensemble de chaînes faiblement corrélées. La conduction au sein d'un polymère peut donc être modélisée comme une multitude de chemins avec des propriétés de conduction différentes. Le transport électrique peut alors être vu comme une optimisation du chemin le moins « coûteux ». Une façon de visualiser cela est de considérer le polymère comme un ensemble de résistances de différentes valeurs reliées entre elles (Figure 4-9). Au sein du chemin le moins « coûteux », nous pouvons distinguer deux possibilités pour la conduction. Dans le premier cas, chaque sous-ensemble (ou chaque résistance) ayant une conductivité similaire, ils participent de manière équivalente aux propriétés de conduction. Au contraire, si l'un des sous-ensembles est beaucoup moins conducteur que les autres, alors les propriétés de conduction du chemin seront majoritairement dominées par ce seul sous-ensemble.

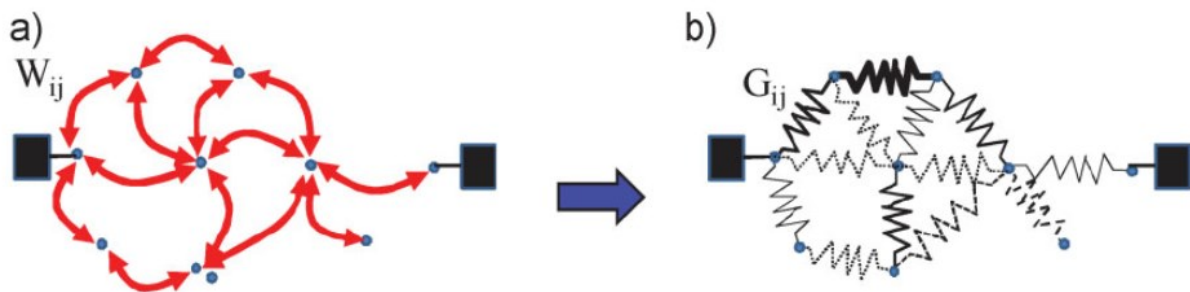


Figure 4-9 : a) Réseau de percolation entre les deux bornes noires reliées par des probabilités de saut entre les différents sous-ensembles (points bleus). b) Réseau de percolation identique au a) mais ici, les probabilités de saut ont été transformées en résistances électriques. Figure issue de ²⁵.

Ce modèle a pour avantage d'être adaptable à différents modèles de conduction. En effet, le modèle de percolation ne décrit pas le mécanisme physique permettant la création des liens de percolation entre les différents sous-ensembles. Il peut donc être utilisé avec les mécanismes HNN, VRH ou encore l'effet tunnel. La combinaison de ces différents modèles permet d'obtenir une vue élargie des possibilités de conduction au sein d'un polymère. Pour plus d'informations sur ce modèle voir ²⁵ et ²⁶.

II. Caractérisation des propriétés physiques du memristor

Dans cette partie, nous présentons un ensemble de mesures réalisées sur des jonctions horizontales (pour lesquelles la distance inter-électrodes est de ~ 40 nm) afin de déterminer les propriétés physiques du memristor organique et de pouvoir discriminer les différents mécanismes pouvant s'appliquer.

a) Les régimes de conduction

1 La conduction dans l'état ON

Nous commençons cette étude sur les régimes de conduction électrique par l'état le plus conducteur du memristor. Nous réalisons pour cela une mesure du courant en fonction de la tension sur la plage de lecture. Le résultat est présenté Figure 4-10a. Nous remarquons un comportement quasi linéaire sur la gamme de tension entre 0 et 2 V. Nous réalisons aussi une mesure de la conductance en fonction de la température dans la gamme 4 K – 300 K (Figure 4-10b).

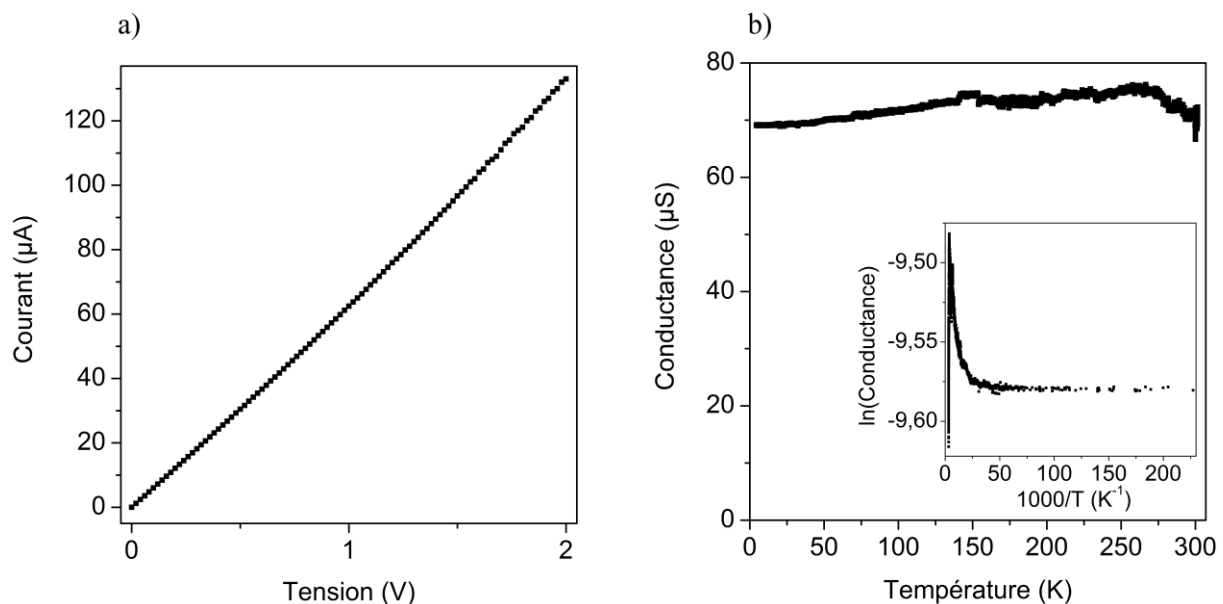


Figure 4-10 : a) Caractéristique I-V d'un memristor dans l'état ON. b) Evolution de la conductance du dispositif dans l'état ON (à une tension de lecture de 0,1 V) en fonction de la température entre 4 K et 300 K. Les mêmes données mais représentant le logarithme de la conductance en fonction de $1000/T$ sont présentées dans l'encadré.

Nous remarquons que l'évolution de la conductance en fonction de la température est très faible voire négligeable (de l'ordre de quelques %). Dans l'encadré sont représentées les mêmes données mais avec le logarithme de la conductance en fonction de $1000/T$. Une conduction par le mécanisme SCLC devrait donner une droite dans cette configuration (équation (5)) ce qui n'est pas le cas. Nous pouvons donc éliminer ce mode de conduction.

Les équations (3) du modèle de Simmons et (4) du modèle de Fowler-Nordheim ne montrent aucune dépendance en température. La distance inter-électrodes est certes beaucoup trop importante pour un effet tunnel direct mais il a été proposé qu'une conduction par effet tunnel

dans un système de grande taille (comparée à une distance tunnel classique limitée à quelques nanomètres) puisse donner ce type de résultats dans deux cas : si l'effet tunnel a lieu dans le sous-ensemble limitant la conduction²⁷ (par exemple, si des filaments conducteurs constituent des prolongations des électrodes, réduisant la distance tunnel à la gamme pertinente) ou si la conduction a lieu par un ensemble de sauts tunnel résonnants (via des nanoparticules^{28,29} ou via des orbitales moléculaires^{30,31}). Toutefois, la caractéristique I-V quasi-ohmique observée dans l'état le plus conducteur ne plaide pas en faveur d'un transport tunnel.

Notons que plusieurs études théoriques³²⁻³⁵ et expérimentales^{36-39,30,31,15} ont été réalisées sur la conduction au sein de couches moléculaires d'épaisseurs supérieures à 5 nm. Comme le montre bien l'article de H. Yan et al. en 2013, les modèles existant ne sont pas toujours suffisants pour rendre compte de l'ensemble des observations et la proposition de nouveaux mécanismes est parfois nécessaire.¹⁵

La conduction dans les polymères π -conjugués fortement dopés et dans les systèmes à valences mixtes de type 3 est également indépendante de la température et la courbe I-V peut être ohmique grâce à la délocalisation des électrons. Nous reviendrons sur ces points au paragraphe III consacré à l'évaluation du mécanisme de commutation.

2 La conduction dans l'état OFF

Nous poursuivons cette étude par l'analyse du régime de conduction de l'état OFF du memristor. Nous procédons de la même manière que précédemment. La caractéristique I-V dans la plage de lecture de l'état OFF est présentée Figure 4-11a. Ni le modèle de Simmons, ni le modèle SCLC ne correspondent aux données expérimentales. Nous nous tournons alors vers deux hypothèses : les modèles HNN et VRH. Une étude de la conductance en fonction de la température est nécessaire pour évaluer leur pertinence. Cette courbe est présentée Figure 4-11b. Nous remarquons que la conductance diminue fortement lorsque la température diminue avec une décroissance accélérée en dessous d'une température d'environ 100 K. Pour mieux caractériser cette dépendance, nous traçons l'évolution de la conductance multipliée par la racine carrée de la température en fonction de la température à la puissance moins un quart (encadré de la Figure 4-11b). La courbe obtenue a l'allure d'une droite. Cela est confirmé par l'ajustement linéaire (en rouge).

II. Caractérisation des propriétés physiques du memristor

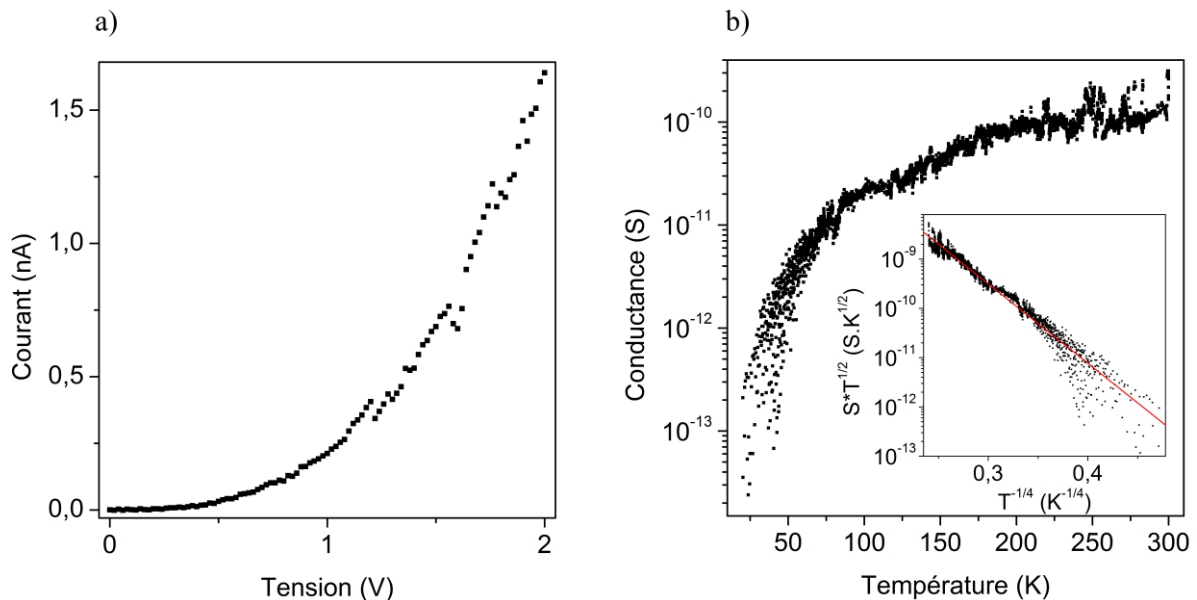


Figure 4-11 : a) Courbe I-V d'un memristor dans l'état OFF. b) Courbe de la conductance en fonction de la température pour un memristor dans l'état OFF. Dans l'encadré sont représentées les mêmes données mais la conductance est multipliée par la racine carrée de la température et représentée en fonction de la température puissance moins un quart. La courbe rouge est un ajustement linéaire de ces données.

Nous en concluons que la conduction dans l'état OFF correspond au mécanisme VRH ce qui est classique pour un matériau organique désordonné et peu conducteur. Nous pouvons ajouter que, de même que pour la conduction dans l'état ON, deux modes de conduction sont possibles. Une conduction de type VRH dans l'ensemble du film ou une conduction VRH uniquement pour le sous-ensemble le plus résistif d'un réseau de percolation.

3 La conduction dans les niveaux intermédiaires

Afin d'apporter un éclairage supplémentaire sur les différents modes de conduction au sein de nos memristors, nous caractérisons l'évolution du courant en fonction de la tension (Figure 4-12a) ainsi que l'évolution de la conductance en fonction de la température (Figure 4-12b) pour différents niveaux de conductance initiale. Les niveaux de haute et de basse conductance sont ceux utilisés dans les parties précédentes. Notons que les niveaux de conductances intermédiaires sont obtenus par la méthode dite de « limitation en courant ».

Nous remarquons sur la Figure 4-12a une évolution significative de l'allure des caractéristiques I-V en fonction de la conductance initiale. Cette évolution se remarque plus particulièrement aux faibles tensions (entre 0 et 0,5 V). La courbe noire (correspondant au mécanisme VRH dans l'état OFF) présente une augmentation lente et régulière dans cette gamme de tension alors que la courbe verte (correspondant à l'état ON) présente une augmentation rapide du courant suivie d'une augmentation bien plus lente. Les courbes rouge et bleue adoptent logiquement un comportement intermédiaire.

Les tendances sont les mêmes pour la dépendance en température reportée sur la Figure 4-12b. En effet, nous notons une diminution progressive de l'effet de la température lorsque la conductivité initiale augmente. Cet effet est particulièrement visible sur les encadrés présentant séparément les quatre conditions avec pour chaque graphe, un ordre de grandeur de variation de l'axe des ordonnées (Figure 4-12c).

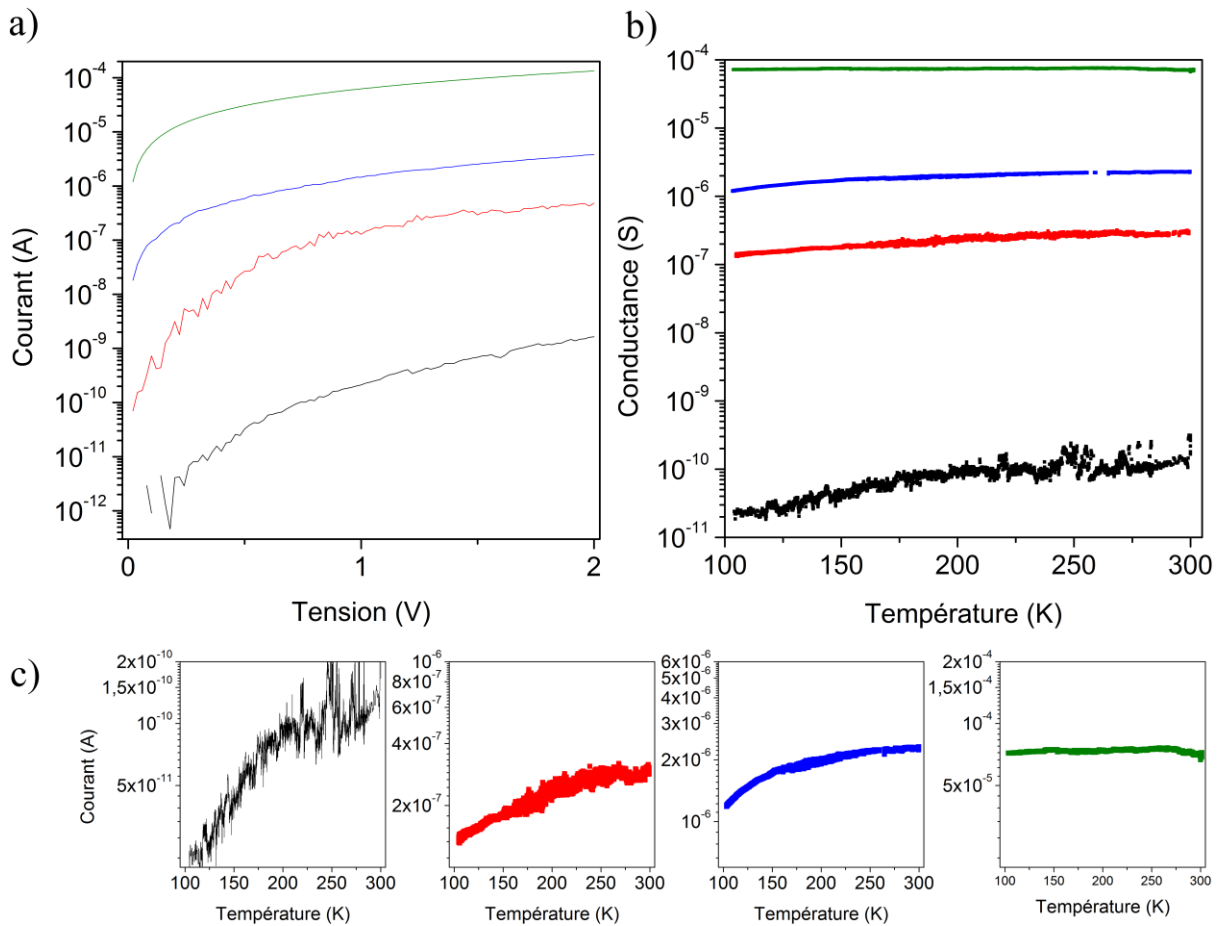


Figure 4-12 : a) Caractéristiques I-V pour différents niveaux de conductance. Chaque couleur correspond à un niveau de conductance similaire dans les trois figures (vert $\approx 50 \mu\text{S}$; bleu $\approx 1 \mu\text{S}$; rouge $\approx 100 \text{nS}$; noir $\approx 0,2 \text{nS}$). b) Evolution de la conductance en fonction de la température pour différents niveaux de conductance initiale. c) Représentation sur un ordre de grandeur des quatre courbes de la figure b).

Ces observations sont compatibles avec une structure du film contenant un réseau de percolation :

- pour la courbe noire, l'ensemble du film (ou la totalité des sous-ensembles du réseau limitant le courant) a une conduction de type VRH
- pour la courbe rouge, une partie des sous-ensembles a changé de mode de conduction pour adopter le mode de conduction de l'état ON. La conduction reste globalement de type VRH limitée par les sous-ensembles peu conducteurs.
- pour la courbe bleue, une proportion plus importante de sous-ensembles a changé de mode de conduction pour se transformer dans le mode de conduction de l'état ON. La dépendance en température devient très faible.
- pour la courbe verte, il existe au moins un chemin dans le réseau pour lequel tous les sous-ensembles présentent une conduction caractéristique de l'état ON (ohmique et indépendante de la température).

Notons que si le mode de conduction VRH avait lieu dans un seul sous-ensemble du réseau de percolation, un changement de propriété abrupt, et non progressif aurait lieu, au moment où les propriétés de ce sous-ensemble seraient transformées.

b) Evolution de la tension d'écriture

Dans cette partie, nous caractérisons l'influence de la conductivité initiale et de la température sur la tension de seuil en écriture. Nous choisissons de ne pas analyser la tension de seuil en effacement pour deux raisons:

- dans le cas de l'évolution en fonction de la conductivité initiale il n'est pas possible de mesurer la valeur de la tension d'effacement en utilisant des rampes de tensions. En effet, la rampe va commuter le dispositif dans l'état ON avant d'atteindre la tension d'effacement. Le choix de la conductance initiale sera donc perdu.

- la variabilité de la tension d'effacement est plus importante et donc la pertinence statistique d'une telle mesure nécessite une quantité de données inaccessibles (notamment pour les mesures en température).

1 Influence de la conductance initiale

Avant de présenter les résultats, il est important de présenter l'algorithme que nous avons mis en place afin de choisir la valeur de conductance initiale du dispositif. Si la conductance mesurée est inférieure à la conductance désirée, une impulsion d'écriture de plus en plus grande est envoyée. Au contraire, si la conductance mesurée est supérieure à la conductance désirée, une impulsion d'effacement de plus en plus importante est envoyée. Cet algorithme se déroule jusqu'à ce que la valeur mesurée soit comprise dans un intervalle de tolérance autour de la valeur ciblée. Un schéma de son déroulement est présenté Figure 4-13a. Pour obtenir la mesure de l'évolution de la tension de seuil en fonction de la conductance initiale présentée Figure 4-13b, nous appliquons cet algorithme entre chaque rampe de tension $0 \rightarrow 10$ V permettant l'extraction de la valeur de tension d'écriture. Les résultats sont issus d'une statistique sur vingt-cinq mesures pour chacune des neuf valeurs de conductance initiale.

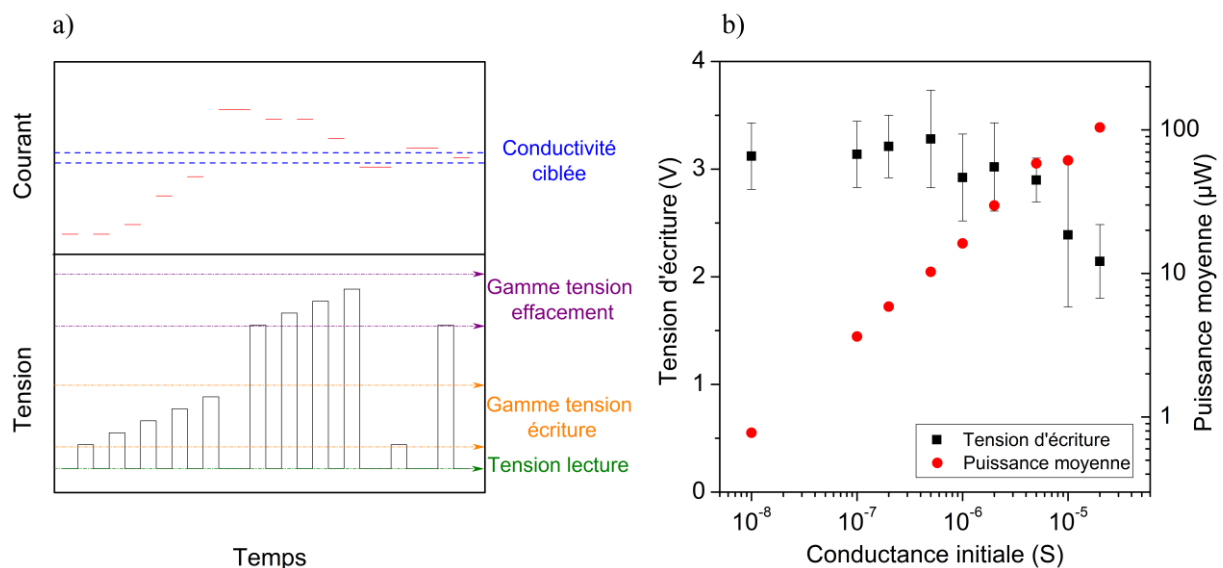


Figure 4-13 : a) Schéma de principe de l'algorithme permettant le choix de la conductivité du dispositif. b) Evolution de la moyenne et de l'écart type de la tension d'écriture (en noir) et de la puissance moyenne au moment de l'écriture (en rouge) pour différentes conductances initiales.

Nous constatons que la valeur de la tension d'écriture reste constante sur une très large plage de conductances initiales (jusqu'à $2 \mu\text{S}$) puis diminue quand la conductance initiale augmente. La courbe s'arrête à la valeur de $20 \mu\text{S}$ car la commutation n'a plus lieu de manière abrupte pour des conductances initiales plus importantes, empêchant de déterminer la valeur de la tension d'écriture. Ces résultats nous indiquent que l'action d'écriture, pour des conductances initiales faibles, est principalement gouvernée par la tension et ce pour des variations de courant s'étalant sur près de trois ordres de grandeurs. Dans cette gamme, la puissance consommée lors de la commutation suit simplement l'évolution de la conductance (Figure 4-17b, points rouges) et n'est donc pas un paramètre clé du mécanisme.

A plus forte conductance initiale, la tension d'écriture diminue légèrement. La puissance consommée dans cette gamme continue à suivre l'évolution de la conductance initiale. Toutefois, cette puissance devient élevée et entraîne probablement un échauffement local d'une partie du film, ce qui est d'autant plus probable que la conduction est fortement localisée le long de chemins de très faible section.

Une autre hypothèse est que, dans cette gamme de fortes conductances initiales, l'augmentation de conductivité initiale diminue la longueur de la zone non conductrice à commuter, nécessitant donc une tension plus faible. Ici, la longueur de la zone non conductrice peut être interprétée soit comme la distance de polymère non conducteur entre l'électrode et la partie conductrice du polymère, soit comme la somme des sous-ensembles non conducteurs d'un réseau de percolation. Toutefois, on s'attendrait alors à une évolution de la tension d'écriture pour toutes les gammes de conductivités initiales et non limitée aux seules valeurs élevées. Nous reviendrons sur ces points plus loin dans ce chapitre.

2 Influence de la température

Afin d'aider à discriminer les différentes hypothèses présentées ci-dessus, nous mesurons l'évolution de la tension d'écriture en fonction de la température (Figure 4-14a). Comme précédemment, cette mesure est réalisée en extrayant la tension d'écriture d'une série de courbes I-V obtenues pour l'application d'une rampe de tension. Les statistiques sont obtenues ici sur 17 mesures.

Nous remarquons que la tension d'écriture n'évolue pas entre 300 K et 250 K. Une faible augmentation a eu lieu à 225 K suivie d'une très forte augmentation à 200 K. La mesure est arrêtée à cette température car comme le montre la Figure 4-14b faite à 175 K, le memristor ne commute plus lorsque la température est inférieure à 200 K. Ces données indiquent un mécanisme de commutation thermiquement activé.

II. Caractérisation des propriétés physiques du memristor

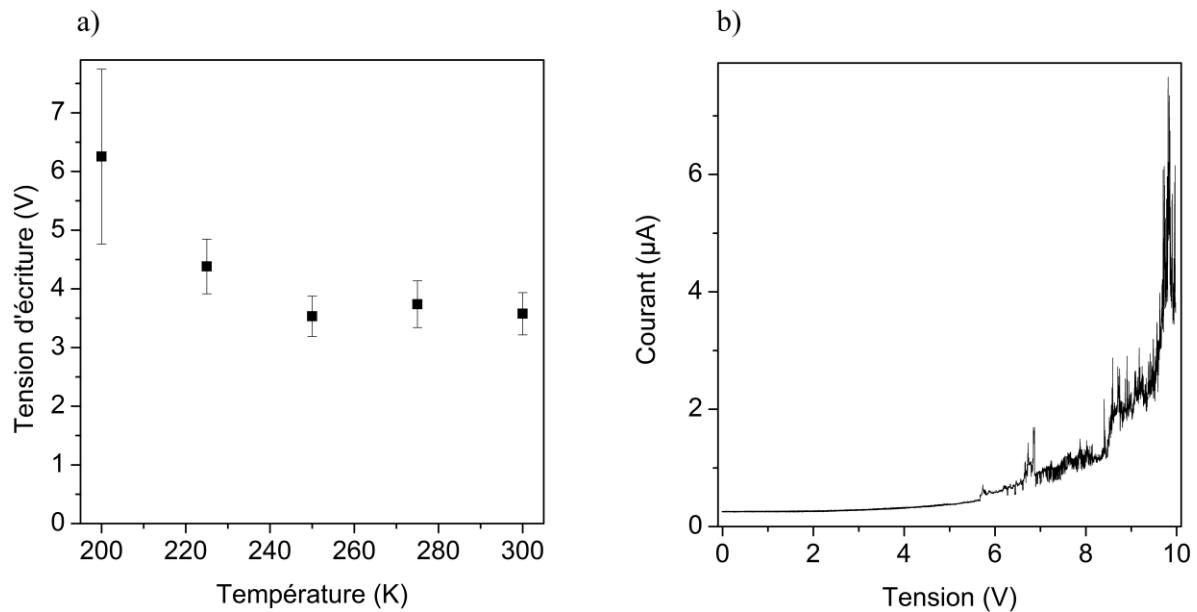


Figure 4-14 : a) Evolution de la tension d'écriture en fonction de la température entre 200 K et 300 K. b) Caractéristique I-V à 175 K ne montrant aucune commutation jusqu'à 10V

Pour conclure sur cette partie b), nous avons observé que la tension d'écriture reste constante dans une large gamme de conductances initiales puis décroît rapidement pour les conductances les plus élevées. Cette tension d'écriture est également constante entre 300K et 250K. A plus basse température, on note une absence totale de commutation en dessous de 200K indiquant que la commutation est thermiquement assistée.

c) Influence de la géométrie du dispositif sur le comportement memristif

1 La surface de jonction

Les deux paramètres clés qui sont étudiés ici sont l'évolution du courant maximum et des tensions de seuils en fonction de la taille des jonctions. Pour pouvoir mener à bien cette étude, nous fabriquons un ensemble de dispositifs spécifiques. Nous choisissons pour cela la structure horizontale qui permet de faire varier la largeur des électrodes métalliques dans une large gamme. Un schéma du masque de lithographie utilisé pour la réalisation de cet échantillon est présenté Figure 4-15.

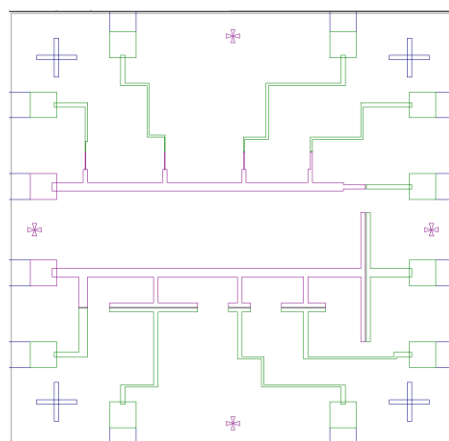


Figure 4-15 : Schéma représentant le masque de lithographie électronique utilisé pour fabriquer l'échantillon permettant les mesures en fonction de la taille des jonctions.

Comme nous pouvons le voir sur cette figure, dix surfaces différentes ont été fabriquées. Elles sont comprises entre $W \times h = 50 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ et $W \times h = 30 \text{ }\mu\text{m} \times 30 \text{ nm}$ (où W est la largeur et h la hauteur de l'électrode en contact avec le polymère). Dans tous les cas, l'espacement inter-électrodes $L \approx 40 \text{ nm}$.

Nous avons ensuite déterminé la conductance maximale pour une série de cycles I-V pour chacune des jonctions présentées plus haut. Les résultats ainsi qu'un exemple de cycle représentatif sont présentés sur la Figure 4-16. Comme le montre la figure b, la surface de la jonction n'est pas un paramètre pertinent influençant la conductance maximale des dispositifs. En effet, pour une variation de la surface des jonctions s'étalant sur près de trois ordres de grandeurs, nous constatons certes des variations de la conductance maximale mais elles sont faibles et non corrélées avec la taille. Nous concluons que seule une petite partie de la couche active devient conductrice lors de la commutation. Cette conclusion est cohérente avec l'hypothèse de modes de conduction faisant intervenir un chemin de percolation émise plus haut. En effet, la conduction dans un tel réseau de percolation, implique que seule une partie du polymère devient conducteur. Nous pouvons affirmer que la surface du chemin conducteur dans cette géométrie de jonction horizontale est inférieure ou égale à 3000 nm^2 (plus petite jonction ayant fonctionné de façon caractéristique). Notons que dans le cas des jonctions verticales où l'électrode supérieure est un CNT, nous avons montré que des jonctions de seulement $10 - 15 \text{ nm}$ de large (diamètre du CNT) étaient également fonctionnelles. Compte tenu de la largeur de l'électrode inférieure utilisée dans ce cas ($100 - 500 \text{ nm}$), cela correspond au même ordre de grandeur en termes de surface de jonctions ($1000 - 7500 \text{ nm}^2$).

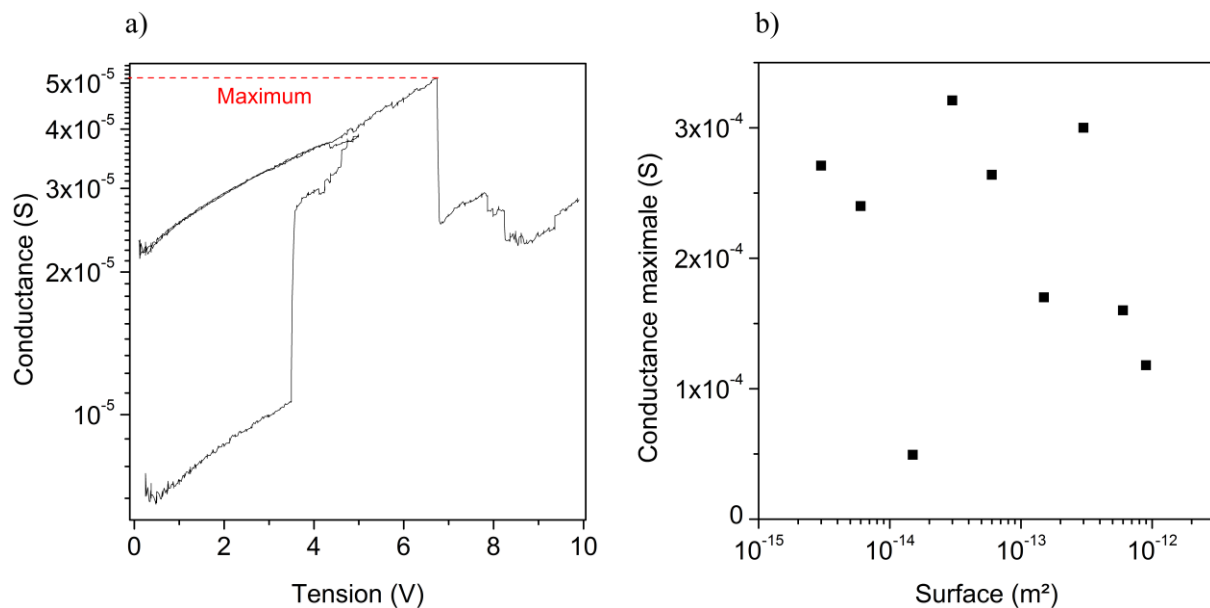


Figure 4-16 : Exemple d'un cycle d'évolution de la conductance en fonction de la tension servant à mesurer la conductance maximale d'un dispositif. b) Evolution de la conductance maximale en fonction de la surface d'un dispositif.

Nous caractérisons par la suite l'évolution des tensions de seuils $V_{\text{écriture}}$ et $V_{\text{effacement}}$ en fonction de la surface de jonction. Afin d'optimiser le temps de mesure, nous avons choisi de les réaliser sur trois surfaces différentes réparties dans toute la gamme : $W \times h = 100 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$; $2 \text{ }\mu\text{m} \times 30 \text{ nm}$ et $30 \text{ }\mu\text{m} \times 30 \text{ nm}$. La moyenne et l'écart-type de la tension de seuil en écriture obtenus pour différentes surfaces de jonctions sont présentés Figure 4-17a. Comme nous pouvons le remarquer, la valeur de la moyenne évolue très faiblement entre les

II. Caractérisation des propriétés physiques du memristor

différentes surfaces de jonction. L'écart-type reste important en comparaison de la variation mais nous pouvons dire que la surface de jonction n'influe pas de manière conséquente sur la tension d'écriture.

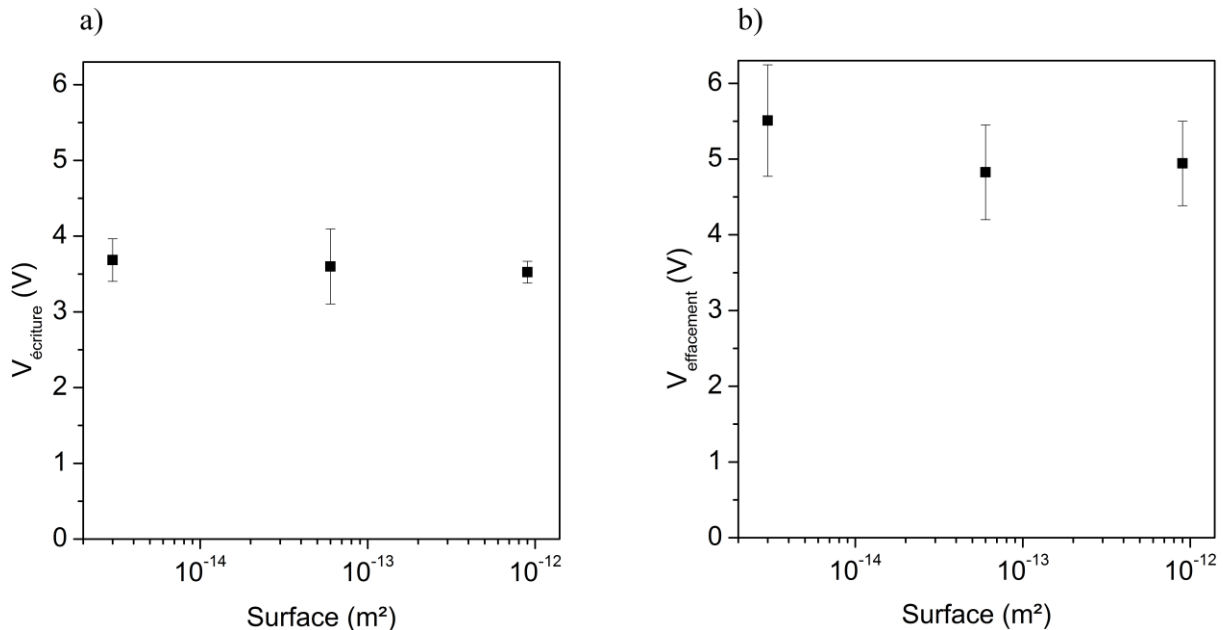


Figure 4-17 : a) Moyenne et écart-type pour la tension d'écriture en fonction de la surface de jonction. b) Moyenne et écart-type pour la tension d'effacement en fonction de la surface de jonction. Les statistiques sont réalisées sur cent points de mesures.

La Figure 4-17b représente l'évolution de la moyenne et de l'écart-type pour la tension d'effacement en fonction de la surface de jonction. Nous remarquons que la moyenne de cette tension de seuil augmente légèrement lorsque la surface diminue. Cependant, l'écart-type est trop important pour pouvoir conclure fermement sur cette évolution.

Nous arrivons donc à la conclusion que la surface de jonction n'influence ni la tension d'écriture, ni la tension d'effacement de manière significative. De plus, nous avons noté précédemment que le courant maximum n'était pas non plus influencé par ce changement de géométrie. Nous pouvons donc affirmer d'une part, que les mécanismes de conduction / commutation font intervenir des zones conductrices de petite dimension dans une matrice qui reste très faiblement conductrice et d'autre part, que ce dispositif peut, de ce fait, être fortement miniaturisé sans dégradation sensible de ses performances (en termes de conductance maximale et de tensions de seuil) et ce au moins jusqu'à des volumes de matériau memristif de l'ordre de 10⁻⁴ μm³ ($W = 100$ nm, $L = 40$ nm, $h = 30$ nm).

2 L'épaisseur de la couche active

Cette partie s'intéresse à l'évolution des caractéristiques de nos memristors en fonction de l'épaisseur de la couche active du complexe. **Le mot "épaisseur" est choisi par analogie avec les jonctions verticales conventionnelles pour désigner la quantité de matériau memristif entre les électrodes. Ici, nous considérons la structure horizontale et nous faisons donc évoluer la distance L entre les électrodes.** Nous concevons spécialement des échantillons pour répondre à ce besoin. Des images MEB de la structure de ce type d'échantillon et d'un zoom sur l'un des gaps sont présentées sur la Figure 4-18. Nous notons sur la figure a) que l'échantillon comporte deux séries identiques avec une augmentation du

gap en descendant dans la série d'électrodes. La taille des gaps a été calculée grâce à des images agrandies comme celle de la figure b et un logiciel de traitement d'images (pour compter les pixels). Les électrodes n'étant pas totalement régulières, nous avons considéré une taille moyenne arrondie à la dizaine de nanomètres.

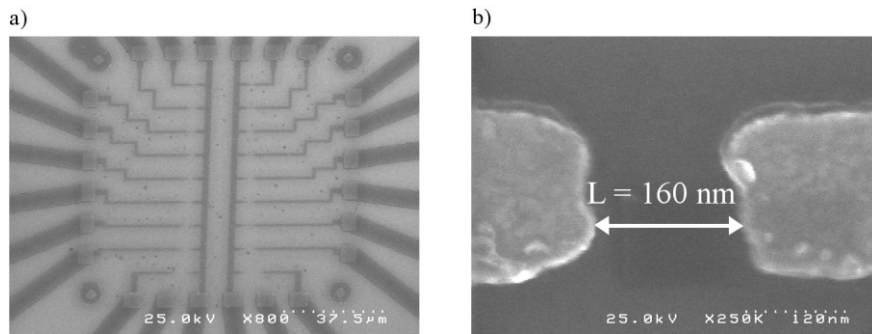


Figure 4-18 : a) image MEB de la structure de l'échantillon utilisé pour les mesures en fonction de l'épaisseur L de la couche active. b) Zoom de l'image a) pour mesurer la taille L d'un des gaps entre les électrodes.

Nous mesurons ensuite les caractéristiques I-V de ces différents échantillons. Le premier paramètre que nous évaluons est la conductance maximale du dispositif en fonction de l'épaisseur de complexe (Figure 4-19a). Cette courbe présente un plateau pour des épaisseurs faibles suivi d'une forte diminution de la conductance maximum lorsque l'épaisseur atteint plusieurs centaines de nm et enfin une certaine stabilisation au-delà de $2 \mu\text{m}$. La Figure 4-19b montre deux exemples de caractéristiques I-V pour deux cas extrêmes: $L = 30 \text{ nm}$ et $L = 1,98 \mu\text{m}$.

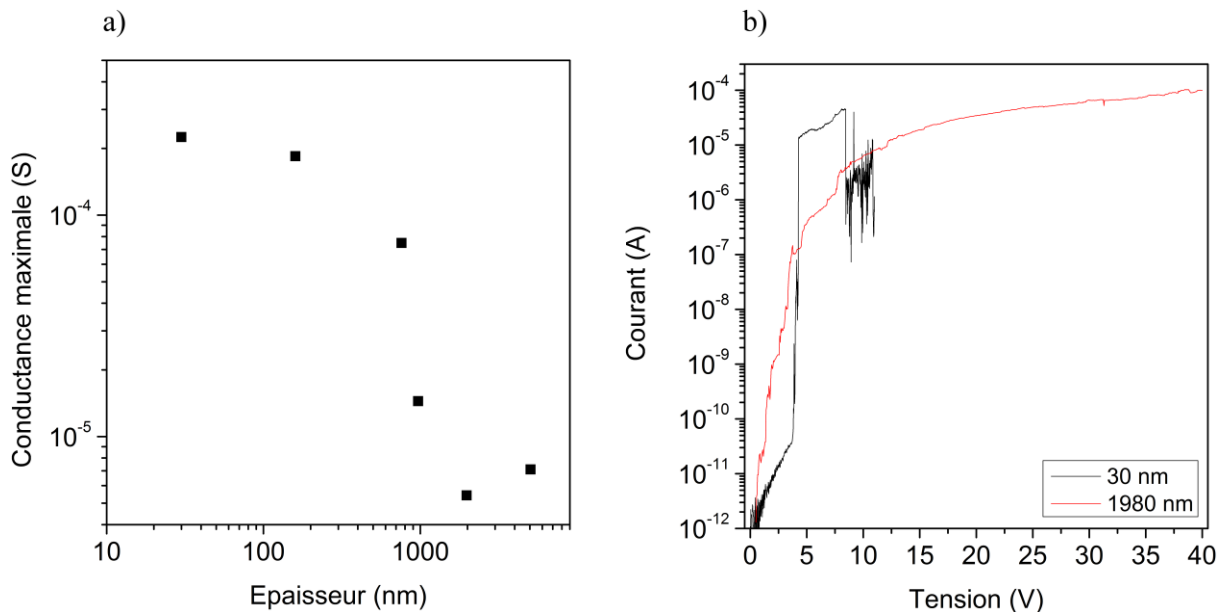


Figure 4-19 : a) Evolution de la conductance maximale des memristors en fonction de l'épaisseur de la couche active. b) Caractéristiques I-V pour deux memristors avec différentes épaisseurs de couches actives: $L = 30 \text{ nm}$ et $L = 1,98 \mu\text{m}$.

Nous remarquons que nos memristors ont trois régimes de fonctionnement selon l'épaisseur de complexe. Le premier se situe dans la zone $L < 500 \text{ nm}$ avec le même comportement que celui décrit en détails au chapitre 3. Cette information nous permet d'infirmer l'hypothèse d'un mécanisme d'écriture dépendant simplement du champ électrique entre les électrodes. En effet, la tension d'écriture entre le memristor d'épaisseur 30 nm et celui d'épaisseur 760 nm est sensiblement identique alors que le champ est réduit d'un facteur 25. Notons que

II. Caractérisation des propriétés physiques du memristor

cela ne s'oppose pas au rôle important du champ électrique à une échelle plus locale, notamment au niveau des zones les moins conductrices du film.

Le second régime, situé entre 500 nm et 2 μm d'épaisseur, est un régime de transition. Il se caractérise par des tensions de seuils beaucoup moins marquées ainsi qu'une chute de la conductance maximale. Le dispositif perd progressivement ses propriétés memristives.

Enfin, le troisième régime se situe pour des épaisseurs de complexe supérieures à 2 μm et se caractérise par une absence de comportement memristif. En effet, comme nous pouvons le remarquer sur la Figure 4-19b, seules de petites commutations ont lieu en écriture (petits sauts de courant sur la courbe rouge) et aucune chute de conductivité (effacement) n'est observée jusqu'à 40 V.

De plus nous pouvons remarquer sur la Figure 4-20 que, lorsque la quantité de complexe greffé augmente, la rugosité de la surface augmente. Pour l'épaisseur de 350 nm, la différence de hauteur maximale atteint 100 nm. Nous supposons donc que lorsque l'épaisseur augmente encore, la densité du polymère greffé diminue. En se plaçant dans l'hypothèse d'un réseau de percolation, cette diminution de la densité du polymère entraîne une diminution de la densité de sous-ensembles dans le réseau et donc réduit les probabilités de création de chemins conducteurs. Cette diminution ne sera critique qu'au moment où le nombre de sous-ensembles ne sera plus suffisant pour permettre la création de chemins conducteurs affectant globalement les propriétés du memristor.

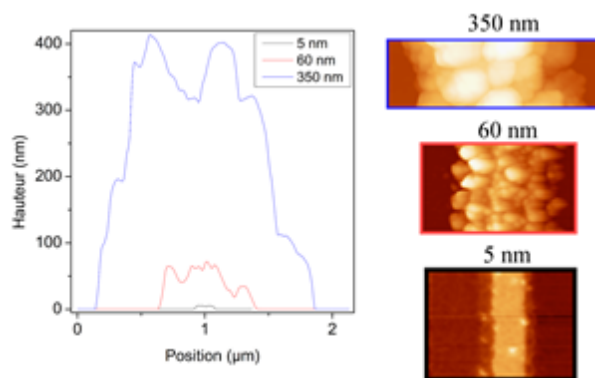


Figure 4-20 : Profil AFM de la hauteur de complexe sur trois électrodes électro-greffées avec de la TBPF. La hauteur moyenne de complexe greffé est de 5 nm pour la courbe noire, 60 nm pour la rouge et 350 nm pour la bleue. Une image AFM de chacune des électrodes est présentée à côté des courbes.

Notons que le lien entre le courant dans l'état OFF et l'épaisseur est traité dans la partie suivante par l'intermédiaire de l'étude sur l'étape de forming.

d) L'étape de forming

1 Description d'un cycle de forming

Nous appelons forming l'étape initiale nécessaire avant que le dispositif se retrouve dans un état de fonctionnement de routine. Une courbe I-V caractéristique de cette étape est présentée sur la Figure 4-21a en noir. Nous remarquons que le dispositif commence dans un état très isolant. L'augmentation du courant est très faible entre 0 V et 4,5 V. Cependant, une augmentation abrupte a lieu lorsque la tension de 4,5 V est atteinte. Cette phase d'augmentation s'étend jusqu'à 5,5 V puis il y a stabilisation du courant de 5,5 V à 10 V.

La courbe rouge sur la figure correspond à la mesure suivant le cycle de forming. Ce deuxième cycle présente les caractéristiques décrites tout au long de ce manuscrit telles que les deux sauts de conductance bien marqués avec la tension d'écriture plus grande que la tension d'effacement. Il est intéressant de remarquer que le courant atteint lors du cycle de forming à une tension de 10 V est le même que celui atteint par le cycle en routine à cette même tension. Le cycle de forming peut donc être considéré comme une pré-écriture du dispositif permettant de le mettre dans les conditions optimales pour les cycles suivants. Nous faisons une statistique de cette tension de forming sur 15 échantillons fabriqués exactement selon le même protocole et nous obtenons une moyenne de 4,38 V avec un écart-type de 1,02 V. La dispersion sur cette valeur est importante mais 75 % des dispositifs ont une tension de forming inférieure ou égale à 4,9 V. De plus, la valeur maximale de tension de forming relevée est de 6,48 V indiquant que tous les dispositifs peuvent être mis en état de routine avec des tensions qui sont inférieures aux tensions d'effacement.

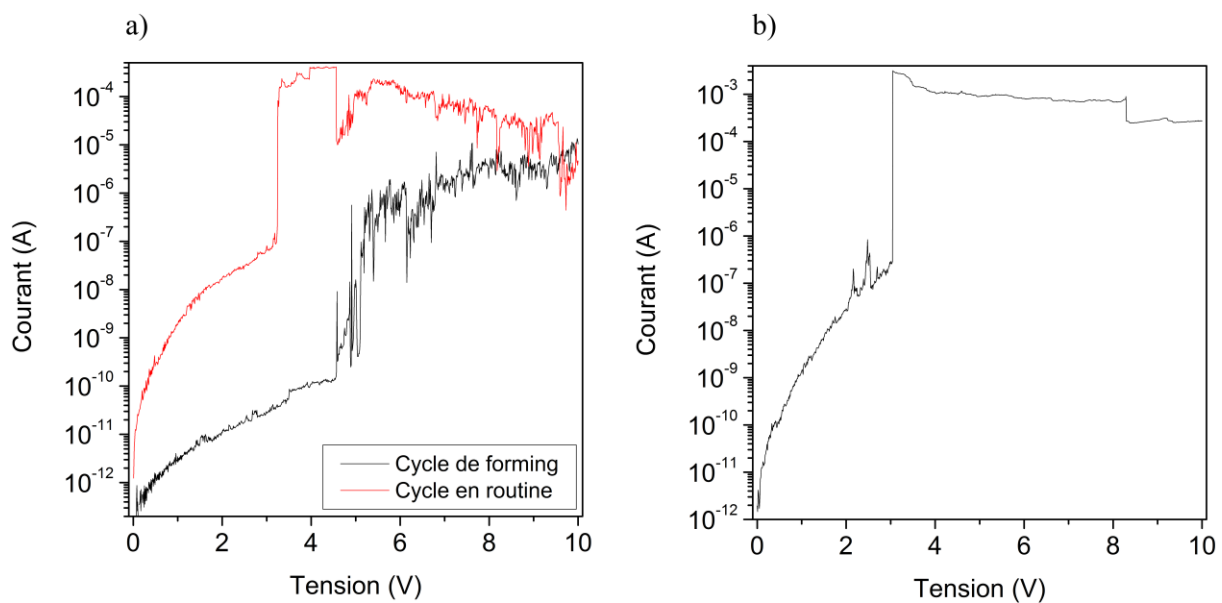


Figure 4-21 : a) Caractéristique I-V présentant la réponse en courant d'un memristor vierge (courbe noire) et du même memristor lors du second cycle (courbe rouge). b) Caractéristique I-V présentant la réponse en courant d'un autre memristor vierge fabriqué de manière équivalente à celui de la figure a).

La Figure 4-21b présente un cycle de forming pour un dispositif différent mais fabriqué selon le même protocole. Nous remarquons que le dispositif présente un courant initial de plus de trois ordres de grandeurs supérieur à celui de la figure a (à $V = 2$ V, $I = 9 \cdot 10^{-12}$ A et $3 \cdot 10^{-8}$ A pour les figures a et b respectivement). De plus, ce dispositif commute à une tension similaire au cycle de routine de la figure a. Ainsi, le dispositif de la figure b ne nécessite pas de cycle de forming. Nous pouvons donc conclure que la valeur de conductance initiale du dispositif vierge peut être modifiée de manière à supprimer la nécessité d'un cycle de forming. Une étude sur les paramètres influençant le forming sera donc nécessaire à l'avenir afin de pouvoir contrôler ce changement de conductance dans l'état vierge et s'affranchir d'une étape de forming pouvant compliquer les aspects circuits notamment du fait des tensions importantes qu'il requiert. Il est enfin important de noter que l'étape de forming ne nécessite pas de limiter le courant par les appareils de mesures ce qui distingue ce forming de celui de la majorité des autres types de memristors

II. Caractérisation des propriétés physiques du memristor

2 Influence de l'épaisseur et des contre-ions sur le forming

En premier lieu, nous voulons caractériser l'impact de la conductance initiale dans l'état vierge sur la tension de forming. Pour ce faire, nous comparons différentes courbes issues des statistiques présentées plus haut. Comme le montre la Figure 4-22a représentant le premier cycle de mesure sur deux dispositifs différents (fabriqués conjointement), une conductivité initiale plus faible ne signifie pas une tension de forming plus grande. En effet, nous notons que la courbe noire a une tension de forming d'environ 4,4 V alors que la tension de forming de la courbe rouge est de 6 V (nous choisissons délibérément un exemple dont la tension de forming est dans la moyenne calculée dans la partie précédente et un exemple très éloigné de cette moyenne afin de pouvoir visualiser plus facilement les différences). Nous remarquons aussi que l'augmentation du courant (avant commutation) en fonction de la tension est bien plus rapide pour la courbe noire que pour la courbe rouge. Nous pouvons donc supposer que la quantité de courant circulant dans l'état vierge du dispositif et la tension de forming sont liées. Pour confirmer cette hypothèse, nous regardons l'influence de l'épaisseur de jonction (la distance inter-électrodes L) sur le forming. Pour cela, nous avons utilisé les mêmes dispositifs que ceux présentés plus haut dans ce chapitre. Les résultats représentant l'évolution de la tension de forming en fonction de l'épaisseur sont présentés sur la Figure 4-22b.

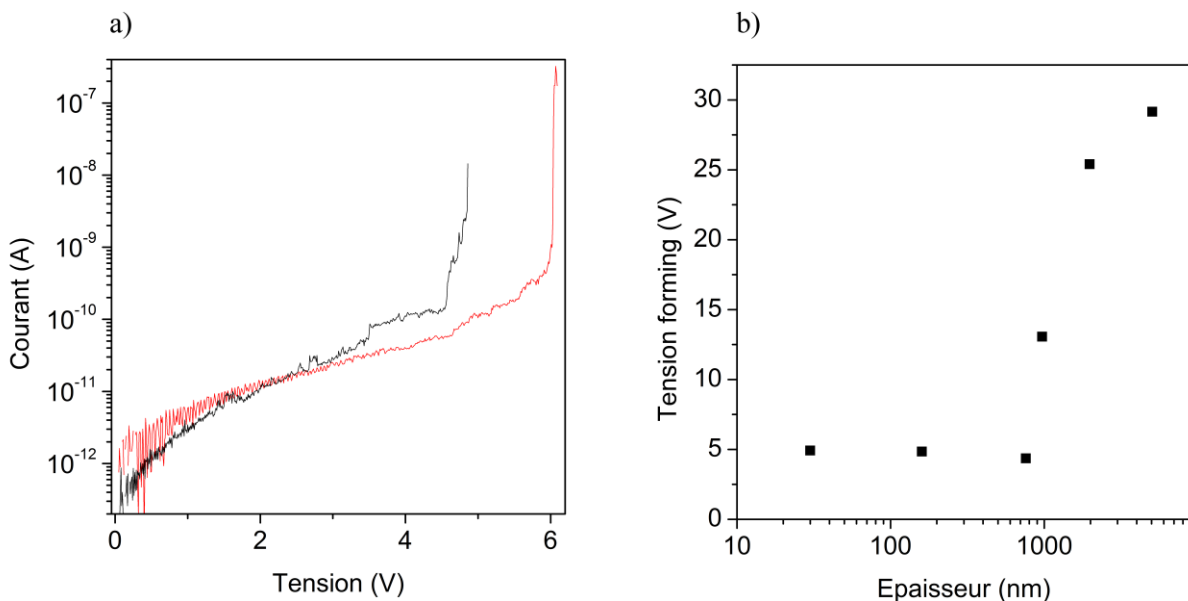


Figure 4-22 : a) Courbes I-V de deux cycles de forming issues de memristors identiques. b) Evolution de la tension de forming en fonction de l'épaisseur de complexe (i.e. de la distance inter-électrodes).

Comme nous pouvons le voir, la tension de forming varie peu entre 30 nm et 700 nm. Une brusque augmentation a lieu une fois la valeur seuil de 700 nm dépassée. De plus, nous notons que ce seuil est le même que celui obtenu au chapitre 4.II.c) pour les mesures de l'évolution de la tension d'écriture en fonction de la géométrie. Cela renforce l'hypothèse d'une structure du film de type réseau de percolation. En effet, le réseau étant très probablement moins dense lorsque les électrodes sont plus éloignées, la probabilité de disposer initialement d'un ou plusieurs chemins partiellement conducteurs est faible. Il est donc plus difficile d'apporter suffisamment d'énergie au système pour permettre la transformation de ces sous-ensembles ; d'où la nécessité d'augmenter la tension pour l'étape de forming.

Afin d'affiner ces résultats, nous comparons les caractéristiques I-V (du cycle de forming) pour les différentes épaisseurs. Les résultats sont présentés Figure 4-23. Nous remarquons que, avant commutation, l'augmentation du courant en fonction de la tension est bien plus grande pour les dispositifs d'épaisseur 30, 160 et 760 nm que pour les trois autres épaisseurs. Cette différence est en accord avec le plateau sur l'évolution de la tension de forming de la figure précédente. Le lien entre l'intensité du courant qui peut circuler dans l'état vierge du dispositif et la tension de forming est renforcé.

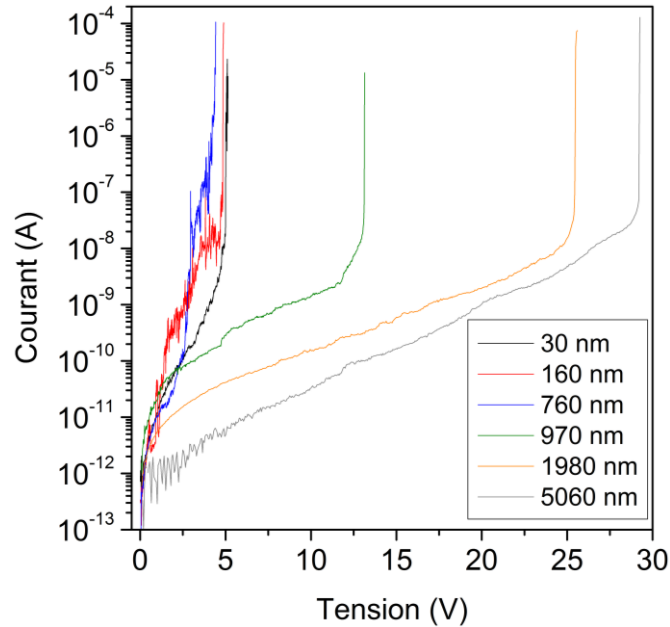


Figure 4-23 : Caractéristique I-V représentant le cycle de forming pour des memristors de différentes épaisseurs de complexe (i.e. différentes distances inter-électrodes L).

Pour mieux comprendre ce processus de forming, nous analysons également l'impact de la taille des contre-ions au sein du complexe. En effet, les contre-ions assurant la neutralité du polymère, ils peuvent jouer un rôle dans le processus de forming. Pour cela, nous avons fabriqué des échantillons en changeant le contre-ion utilisé précédemment (PF_6^- , volume $\approx 69 \text{ \AA}^3$)⁴⁰ par un contre-ion plus gros, le ClO_4^- de volume environ égal à 110 \AA^3 . Les résultats concernant l'étape de forming pour les complexes avec le contre-ion ClO_4^- sont présentés Figure 4-24. Notons que l'espace inter-électrodes des échantillons utilisés pour cette figure est d'environ 40 nm.

II. Caractérisation des propriétés physiques du memristor

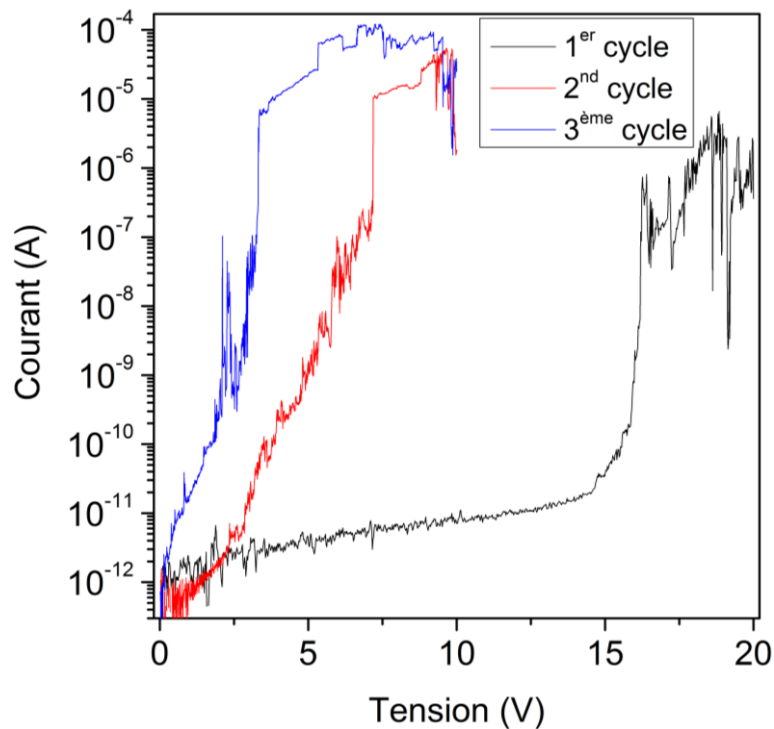


Figure 4-24 : Caractéristiques I-V représentant le forming d'un memristors composé d'une couche active contenant des contre-ions ClO_4^- .

La courbe noire est celle du premier cycle où est appliquée une rampe de tension de 0 V à 20 V et la courbe rouge le cycle suivant où est appliquée une rampe de tension de 0 V à 10 V. La première constatation est qu'il est nécessaire de réaliser dans ce cas deux rampes de tension avant d'obtenir le dispositif dans son état de routine. Le premier cycle produit une augmentation brusque de conductivité à 15 V. Le second cycle présente une tension de seuil de 7,1 V, proche de celles obtenues pour les dispositifs avec les contre-ions PF_6^- . Il est important de noter que le comportement après ce deuxième cycle de forming (i.e. dans l'état de routine) est équivalent à celui des memristors avec les contre-ions PF_6^- tant du côté de la conductance maximale que des tensions d'écriture et d'effacement.

Nous pouvons conclure que les contre-ions jouent un rôle uniquement lors de l'étape de forming et que leur taille influe sur l'efficacité de cette étape.

III. Proposition de mécanismes de commutation

a) Mécanismes à exclure

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, de nombreux mécanismes ont été proposés dans la littérature pour expliquer les différents comportements memristifs dans les dispositifs organiques et inorganiques. Nous pouvons citer notamment les mécanismes à base de mouvements de lacunes d'oxygène dans les oxydes, les mécanismes issus de la solubilisation d'ions métalliques dans la couche active, les mécanismes basés sur des filaments de carbone ou encore les mécanismes issus de transferts ou de piégeages de charges dans des matériaux amorphes (notamment organiques). Dans cette partie, nous allons comparer ces différents mécanismes de commutation aux résultats présentés plus haut afin de mieux cerner les mécanismes possibles.

Nous pouvons dès à présent exclure les mécanismes issus du mouvement de lacunes d'oxygène même si de nombreuses mesures sont réalisées dans la structure de jonctions horizontales pour laquelle le matériau memristif repose sur du SiO₂. Des études ont montré que de simples jonctions métal/SiO₂/métal peuvent former des memristors mais les champs électriques pour l'étape de forming sont très proches du champ de claquage du SiO₂.⁴¹ Par exemple, les jonctions W/SiO₂/W du groupe de J. Tour (2009, Rice University) ont une distance inter-électrodes de 50 nm et une tension de forming de 30 V.⁴¹ Par ailleurs, nous avons réalisé des dispositifs en configuration de jonctions verticales Au/organique/CNT qui ne font intervenir aucun oxyde.

Le modèle de conduction par formation/déformation de filaments métalliques est lui aussi très souvent à l'œuvre dans bon nombre de memristors décrits dans la littérature. Il est basé sur la dissolution électrochimique d'ions métalliques issus d'une électrode qui sont ensuite alignés sous l'effet du champ électrique.⁴² Compte tenu des champs électriques importants appliqués sur des jonctions de faible taille, cette migration d'ions métalliques issus des électrodes est fréquente. Ce modèle implique :

- soit que le memristor est bipolaire à cause des réactions d'oxydo-réduction qui nécessitent des polarités différentes lors de l'écriture et de l'effacement du dispositif.⁴² Or, nous avons montré à la Figure 3-1 que les memristors que nous étudions sont unipolaires.

- soit que les mécanismes d'écriture et d'effacement sont différents. En effet, une variante de ce modèle peut venir de la destruction du filament par effet Joule. Le memristor est alors unipolaire.

Afin d'apporter une preuve irréfutable que ce mécanisme de conduction par filaments métalliques n'est pas celui présent dans les memristors organiques que nous avons présentés, nous fabriquons des dispositifs constitués de nanotubes sectionnés par effet Joule puis greffés avec le complexe de fer afin de réaliser des dispositifs horizontaux totalement sans métal (Figure 4-25 a,b,c). Notons que ces dispositifs constituent également une étape supplémentaire dans l'étude de la miniaturisation de ce type de memristors organiques puisqu'ils permettent de réduire de façon très importante le volume de matériau memristif mis

III. Proposition de mécanismes de commutation

en jeu. Une étude plus détaillée de ces jonctions CNT/TBFe/CNT serait intéressante à réaliser comme proposé dans la partie Perspectives.

Cette technique de fabrication a été initiée par les groupes de Pop et Estrada de l'université de l'Illinois afin de réaliser des mémoires à changement de phase nanométriques.⁴³ La différence entre leur structure et la nôtre est que notre matériau actif est déposé localement par la technique de l'électro-greffage et non pas en film sur l'échantillon. Plusieurs travaux de la littérature ont montré qu'il était possible de greffer des molécules sur un nanotube par des méthodes électrochimiques.^{44,45} Cependant, ce greffage dégrade la conductivité du CNT greffé.⁴⁵ Il est donc nécessaire d'utiliser des MWCNTs afin de garder une bonne conductivité après le greffage, même si elle est diminuée par rapport au MWCNT non greffé. Les étapes de fabrication d'un tel échantillon sont les suivantes : à partir d'une solution de MWCNT (la même que celle présentée au chapitre 2.III.c) pour les échantillons dont l'électrode supérieure est réalisée avec un nanotube), des MWCNTs sont déposés sur un substrat de Si/SiO₂ où les électrodes micrométriques ont été fabriquées au préalable. Une étape de lithographie électronique permet de connecter les nanotubes aux électrodes micrométriques (Figure 4-25a). Nous sectionnons ensuite le CNT par la méthode dite de l'« electrical breakdown » (claquage électrique) consistant à faire passer un courant dans le CNT jusqu'à ce qu'il soit sectionné par effet Joule (Figure 4-25b). Nous appliquons cette technique en nous inspirant des méthodes développées dans la littérature,⁴⁶⁻⁴⁹ de manière à obtenir un trou le plus petit possible mais qui permette d'obtenir tout de même un système totalement isolant. Par la suite, nous électro-greffons le complexe de fer sur le CNT afin de combler le trou créé en son milieu (Figure 4-25c). Nous réalisons pour cela cinq cycles de voltammétrie-cyclique entre - 0,5 V et - 1,2 V dans une solution d'acétonitrile contenant 0,02 mg/mL de TBPF_e. Après cette étape de greffage, l'échantillon est prêt à être mesuré. Une image MEB d'un échantillon est présentée Figure 4-25d. Notons que nous avons réalisé cette expérience avec cinq dispositifs différents afin de vérifier sa reproductibilité. Sur la Figure 4-25e la courbe rouge représente l'évolution du courant dans le nanotube de carbone après avoir été sectionné en fonction de la tension et la courbe bleue correspond à l'évolution du courant après le greffage du complexe organique sur le nanotube et dans le gap (pour cette courbe bleue nous appliquons le cycle de tension classique utilisé depuis la figure 3-2 qui permet à la fois de visualiser les seuils et de vérifier la mémorisation de l'état ON). Nous remarquons que le CNT sectionné est isolant jusqu'à 40 V alors que le CNT sectionné puis greffé adopte un comportement memristif qualitativement comparable à celui observé jusqu'ici. Notons que les tensions de seuil sont décalées en raison des deux résistances série significatives que représentent les sections de nanotubes utilisées comme électrodes. L'utilisation de telles électrodes en carbone permet ainsi d'exclure le mécanisme de formation de filaments métalliques issus des électrodes.

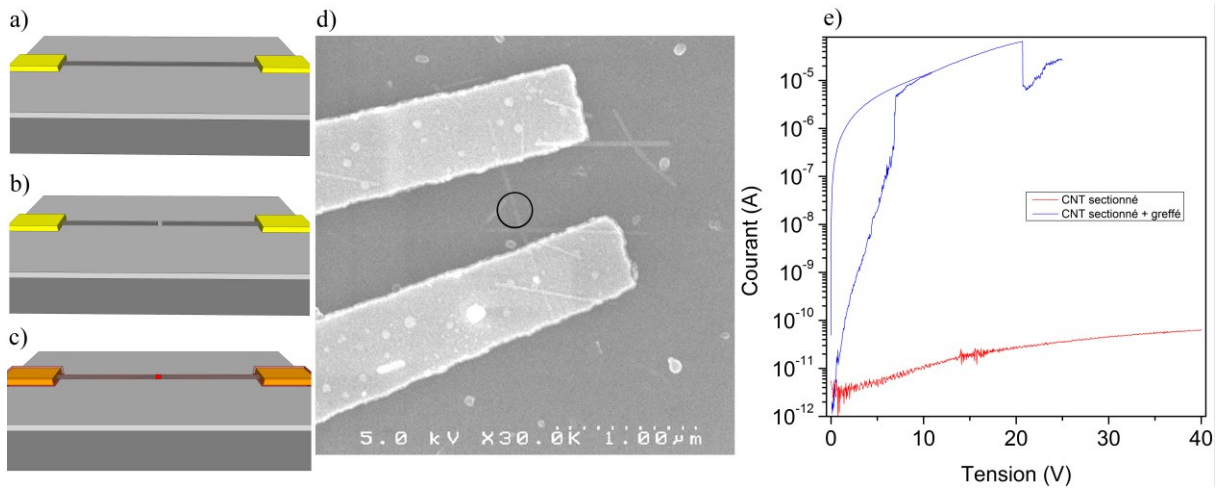


Figure 4-25 : a) Schéma d'un MWCNT connecté à deux électrodes, b) Schéma d'un MWCNT sectionné par passage d'un fort courant, c) idem après greffage de TBPF dans le gap et sur les deux sections de nanotube. d) Image MEB d'un échantillon fabriqué en greffant le polymère sur un nanotube sectionné. Le cercle noir indique la zone sectionnée. e) Caractéristique I-V pour le même échantillon avec en rouge le CNT sectionné et en bleu le CNT sectionné puis greffé.

Un autre mécanisme possible est la création/destruction d'un filament constitué d'atomes de fer issus de la décomplexation des complexes organométalliques au sein du film. Cependant, la quantité de fer dans le film reste extrêmement limitée et donc probablement trop faible pour former des filaments de section significative. Par ailleurs, nous réalisons des mesures en présence d' O_2 sur des échantillons fabriqués en utilisant la structure horizontale. Nous remarquons, sur la courbe rouge de la Figure 4-26, que le dispositif présente un comportement inhabituel, avec notamment une tension d'écriture supérieure à 8 V, et qu'il perd ses propriétés mémoires. En effet, nous notons autour de 2 V une chute importante de courant indiquant que la mémorisation de l'état ON n'a pas eu lieu. Cependant, dès que l'échantillon est replacé sous vide, il retrouve un comportement habituel (courbe noire de la Figure 4-26). Ces expériences nous permettent d'éliminer ce mécanisme. En effet, si la perte des propriétés mémoires sous oxygène correspondait à une oxydation de nano-filaments de fer, cette oxydation ne serait pas réversible par simple retour sous vide.

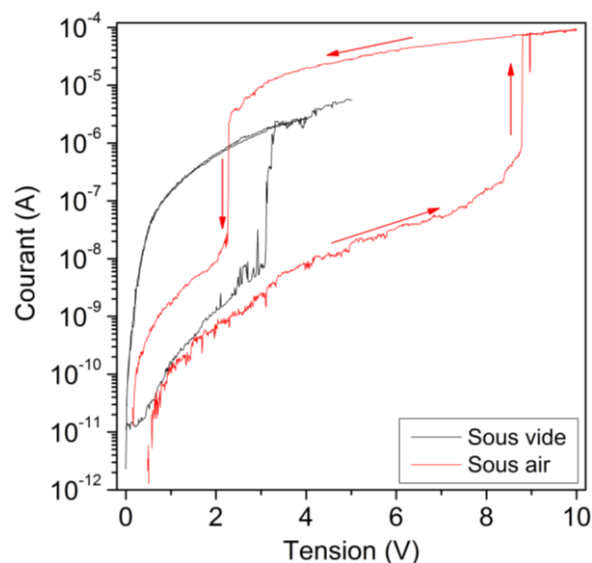


Figure 4-26 : Courbe I-V montrant en noir le comportement d'un dispositif sous vide. La courbe rouge représente le dispositif mesuré sous air. Mesure réalisée sur un échantillon de type jonction horizontale.

III. Proposition de mécanismes de commutation

A ce stade, deux mécanismes semblent correspondre aux données expérimentales. Le premier est un mécanisme de conduction/commutation par création/destruction de filaments de carbone issus de la décomposition du matériau organique. Le second est un mécanisme de conduction/commutation par un changement de conformation des liaisons chimiques dans ce matériau suite à un transfert de charge intramoléculaire. Nous explicitons cette proposition plus bas. Dans la suite de ce chapitre, nous étudions point par point la compatibilité des observations précédente avec ces deux mécanismes.

b) Conduction par filaments carbone

Le mécanisme de création/destruction de filament(s) de carbone est décrit au chapitre 1.III.c). Lors de l'étape de forming, un polymère pyrolysé sous vide peut, dans certains cas, créer un/des chemin(s) conducteur(s) riche(s) en carbone au sein d'une matrice organique.⁵⁰ Par effet Joule, il est ensuite possible de couper le filament carboné. La reformation de ce filament est pilotée par le champ électrique.⁵¹

Plusieurs travaux ont montré que du carbone amorphe obtenu par pyrolyse de polymères permet d'obtenir une conduction électrique quasi-métallique.⁵²⁻⁵⁴ Nous envisageons donc l'hypothèse que la conduction dans l'état ON se fasse à travers un filament de carbone amorphe. Les états intermédiaires seraient alors issus de la variation du diamètre et du nombre de filaments. Nous proposons aussi qu'une conduction par effet tunnel soit possible lorsque la zone sectionnée du filament est de longueur très faible. La modulation de la taille de cette zone engendrerait des états intermédiaires dans la gamme des faibles conductivités. Lorsque la zone sectionnée du filament est suffisamment grande, le dispositif se trouve alors dans l'état OFF. La conduction par le mécanisme VRH (mode de conduction typique dans les polymères peu conducteurs) dans cette zone (et dans l'ensemble du film) devient alors prépondérante. Un schéma de ce mécanisme issu de⁵⁰ est présenté sur la Figure 4-27.

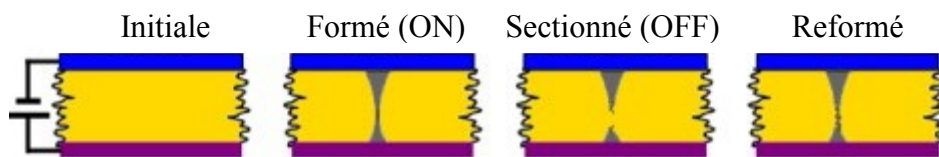


Figure 4-27 : Schéma du comportement d'un dispositif à filament riche en carbone. Figure issue de⁵⁰.

Nous allons maintenant étudier point par point la compatibilité éventuelle de ce mécanisme avec les propriétés du memristor caractérisées précédemment.

Comportement unipolaire et symétrique : Le mécanisme de conduction par filament de carbone est effectivement unipolaire et symétrique. C'est une caractéristique attendue des memristors pour lesquels les étapes d'écriture et d'effacement correspondent à des mécanismes différents (champ électrique pour l'écriture et effet Joule pour l'effacement ici).

Réécriture du dispositif lorsque le retour à 0 V est lent : Nous avons vu sur la figure 3-4 qu'après effacement, un retour rapide à 0 V permet de maintenir l'état OFF alors qu'un retour par une rampe lente provoque la réécriture du dispositif à une tension intermédiaire ($V_{écriture2}$).

Cette observation est en accord avec le mécanisme de type filament conducteur de carbone. En effet, après ouverture du filament par effet Joule, un arrêt de la tension permet de conserver ce filament dans l'état sectionné alors qu'un retour suffisamment lent à 0 V permet au filament de se reformer grâce aux attractions électrostatiques liées au champ électrique.⁵⁰

Type de conduction dans l'état ON : Plusieurs groupes affirment qu'il est possible d'obtenir une conduction quasi-métallique dans du carbone amorphe.⁵²⁻⁵⁴ La caractéristique ohmique de l'état ON et les mesures en température présentées Figure 4-10 qui montrent l'indépendance en température de l'état ON sont donc compatibles avec ce mécanisme.

Type de conduction dans l'état OFF : La conduction dans l'état OFF étudiée sur la Figure 4-11 correspond au transport par le mécanisme VRH dans un polymère désordonné avec notamment une faible conductance et une forte dépendance en fonction de la température. En l'absence d'un filament de carbone (avant forming) ou après destruction d'un filament (ouverture d'une section), la conduction est celle de la matrice organique. Les mesures sont donc en accord avec ce mécanisme.

Type de conduction dans les états intermédiaires : Pender et Fleming (université de Monash en Australie), qui travaillent sur des films de styrène, acétylène, benzène et aniline polymérisés par décharge lumineuse (glow discharge polymerization), affirment qu'un dispositif à filament(s) de carbone dans un état initial très résistif présente une conduction fortement dépendante de la température. Ils notent aussi que cette dépendance diminue lorsque la résistance initiale diminue.⁵⁵ Leurs observations sont en accord avec nos mesures montrant une transition progressive d'un régime VRH à un régime très conducteur.

Contrôle de la conductance des états intermédiaires : Dans le mécanisme envisagé ici, la création du filament serait due à l'attraction électrostatique de particules de carbone amorphe. Un contrôle fin du champ électrique appliqué au dispositif permettrait donc de choisir la conductance des différents états intermédiaires en écriture, comme nous l'observons expérimentalement. Par contre, la destruction du filament ayant lieu par "effet fusible", il est a priori difficile de contrôler la conductance des états intermédiaires en effacement. Ces observations sont donc en accord avec nos mesures expérimentales qui montrent une moindre précision du contrôle de la conductance des états intermédiaires en effacement.

Influence de la conductance initiale sur la tension d'écriture : En comportement de routine, l'effacement du dispositif induit la section d'une partie du filament.⁵⁰ De plus, l'évolution de la conductance est liée à la taille de la zone sectionnée du filament de carbone. La tension d'écriture dans ce mécanisme augmente donc quand la taille de la zone sectionnée augmente. Cependant, nos mesures (présentées Figure 4-13b) ont montré que la tension d'écriture est quasi-constante quand la conductance initiale est faible et ce, pour des conductances initiales s'étalant sur près de trois ordres de grandeurs. Il est donc difficile d'accorder le mécanisme que nous avons décrit avec ces mesures.

Influence de la conductance initiale sur la puissance consommée à l'écriture : Selon le mécanisme de conduction dans un filament de carbone, une conductance plus faible implique

III. Proposition de mécanismes de commutation

une zone sectionnée du filament plus grande et donc le besoin d'une tension plus importante pour le reformer. Cependant, le changement d'état de conduction (passage d'une conduction quasi-métallique à une conduction par le mécanisme VRH) ayant lieu pour des variations faibles de taille de zones sectionnées, le courant initial diminue beaucoup plus rapidement que le champ électrique. Une diminution de la puissance consommée à l'écriture quand la conductance initiale diminue, comme nous l'observons Figure 4-13b, est donc en accord avec ce mécanisme.

Influence de la température sur la tension d'écriture : Certains résultats expérimentaux du groupe de Fleming obtenus jusqu'à 100 K semblent prouver l'indépendance de la tension d'écriture vis-à-vis de la température pour ce mécanisme de conduction par filament de carbone.⁵⁵ Ces résultats sont en contradiction avec nos expériences qui montrent une écriture impossible dès 200 K. Nous pouvons affirmer que la reformation d'un éventuel filament de carbone dans notre memristor ne serait pas uniquement pilotée par le champ électrique comme proposé dans la littérature. Le déplacement sous champ électrique d'espèces carbonées chargées dans une matrice quasi-isolante serait thermiquement assisté. Ceci-étant, cela n'expliquerait pas que la tension d'écriture reste ensuite constante de 200 à 300K.

Influence de la géométrie du dispositif : Les propriétés des dispositifs soumis au modèle de conduction par filament de carbone sont indépendantes de la surface des électrodes ainsi que de l'épaisseur du film (de la distance inter-électrodes).⁵⁵ Or nous avons vu Figure 4-19 que dans notre cas, les propriétés memristives étaient perdues quand la distance inter-électrodes devenait trop importante. Cependant, ces résultats ne sont pas nécessairement contradictoires. En effet, les mesures de cette référence ne sont réalisées que jusqu'à une épaisseur de 400 nm, plus faible que l'épaisseur où nous constatons ce changement de propriétés (≈ 500 nm). De plus, nous avons attribué ce changement à une diminution de la densité de la couche organique. Il est probable que la méthode de dépôt utilisée dans la référence ⁵⁵ n'entraîne pas de diminution de la densité de la couche organique quand l'épaisseur augmente.

Dispositifs à l'état ON sans forming : Certains de nos dispositifs sont déjà dans l'état ON avant toute étape de forming (Figure 4-21b). Cette constatation ne semble pas compatible avec le mécanisme de filament de carbone pour lequel le forming est absolument nécessaire.

Influence de l'épaisseur de polymère sur le forming : Les études réalisées par le groupe de Fleming montrent que la tension de forming change au-delà d'une épaisseur de 100 nm (testée jusqu'à 400 nm dans leurs travaux).⁵⁵ Cette valeur se situe autour de 700 nm dans nos données expérimentales (Figure 4-22b). Cependant, la différence de méthode de dépôt ainsi que de polymère utilisé peuvent rendre compte de cet écart.

Influence des contre-ions : Aucune étude n'a été réalisée sur des polymères contenant des contre-ions et régis par ce mécanisme de formation de filaments de carbone. L'augmentation de la tension de forming pour des contre-ions plus volumineux (Figure 4-24) n'est pas en contradiction avec un mécanisme lié à la pyrolyse du polymère mais le lien n'est pas clair.

Effet de l'oxygène : La présence d'oxygène pendant les mesures à l'air, pour lesquelles nous observons une forte baisse de la stabilité de l'effet mémoire, pourrait faciliter la section du filament de carbone et limiter sa reformation lors de l'écriture par oxydation des parties de filaments déjà formées. La perte de comportement memristif sous oxygène est donc compatible avec ce mécanisme. Toutefois, la réversibilité lors d'un retour sous vide semble très difficile à concilier avec ce rôle de l'oxygène. Cependant, nous ne pouvons pas totalement exclure qu'un nouveau filament soit reformé une fois le dispositif polarisé sous vide (équivalent à un nouveau forming).

Vitesse de commutation par impulsions : Le mécanisme d'effacement étant dû à la rupture du filament par effet Joule, il est cohérent que cette commutation soit réalisable à grande vitesse (Figure 3-16), mais avec une tension plus importante pour conserver une quantité d'énergie suffisante. L'augmentation de la tension nécessaire pour l'effacement à haute vitesse est donc en accord avec le mécanisme. En écriture, le déplacement d'espèces carbonées est sans doute un mécanisme plus lent mais compte tenu des distances très courtes à parcourir, ce n'est pas incompatible avec la gamme de vitesses testées (jusqu'à 100 ns).

Les résultats obtenus montrent que ce mécanisme est en accord qualitatif global avec une part significative des mesures que nous avons réalisées. Cependant, certaines observations telles que l'indépendance de la tension d'écriture en fonction de la conductance initiale et la possibilité d'un fonctionnement sans forming semblent très difficiles à concilier avec la formation/déformation d'un filament carboné. L'absence d'écriture à basse température exclue également que ces filaments se forment sous le seul effet du champ électrique comme proposé dans la littérature pour d'autres matériaux organiques. Ce mécanisme de conduction par filaments carbonés ne semble donc pas, dans son état actuel, être le mécanisme physique qui régit nos memristors.

Par ailleurs, les données de voltammétrie cyclique obtenues sur nos films électro-greffés pointent plutôt vers une origine électrochimique de l'effet memristif impliquant de façon centrale les ponts azo. De plus, les expériences réalisées par d'autres groupes sur des molécules uniques ou des monocouches moléculaires de composés très proches (complexes de ruthénium notamment) montrent clairement que ces matériaux présentent des changements de conductivité liés à leurs propriétés redox (même si les rapports I_{ON}/I_{OFF} et la volatilité sont très mauvais dans cette configuration). Nous proposons donc ci-après un nouveau mécanisme et en analysons la pertinence.

c) Commutation par transfert de charge intramoléculaire

Plusieurs propositions de mécanismes basés sur des transferts de charge ont été rapportées dans la littérature (chapitre 2.I). Nous pouvons citer notamment le groupe de Di Bella de l'université de Catania qui propose qu'un transfert de charge au sein des complexes redox de ruthénium (III/II) pentaammine(4,4'-bipyridinium) induit un changement de conductivité.⁵⁶ Le groupe de Pradhan et Das de l'IACS de Jadavpur propose un mécanisme similaire dans le cas de films de complexes de type Ru(Bis(2,2'-bipyridyl)(triazolopyridyl)ruthénium(II)).⁵⁷ Notons qu'ils utilisent des molécules organométalliques

III. Proposition de mécanismes de commutation

assez proches de celles que nous utilisons et pour lesquelles le transfert de charge a lieu entre le cœur métallique et les ligands (MLCT).

En partant des différents mécanismes développés dans la littérature et en étudiant les propriétés de notre matériau organique issues de caractérisations physico-chimiques (Raman, XPS, voltammétrie cyclique), nous proposons un mécanisme basé sur un transfert de charge intramoléculaire induisant un changement de conformation et donc de conductivité du polymère. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, notre film greffé présente plusieurs types de liaisons entre les monomères et tout particulièrement des ponts azo (Figure 4-28). De plus, l'étude de l'électroactivité du film greffé (Figures 2-7 à 2-9) montre la possibilité de transformer de manière stable ces ponts azo. C'est en partant de ces constats que nous développons ce nouveau modèle. Il se base sur le changement de conductivité induit par la transformation des ponts azo vers une forme quinoïque, une forme connue pour être plus conductrice que la forme aromatique initiale.⁵⁸

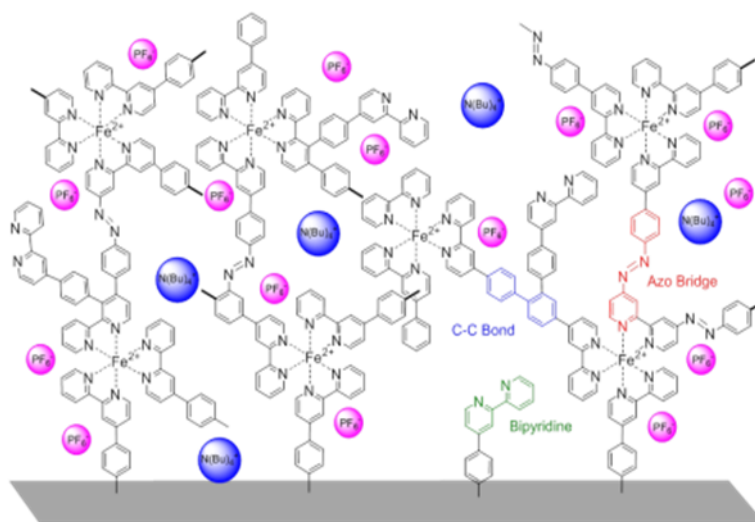


Figure 4-28 : Schéma représentant la structure du film organique greffé sur une surface.

Ce mécanisme est présenté de façon schématique sur la Figure 4-29, en se concentrant d'abord sur le comportement à l'échelle moléculaire. Le comportement à l'échelle du film est présenté quant à lui sur la Figure 4-30.

Une « molécule » formée de deux complexes de fer connectés par un pont azo est initialement dans l'état OFF (en vert sur la figure). Le dépassement de la tension d'écriture va permettre un réarrangement électronique par transfert de charge entre deux atomes de fer (donneur) qui s'oxydent sous la forme Fe^{3+} et le pont azo (accepteur). Cela entraîne la transformation du pont azo sous une forme quinoïque plus plane et plus conductrice (en bleu sur la Figure 4-29). Dans cette nouvelle conformation le système d'électron π est toujours conjugué et permet une stabilité dans le temps, à 0 V et lors de l'application d'une tension de lecture. Lorsque la polarisation est encore augmentée, jusqu'à dépasser la tension d'effacement, les ions Fe^{3+} sont réduits par injection d'un électron depuis une électrode et la liaison sous forme quinoïque est retransformée dans sa conformation initiale isolante (notons qu'une telle injection d'électrons depuis les électrodes à travers le film à cette étape d'effacement est nécessairement possible puisqu'il s'agit d'une condition indispensable pour la formation initiale de films épais par électro-greffage).

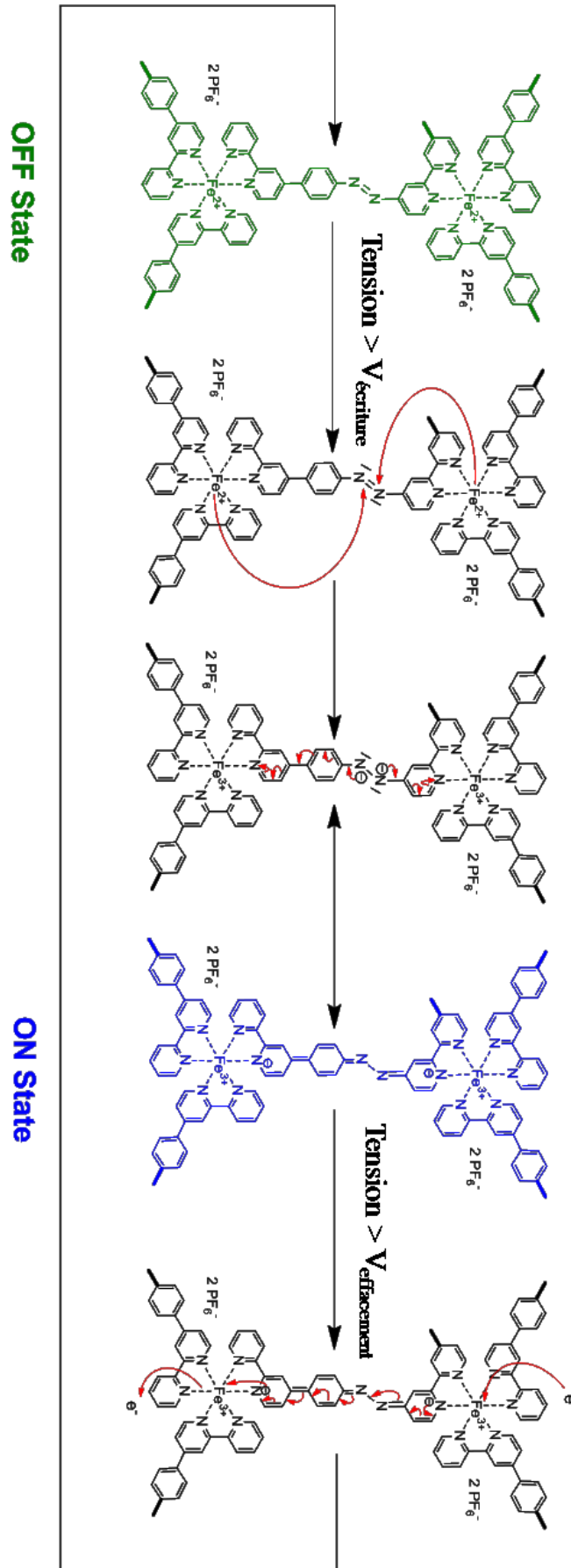


Figure 4-29 : Schéma représentant le changement de conformation pour deux molécules de TBPF reliées par un pont azo.

III. Proposition de mécanismes de commutation

Un réseau de molécules de TBPF_e (cercles noirs) connectées entre elles par des ponts azo (en rouge) et des liaisons C-C (en bleu) est représenté sur la Figure 4-30 de façon schématique. Nous remarquons qu'il existe plusieurs chemins (entourés en pointillés verts) formés de molécules liées par des ponts azo et reliant les électrodes. Nous proposons que l'écriture du dispositif soit une étape de transformation de ponts azo vers une forme quinoïque (traits rouges plus épais). Les sous-ensembles conducteurs sont surlignés en verts. Sur la base de nos mesures en température indiquant l'impossibilité de la commutation vers l'état ON en dessous de 175-200K, nous notons que cette transformation est thermiquement activée. Au-dessus de 200K, la tension d'écriture ne dépend plus de la température ce qui indique qu'une fois l'énergie thermique suffisante, la commutation est pilotée par la tension.

Les états intermédiaires existent dès les premières transformations de ponts azo sous forme quinoïque. Un exemple du film dans son état intermédiaire est présenté sur le second graphe de la Figure 4-30. Plus le nombre de ponts azo sous une forme quinoïque augmente, plus la conductance du film augmente. Une fois un chemin conducteur créé (troisième graphe de la Figure 4-30), il est possible d'augmenter encore la conductance du dispositif en augmentant le nombre de chemins ou en augmentant les ramifications d'un chemin (quatrième graphe de la Figure 4-30). Au contraire, les états intermédiaires en effacement viendront de la retransformation des liens entre les molécules sous une forme aromatique jusqu'à l'effacement complet du dispositif, lorsque seul un faible nombre de liaisons est sous forme quinoïque (représentation du film dans son état non conducteur sur la Figure 4-30).

Notons que ce mécanisme s'inspire du modèle de percolation évoqué dans la partie I.e). En effet, nous remarquons sur la figure dans l'état de conductance intermédiaire que le chemin du milieu est quasiment complété. Les liaisons en configuration isolantes sont les éléments limitants et subissent donc la principale chute de potentiel lors de l'application d'un champ électrique. La transformation des liaisons limitantes sous une forme conductrice va entraîner une augmentation importante du courant circulant dans le dispositif. Cette augmentation de courant sera plus importante que lors de la transformation d'un pont azo qui ne complète pas un chemin conducteur (cela peut facilement être visualisé en regardant la différence dans l'augmentation de conductance entre le premier et le deuxième graphe à droite de la Figure 4-30, d'une part, et entre le deuxième et troisième graphe d'autre part). Cette structure explique pourquoi un changement très localisé peut induire une forte augmentation de la conductance globale.

Nous considérons que lorsque le film est sous sa forme conductrice, la conduction est de type quasi-métallique et que sinon, elle se fait par le mécanisme de VRH.

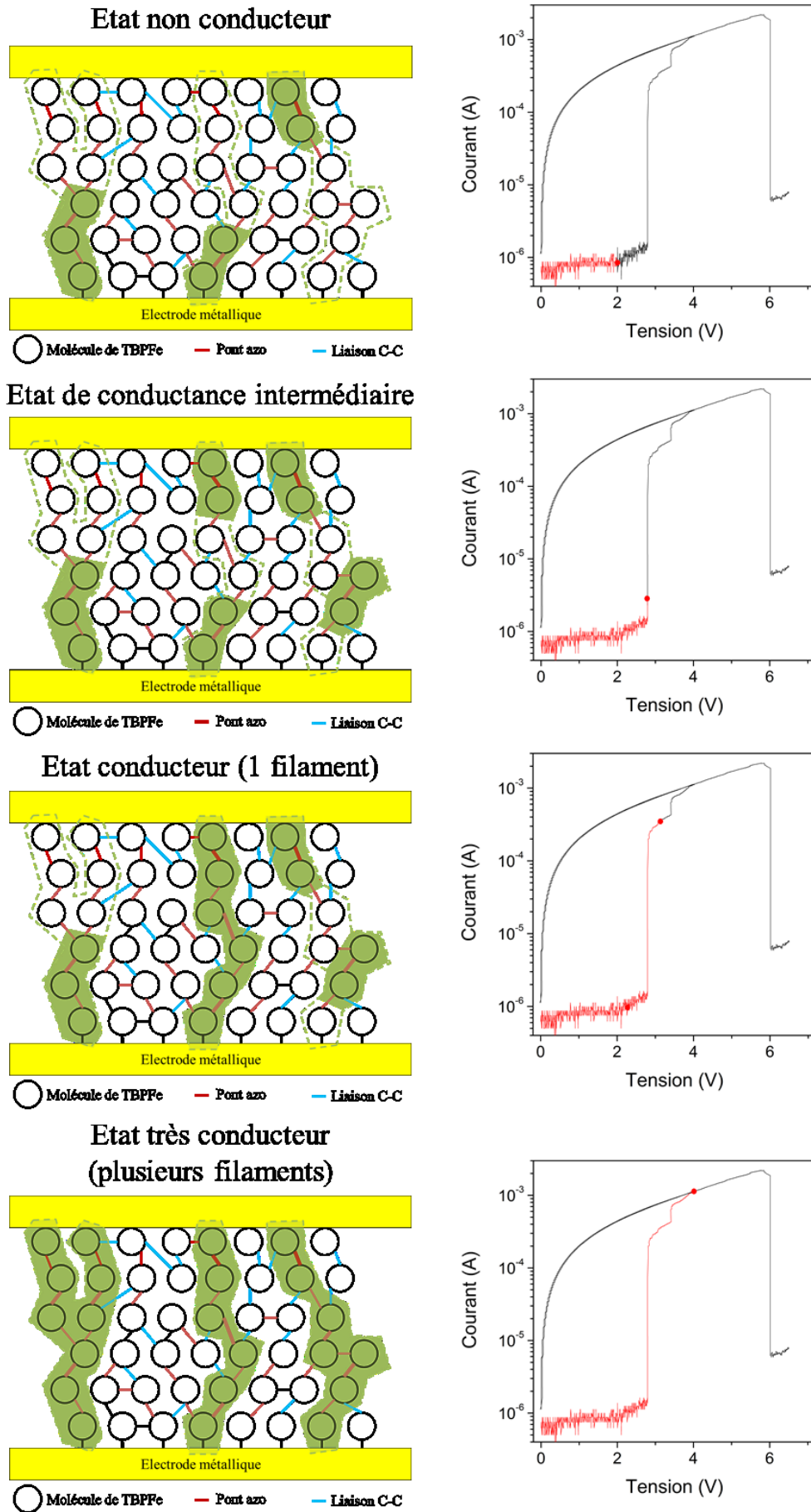


Figure 4-30 : Schéma représentant la structure du polymère dans différents état de conductance avec à droite la conductance associée à cet état sur une courbe I-V.

III. Proposition de mécanismes de commutation

Nous évaluons à présent la compatibilité de ce mécanisme avec les propriétés observées.

Comportement unipolaire et symétrique : Le mécanisme de transfert de charge intramoléculaire ne dépend pas de la polarité de la tension appliquée et est donc compatible avec le caractère unipolaire et symétrique observé. De même en effacement, l'injection d'électrons permettant le retour à la conformation isolante peut se faire depuis une électrode aux tensions positives ou depuis l'autre aux tensions négatives.

Réécriture du dispositif lorsque le retour à 0 V est lent : Dans le mécanisme présenté ci-dessus, un retour direct à 0 V après effacement permet de conserver les liaisons dans leur forme isolante. En revanche, un passage par la tension d'écriture lors d'une descente progressive provoque le basculement vers l'état ON en raison du transfert de charge se produisant à $V_{\text{écriture}}$ qui est indépendant de la direction du balayage en tension (depuis 0V ou depuis $V_{\text{effacement}}$). Le mécanisme est donc compatible avec les mesures.

Type de conduction dans l'état ON : Sur la base des mesures présentées Figure 4-10 (I-V quasi-ohmique et conductivité indépendante de la température), nous proposons que l'état ON corresponde à l'établissement d'au moins un chemin conducteur via la transformation de ponts azo et que la conduction soit alors de type quasi-métallique.

Type de conduction dans l'état OFF : En l'absence de chemins conducteurs, la conduction est dominée par le mécanisme VRH typique des polymères faiblement conducteurs.

Type de conduction dans les états intermédiaires : Comme nous l'avons expliqué dans la description du mécanisme, la conduction dans les états intermédiaires est la combinaison d'une conduction de type quasi-métallique et d'une conduction de type VRH. Le mécanisme est donc en accord avec les données expérimentales montrant une transition progressive entre les deux types de dépendances en température des états ON et OFF.

Influence de la conductance initiale sur la tension d'écriture et la puissance consommée : L'écriture dans ce mécanisme est à la fois thermiquement assistée et pilotée par la tension. A priori, chaque transfert de charge entre un pont azo et un cœur métallique nécessite la même différence de potentiel. Ceci explique l'indépendance de la tension d'écriture en fonction de la conductance initiale dans une très large gamme de conductivité (Figure 4-13) et ce dès que $T > 200 \text{ K}$ (Figure 4-14). Dans cette gamme, le courant ne joue pas de rôle et la puissance suit simplement la conductance (Figure 4-13, points rouges). Pour les plus fortes conductances initiales, nous observons une diminution de la tension d'écriture. Nous pouvons supposer que lorsqu'un chemin conducteur reliant les deux électrodes est créé, l'énergie apportée par le courant concentré dans ce chemin conducteur facilite la commutation au voisinage par échauffement local.

Influence de la température sur la tension d'écriture : A basse température, l'écriture est impossible. Il est connu que les changements conformationnels sont thermiquement assistés en accord avec nos observations. Notons qu'au-delà de 200K, la tension d'écriture ne diminue plus quand la température augmente car une différence de potentiel minimale est requise.

Influence de la géométrie du dispositif : La conduction décrite dans ce mécanisme étant de type filamentaire, la surface de la jonction n'influence pas le comportement du dispositif, en accord avec les mesures expérimentales (Figure 4-16).

Concernant la distance inter-électrodes, nous avons observé une très faible dépendance pour des valeurs de L jusqu'à ~ 500 nm puis une chute brutale de la conductance maximale. Nous attribuons cette évolution à une diminution de la densité du polymère greffé lorsque L est grande, se traduisant par une réduction du nombre de chemins de conductivité commutable.

Dispositif à l'état ON sans forming : Cette configuration est envisageable car lors de l'électro-greffage, une partie des liaisons est déjà sous forme quinoïdique. Dans certains dispositifs, un chemin conducteur peut donc être présent dès le premier cycle. L'ajustement des conditions de greffage permettant de maximiser les configurations conductrices constitue d'ailleurs une piste intéressante pour supprimer à l'avenir le recours à une étape de forming

Influence de l'épaisseur de complexes (distance inter-électrodes) et des contre-ions sur le forming : En considérant que lors du processus de forming, le déplacement des contre-ions est nécessaire avant le changement de conformation des ponts azo, nous supposons que sur des distances faibles, ce déplacement se réalise assez aisément. Cependant, lorsque les distances deviennent importantes, le champ électrique diminue et il devient donc difficile de déplacer les contre-ions. Une tension de forming beaucoup plus importante est donc nécessaire. De même, un contre-ion plus volumineux sera moins mobile et impliquera la nécessité d'une tension de forming plus importante. Nous n'avons toutefois que peu d'informations à ce stade sur le rôle des contre-ions et ce sera un point à étudier à l'avenir.

Effet de l'oxygène : La perte des propriétés memristives du dispositif de manière réversible en présence d'oxygène (Figure 4-26) est en excellent accord avec ce mécanisme. L'oxygène joue le rôle d'accepteur d'électrons à la place du complexe et empêche donc la stabilité du changement d'état du dispositif. Cette propriété est même un indice fort pointant vers un mécanisme redox car il est très difficile de maintenir un état réduit en présence d'oxygène.

Vitesse de commutation par impulsions : Le changement de conformation est un mécanisme intrinsèquement rapide qui est compatible avec une commutation inférieure à la μ s. Des études plus poussées sont nécessaires afin de pouvoir analyser dans les détails une commutation à haute fréquence.

Nous pouvons conclure que ce mécanisme est en accord avec l'ensemble des mesures expérimentales. Cela nous incite à le privilégier au détriment du mécanisme de création/destruction d'un filament de carbone.

Dans ce chapitre nous avons étudié les caractéristiques du memristor organique et les avons comparées à différents modèles de conduction / commutation. Cela nous a permis d'éliminer un certain nombre et de mettre en avant deux modèles en grande partie compatibles avec ces mesures. Ce chapitre nous a aussi permis de voir le potentiel de réduction de taille

III. Proposition de mécanismes de commutation

des jonctions. En effet, nous avons vu que les dispositifs ne changent pas de comportement lorsque la surface de jonction est fortement réduite. Nous avons poussé cette étude jusqu'à une très petite taille (environ $20 \times 20 \text{ nm}^2$) avec les dispositifs issus de la section d'un nanotube de carbone unique tels que décrits dans la partie III a. Cependant, en réduisant très fortement la distance inter-électrodes, le nombre d'états de conductance intermédiaire sera très probablement de moins en moins important, de même que le rapport $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ et ce, quel que soit le mécanisme envisagé. Dans les perspectives d'études de scalabilité, il sera donc tout particulièrement intéressant de développer la capacité à ajuster finement un nombre significatif d'états intermédiaires.

En ce qui concerne la réduction des tensions de commutation, le mécanisme basé sur un transfert de charge intramoléculaire ne prévoit pas leur évolution en fonction des dimensions. En revanche, ces tensions devraient être dépendantes du type de complexes (changement du cœur métallique, des ligands, du nombre de groupements diazonium). Cependant, le mécanisme de conduction par filament de carbone exclut cette possibilité. Il sera donc intéressant de réaliser des échantillons en changeant les propriétés du complexe utilisé. Pour totalement discriminer entre les différentes possibilités, il serait nécessaire d'obtenir également des données spectroscopiques (Raman, XPS...) caractéristiques des différents états. Malheureusement, le caractère filamentaire fait que seule une très faible proportion de l'ensemble du complexe est convertie dans la forme conductrice de sorte que toutes les mesures spectroscopiques globales restent caractéristiques de l'état isolant. De futures expériences de nano-Raman par exemple pourraient permettre d'avancer sur cette compréhension du mécanisme. De tels appareils commencent à se développer dans quelques laboratoires.

Références

1. Simmons, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.* **34**, 1793–1803 (1963).
2. Bohm, D. Quantum Theory. at <<http://www.abebooks.com/9780486659695/Quantum-Theory-Bohm-D-0486659690/plp>>
3. Fowler, R. H. & Nordheim, L. Electron Emission in Intense Electric Fields. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **119**, 173–181 (1928).
4. Mott, S. N. F. & Gurney, R. W. *Electronic processes in ionic crystals*. (Clarendon Press, 1948).
5. Rose, A. Space-Charge-Limited Currents in Solids. *Phys. Rev.* **97**, 1538–1544 (1955).
6. Murgatroyd, P. N. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. *J. Phys. Appl. Phys.* **3**, 151 (1970).
7. Simmons, J. G. Conduction in thin dielectric films. *J. Phys. Appl. Phys.* **4**, 613 (1971).
8. Anderson, P. W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys. Rev.* **109**, 1492–1505 (1958).
9. Miller, A. & Abrahams, E. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.* **120**, 745–755 (1960).
10. Moliton, A. *Électronique et optoélectronique organiques*. (2011). at <<http://www.springer.com/physics/optics+%26+lasers/book/978-2-8178-0102-5>>
11. Qi, X. & Boggs, S. Model for high field conduction in doped polymers. in *Conf. Rec. 2002 IEEE Int. Symp. Electr. Insul. 2002* 313–316 (2002). doi:10.1109/ELINSL.2002.995939
12. Wang, W., Lee, T. & Reed, M. A. Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. *Phys. Rev. B* **68**, 035416 (2003).
13. Mott, N. F. & Davis, E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. (1979). at <<http://www.abebooks.com/servlet/BookDetailsPL?bi=12263002499&searchurl=bsi%3D0%26amp%3Bds%3D30%26amp%3Bbn%3Delectronic%2Bprocesses%2Bnon%2Bcrystalline%2Bmaterials>>
14. Apsley, N. & Hughes, H. P. Temperature-and field-dependence of hopping conduction in disordered systems. *Philos. Mag.* **30**, 963–972 (1974).
15. Yan, H. *et al.* Activationless charge transport across 4.5 to 22 nm in molecular electronic junctions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110**, 5326–5330 (2013).
16. Bredas, J. L. & Street, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.* **18**, 309–315 (1985).
17. Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2591–2611 (2001).
18. Lee, K. *et al.* Metallic transport in polyaniline. *Nature* **441**, 65–68 (2006).
19. Use of sulphonic, phosphonic and phosphoric acids as dopants of polyaniline and of conductive composite materials based on polyaniline.
20. Allen, G. C. & Hush, N. S. in *Prog. Inorg. Chem.* (ed. Cotton, F. A.) 357–389 (John Wiley & Sons, Inc., 1967). at <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470166093.ch6/summary>>
21. Robin, M. B. & Day, P. *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry*. (Academic Press, 1968).
22. Mosher, P. J., Yap, G. P. A. & Crutchley, R. J. A Donor–Acceptor–Donor Bridging Ligand in a Class III Mixed-Valence Complex. *Inorg. Chem.* **40**, 1189–1195 (2001).
23. Lau, V. C., Berben, L. A. & Long, J. R. [(Cyclen)4Ru4(pz)4]9+: A Creutz–Taube Square. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9042–9043 (2002).
24. Yao, C.-J., Zhong, Y.-W. & Yao, J. Charge Delocalization in a Cyclometalated Bisruthenium Complex Bridged by a Noninnocent 1,2,4,5-Tetra(2-pyridyl)benzene Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 15697–15706 (2011).
25. Tessler, N., Preezant, Y., Rappaport, N. & Roichman, Y. Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review. *Adv. Mater.* **21**, 2741–2761 (2009).
26. Ambegaokar, V., Halperin, B. I. & Langer, J. S. Hopping Conductivity in Disordered Systems. *Phys. Rev. B* **4**, 2612–2620 (1971).
27. Yang, J. J. *et al.* Metal/TiO₂ interfaces for memristive switches. *Appl. Phys. A* **102**, 785–789 (2011).
28. Page, C. C., Moser, C. C., Chen, X. & Dutton, P. L. Natural engineering principles of electron tunnelling in biological oxidation–reduction. *Nature* **402**, 47–52 (1999).
29. Bozano, L. D. *et al.* Organic Materials and Thin-Film Structures for Cross-Point Memory Cells Based on Trapping in Metallic Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1933–1939 (2005).
30. Sedghi, G. *et al.* Long-range electron tunnelling in oligo-porphyrin molecular wires. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 517–523 (2011).
31. Sedghi, G. *et al.* Comparison of the Conductance of Three Types of Porphyrin-Based Molecular Wires: β , meso, β -Fused Tapes, meso-Butadiyne-Linked and Twisted meso-meso Linked Oligomers. *Adv. Mater.* **24**, 653–657 (2012).
32. Mujica, V., Kemp, M. & Ratner, M. A. Electron conduction in molecular wires. I. A scattering formalism. *J. Chem. Phys.* **101**, 6849–6855 (1994).

III. Proposition de mécanismes de commutation

33. Mujica, V., Kemp, M. & Ratner, M. A. Electron conduction in molecular wires. II. Application to scanning tunneling microscopy. *J. Chem. Phys.* **101**, 6856–6864 (1994).
34. Lindsay, S. M. & Ratner, M. A. Molecular Transport Junctions: Clearing Mists. *Adv. Mater.* **19**, 23–31 (2007).
35. Berlin, Y. A., Grozema, F. C., Siebbeles, L. D. A. & Ratner, M. A. Charge Transfer in Donor-Bridge-Acceptor Systems: Static Disorder, Dynamic Fluctuations, and Complex Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **112**, 10988–11000 (2008).
36. Goldsmith, R. H. *et al.* Unexpectedly Similar Charge Transfer Rates through Benzo-Annulated Bicyclo[2.2.2]octanes. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7659–7669 (2008).
37. Tuccitto, N. *et al.* Highly conductive [sim]40-nm-long molecular wires assembled by stepwise incorporation of metal centres. *Nat. Mater.* **8**, 41–46 (2009).
38. DiBenedetto, S. A., Facchetti, A., Ratner, M. A. & Marks, T. J. Charge Conduction and Breakdown Mechanisms in Self-Assembled Nanodielectrics. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7158–7168 (2009).
39. Choi, S. H. *et al.* Transition from Tunneling to Hopping Transport in Long, Conjugated Oligo-imine Wires Connected to Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4358–4368 (2010).
40. Beichel, W., Eiden, P. & Krossing, I. Establishing Consistent van der Waals Volumes of Polyatomic Ions from Crystal Structures. *ChemPhysChem* **14**, 3221–3226 (2013).
41. Yao, J. *et al.* Resistive Switching in Nanogap Systems on SiO₂ Substrates. *Small* **5**, 2910–2915 (2009).
42. Waser, R., Dittmann, R., Staikov, G. & Szot, K. Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges. *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
43. Feng, X., Liao, A. D., Estrada, D. & Pop, E. Low-power Switching of Phase-change Materials with Carbon Nanotube Electrodes. *Science* **331**, (2011).
44. Kooi, S. E., Schlecht, U., Burghard, M. & Kern, K. Electrochemical Modification of Single Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1353–1355 (2002).
45. Balasubramanian, K. *et al.* Electrical Transport and Confocal Raman Studies of Electrochemically Modified Individual Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **15**, 1515–1518 (2003).
46. Collins, P. G., Arnold, M. S. & Avouris, P. Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown. *Science* **292**, 706–709 (2001).
47. Collins, P. G., Hersam, M., Arnold, M., Martel, R. & Avouris, P. Current Saturation and Electrical Breakdown in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3128–3131 (2001).
48. Liao, A. *et al.* Thermal dissipation and variability in electrical breakdown of carbon nanotube devices. *Phys. Rev. B* **82**, 205406 (2010).
49. Kulshrestha, N., Misra, A., Bajpai, R., Roy, S. & Misra, D. S. Ceasing of voltage switching amongst graphitic shells in multiwalled carbon nanotubes: A route toward stability. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 043505 (2012).
50. Ling, Q.-D. *et al.* Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 917–978 (2008).
51. Yang, C. *et al.* Resistive switching of carbon-based RRAM with CNT electrodes for ultra-dense memory. *IEEE Int. Electron Devices Meet. IEDM 2010* 9.3.1 (2010). doi:10.1109/iedm.2010.5703328
52. Inoue, Y. *et al.* Electrical Properties of Amorphous Carbon Semiconductor Prepared Using a Naphthalene Precursor. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 45–50 (2013).
53. Bücker, W. Preparation and DC conductivity of an amorphous organic semiconducting system. *J. Non-Cryst. Solids* **12**, 115–128 (1973).
54. Mrozowski, S. Semiconductivity and Diamagnetism of Polycrystalline Graphite and Condensed Ring Systems. *Phys. Rev.* **85**, 609–620 (1952).
55. Pender, L. F. & Fleming, R. J. Memory Switching In Glow-Discharge Polymerized Thin-Films. *J. Appl. Phys.* **46**, 3426–3431 (1975).
56. Sortino, S., Petralia, S., Conoci, S. & Di Bella, S. Novel Self-Assembled Monolayers of Dipolar Ruthenium(III/II) Pentaammine(4,4'-bipyridinium) Complexes on Ultrathin Platinum Films as Redox Molecular Switches. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1122–1123 (2003).
57. Pradhan, B. & Das, S. Role of new bis(2,2'-bipyridyl)(triazolopyridyl)ruthenium(II) complex in the organic bistable memory application. *Chem. Mater.* **20**, 1209–1211 (2008).
58. Patil, A. O., Heeger, A. J. & Wudl, F. Optical properties of conducting polymers. *Chem. Rev.* **88**, 183–200 (1988).

Chapitre 5 : Vers l'implémentation de memristors organiques dans un circuit neuromorphique

Ce chapitre présente, dans une première partie, les aspects de mon travail consacrés à la préparation du futur démonstrateur de circuit à apprentissage ayant les caractéristiques présentées au chapitre 1. Nous décrivons notamment les étapes de fabrication d'assemblées de memristors et analysons la variabilité inter-dispositifs ainsi que les paramètres de programmation (impulsions d'écriture et d'effacement) optimums pour cette utilisation.

Dans une deuxième partie, nous nous intéressons à la capacité de ces memristors à reproduire une règle d'apprentissage de type STDP (*spike timing dependent plasticity*). La démonstration de cette propriété inspirée du fonctionnement de certaines synapses biologiques ouvre la voie à l'utilisation de nos memristors dans des circuits à apprentissage non-supervisé. Nous décrivons notamment la réalisation d'une fonction élémentaire de type *réflexe conditionnel* à deux memristors pour laquelle les fonctions des neurones sont émulées de façon logicielle.

I. Fabrication et caractérisation d'assemblées de memristors

a) Fabrication

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la méthode d'apprentissage qui sera mise en œuvre dans le circuit neuromorphique du projet MOOREA requiert, pour chaque fonction à quatre entrées implémentées, dix memristors partageant une électrode commune. De plus, l'apprentissage en parallèle de plusieurs fonctions partageant les mêmes signaux d'entrée nécessite la mise en matrice des dispositifs. Comme nous le verrons dans la partie Perspectives, une des solutions envisagées in fine repose sur le développement de matrices réalisées par report d'électrodes (*micro-contact printing*); développement qui dépasse le cadre de cette thèse. Dans une première version du démonstrateur, nous utiliserons deux lignes de dix dispositifs et leur mise en parallèle se fera via le câblage de la carte électronique accueillant le circuit. Nous choisissons ainsi de réaliser des assemblées de dispositifs en utilisant la structure de jonctions horizontales présentée au chapitre 2.III.b). La première étape consiste à réaliser par lithographie optique des structures d'accueil à vingt-quatre plots de contacts telles que celle présentée sur la Figure 2-13b avec au centre, vingt-deux memristors fabriqués par lithographie électronique. Un travail important a consisté à optimiser le design des électrodes afin d'obtenir une variabilité la plus faible possible sur les caractéristiques géométriques des memristors. Nous choisissons de réaliser l'ensemble de l'échantillon en une seule étape de lithographie électronique, même si cela peut entraîner une légère diminution de la résolution par rapport à un procédé en deux étapes (également testé). Nous prenons soin d'exposer en premier toutes les sections d'électrodes proches de l'espacement où le film organique sera greffé car différents tests ont montré que c'était la meilleure solution pour

1. Fabrication et caractérisation d'assemblées de memristors

limiter l'effet d'une dérive mécanique de l'échantillon en cours de lithographie, un effet qui ne peut pas être négligé pour des gaps inférieurs à 100 nm. Cette technique de fabrication nous permet d'atteindre une séparation entre les deux électrodes de chaque dispositif d'environ 40 nm ce qui représente la limite de précision de la lithographie électronique disponible au LICSEN. Nous complétons ensuite la fabrication des électrodes en évaporant 10 nm de titane et 20 nm d'or. Sur la Figure 5-1 sont présentés : un exemple d'échantillon (Figure 5-1a), une image MEB de la forme des électrodes utilisées (Figure 5-1b) et les images MEB de trois dispositifs réalisés sur le même échantillon illustrant la reproductibilité du protocole (Figure 5-1c).

Le greffage est ensuite réalisé en une seule étape pour les vingt-deux dispositifs ce qui permet un maximum de reproductibilité. Pour cela, nous mettons en court-circuit les vingt-quatre électrodes lors du greffage (via un dépôt d'or sacrificiel réalisé sans couche d'accroche et enlevé post greffage). Pour le greffage, nous utilisons la même technique que celle présentée au chapitre 2.III.b) pour les structures horizontales, à savoir une voltammétrie cyclique entre - 0,5 V et - 1,8 V vs Ag/AgNO₃ de vingt cycles dans une solution de 0,04 mg/mL de TBPFe dans de l'acétonitrile. Après de nombreuses optimisations, la simplicité du procédé de fabrication final nous a permis de fabriquer une quinzaine d'échantillons dont certains sont disponibles pour la suite du projet MOOREA. Toutes les mesures présentées dans la suite de ce chapitre sont réalisées sur ce type de dispositifs.

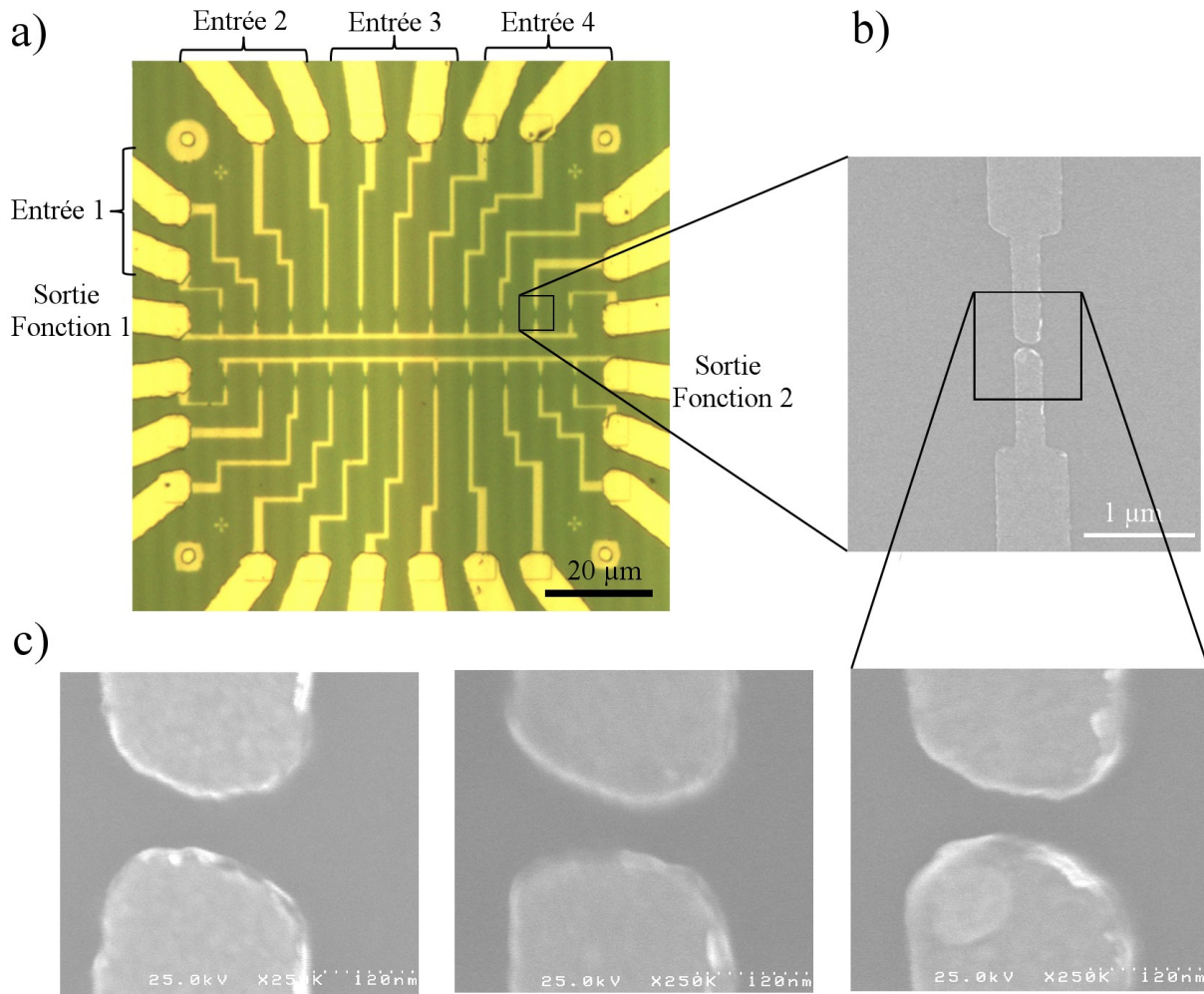


Figure 5-1 : a) Image en microscopie optique d'un échantillon composé de 2x11 dispositifs après évaporation des électrodes et avant greffage. b) Image MEB de la forme des électrodes choisie pour ces memristors. c) Images MEB de la zone de greffage entre les deux électrodes.

b) Caractérisation et optimisation des paramètres des memristors

Dans cette seconde partie, nous caractérisons la variabilité d'une assemblée de onze memristors partageant une électrode commune. Ensuite, nous étudions de manière précise l'influence de la durée d'impulsion, de l'amplitude d'impulsion et de l'état de conductance initiale sur la précision de l'obtention de niveaux intermédiaires de conductance. Cette étude est importante pour guider le choix des conditions de programmation utilisées dans le futur circuit.

1 Variabilité inter-dispositifs

Compte tenu du nombre de paramètres et de la durée des mesures, il ne nous est pas possible de réaliser une étude comparable à celle du chapitre 3 sur un grand nombre de dispositifs. Nous nous limitons donc au choix de quatre paramètres qui sont à la fois représentatifs du comportement des dispositifs et pertinents pour la suite du projet. Nous comparons ainsi: la conductance maximale, la conductance moyenne de l'état ON à 2 V, la tension d'écriture et la tension d'effacement. Toutes les mesures sont réalisées sur des séries de onze dispositifs partageant une électrode commune, fabriqués à l'identique et greffés en même temps. Nous présentons d'abord une caractéristique typique de ces échantillons (Figure 5-2a). De même,

I. Fabrication et caractérisation d'assemblées de memristors

nous présentons une série de cent-cinquante cycles I-V réalisés sur un des onze dispositifs utilisés pour les mesures avec la statistique sur les tensions d'écriture et d'effacement (Figure 5-2b). C'est grâce à ces séries de cent-cinquante cycles que nous extrayons les quatre paramètres étudiés sur les onze dispositifs.

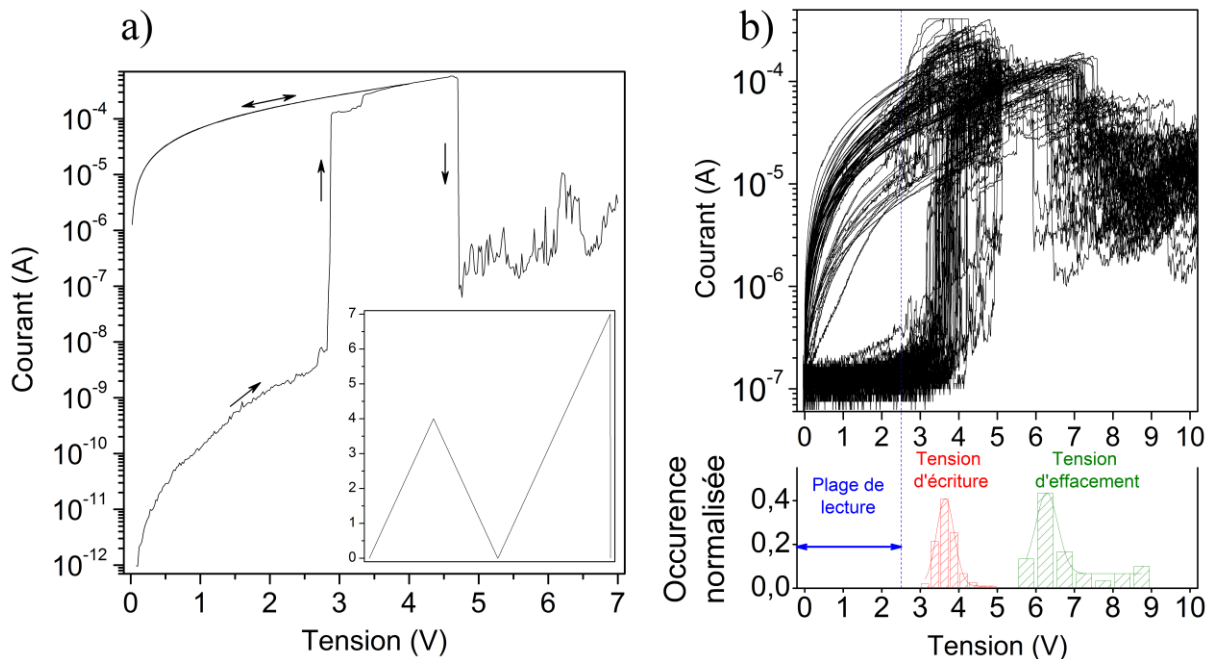


Figure 5-2 : a) Caractéristique I-V typique d'un échantillon issue d'une assemblée de onze dispositifs. La forme de la tension appliquée est représentée dans l'encadré. b) Cent cinquante cycles I-V de la même forme que celui présenté en a). En dessous est présentée la statistique sur les tensions d'écriture et d'effacement.

La Figure 5-3a en haut présente la moyenne et l'écart-type de la conductance à l'état ON (mesurée à 2 V) réalisés sur cent cinquante cycles pour chacun des dispositifs. Les résultats obtenus montrent une dispersion inter-dispositifs assez importante pour ce paramètre mais qui reste du même ordre de grandeur que la variabilité intra-dispositifs.

Les résultats de la valeur de conductance maximale (quel que soit le cycle parmi les cent cinquante et la tension à laquelle cette conductance est atteinte) pour onze dispositifs partageant une électrode commune sont présentés en noir sur la Figure 5-3a en bas. Nous remarquons que la conductance maximale n'évolue que très peu entre les différents dispositifs et qu'elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue au chapitre 3 (mesurée à 200 μ S sur la Figure 3-2b). Seul un des dispositifs a une conductance maximale bien plus importante que les autres. Cette différence vient d'un cycle particulier pour lequel l'écriture a été exceptionnellement efficace pour une raison inconnue. S'intéresser ainsi à une valeur extrême (*worse case scenario*) est important car cela peut aider à dimensionner l'électronique conventionnelle du démonstrateur.

Nous mesurons ensuite la moyenne et l'écart type pour les tensions d'écriture et d'effacement (Figure 5-3b). Pour réaliser ces mesures, nous extrayons les valeurs de la tension d'écriture et d'effacement de la même manière que dans les chapitres précédents. Notons que la statistique est réalisée avec cent-cinquante points pour la tension d'écriture mais uniquement avec trente points pour la tension d'effacement. Cette différence est due à la complexité bien supérieure de l'extraction de la tension d'effacement pour laquelle la procédure ne peut pas être

automatisée. Des exemples des principaux problèmes limitant l'automatisation de cette procédure sont présentés en annexe 5.

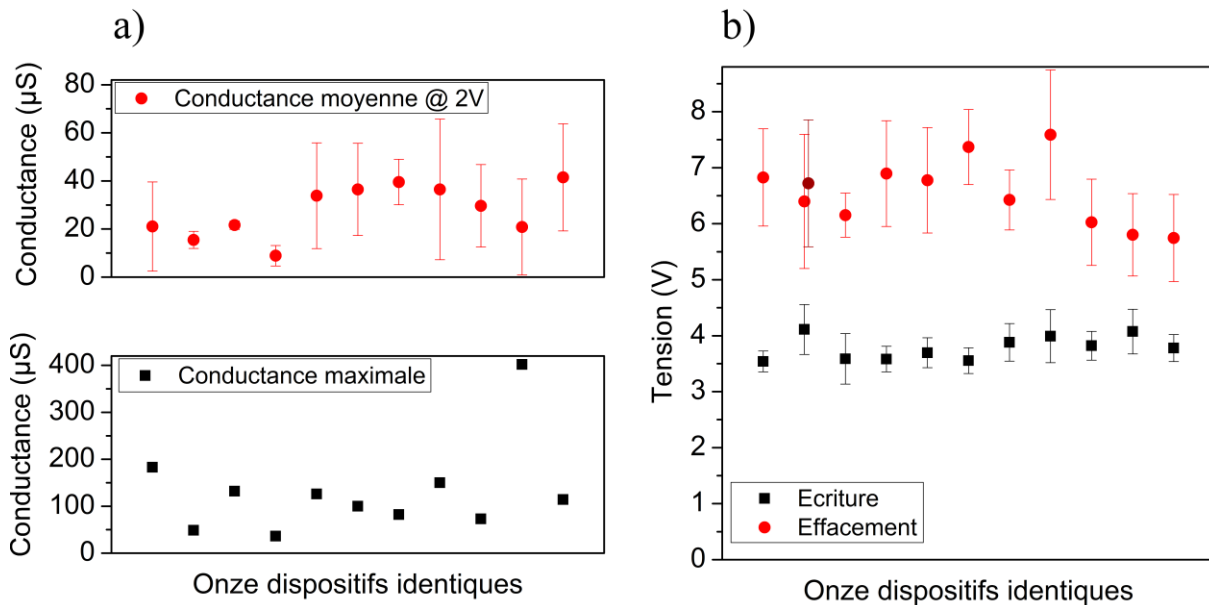


Figure 5-3 : a) Moyenne et écart-type pour la lecture de l'état ON à 2 V (en rouge) sur cent cinquante points de mesures et conductance maximale (en noir) mesurée sur le plus conducteur des cent cinquante cycles pour onze dispositifs. Notons que l'écart-type de la conductance moyenne à 2 V pour le troisième dispositif n'apparaît pas sur la figure car elle est trop faible. b) Moyenne et écart-type de la tension d'écriture (en noir) pour onze dispositifs différents. Statistique réalisée sur cent cinquante points de mesure pour chaque dispositif. En rouge est représentée la même chose mais pour la tension d'effacement avec trente points de mesure. Il faut noter qu'en rouge foncé est représenté la moyenne et l'écart-type pour la tension d'effacement pour un dispositif avec cent cinquante points de mesures.

Nous remarquons une faible variation de la tension d'écriture pour les onze dispositifs. En effet, l'écart-type sur les onze moyennes pour la tension d'écriture est de 0,21 V. Cette dispersion de la tension d'écriture entre les dispositifs est plus faible que la dispersion intra-dispositifs (la moyenne des écarts-type pour les onze dispositifs est de 0,32 V). En ce qui concerne la tension d'effacement nous notons une variabilité importante (l'écart-type sur les onze moyennes pour la tension d'effacement est de 0,61 V) mais qui reste cohérente au vue de la variabilité au sein d'un dispositif (la moyenne des écarts-type pour les onze dispositifs est de 0,82 V). Notons que pour montrer la faible différence sur la moyenne et l'écart-type pour nos mesures lorsque nous augmentons l'échantillonnage, nous avons réalisé manuellement, sur l'un des dispositifs, la statistique en effacement sur les 150 cycles (en rouge foncé sur la Figure 5-3b). Nous remarquons que l'écart-type varie très peu entre la statistique réalisée avec trente points et celle réalisée avec cent cinquante points. La moyenne, quant à elle, augmente un peu. Dans tous les cas, nous notons la présence d'une fenêtre de non recouvrement entre les tensions d'écriture et d'effacement. La présence d'une telle fenêtre est importante pour la méthode d'apprentissage retenue et présentée sur la Figure 1-32.

Pour conclure sur cette analyse de la variabilité entre les memristors, nous remarquons que, quel que soit le paramètre étudié, la variabilité entre les dispositifs est comparable à la variabilité au sein de chaque dispositif lors de cycles successifs. Dans la suite du projet, il sera donc plus important de focaliser des efforts sur la réduction de la variabilité intra-dispositif que sur le protocole de fabrication des assemblées qui peut être considéré comme reproductible. Enfin, nous pouvons affirmer à ce stade que les caractéristiques de ces

I. Fabrication et caractérisation d'assemblées de memristors

assemblées de dispositifs sont compatibles avec l'intégration telle que prévue dans le futur circuit neuromorphique.

2 Evaluation fine des caractéristiques des impulsions d'écriture et d'effacement

Les mesures qui vont suivre sont réalisées dans le but de permettre le dimensionnement des composants du circuit (courants minimums et maximums mesurés, tensions maximales de fonctionnement) et des paramètres de programmation à utiliser lors d'un apprentissage. Nous réalisons un ensemble de mesures qui va permettre de choisir les largeurs et les amplitudes d'impulsions optimales en fonction des critères de rapport I_{ON}/I_{OFF} , de vitesse d'impulsion... Nous commençons par utiliser l'algorithme d'initialisation de la conductance présenté au chapitre 4. II et rappelé sur la Figure 5-4a. Une fois le memristor programmé à la conductance initiale voulue, une série de cent impulsions d'amplitude 2,4 V et de durée 1 μ s, avec une étape de lecture entre chaque impulsion, est envoyée sur le dispositif. Un exemple est présenté sur la Figure 5-4b.

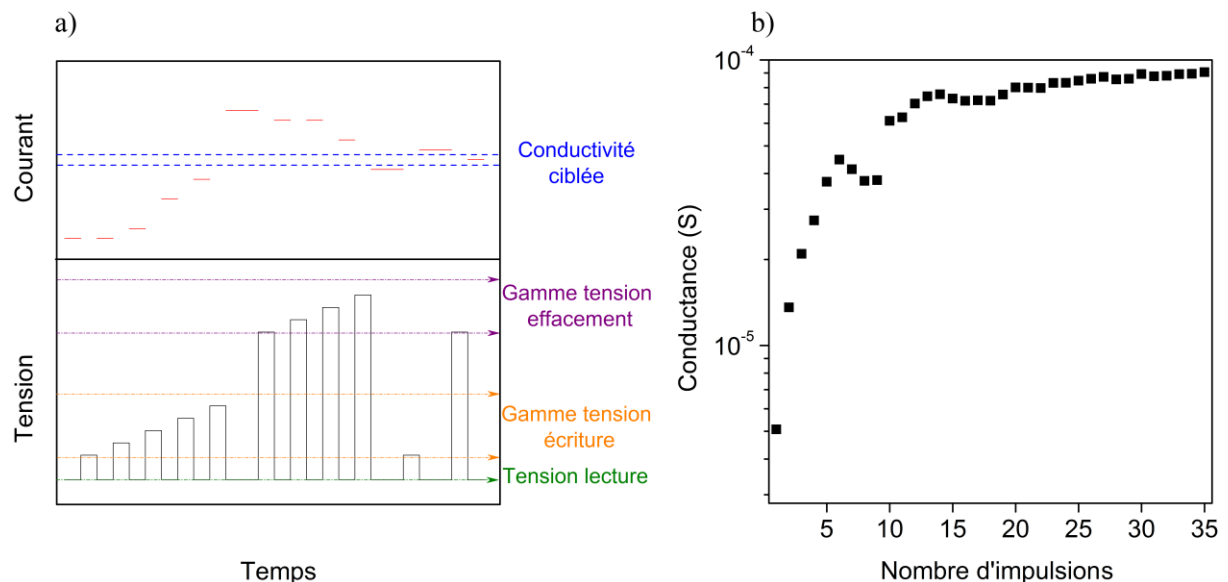


Figure 5-4 : a) Schéma explicatif de l'algorithme permettant le choix de la conductivité initiale du dispositif. b) Evolution de la conductance d'un memristor en fonction du nombre d'impulsions de 3,4 V et de durée 1 ms. Seul l'effet des 35 premières impulsions est représenté.

Après la série de cent impulsions, la conductance du dispositif est remise à la conductance initiale désirée. Puis une série de cent impulsions est à nouveau envoyée. Cette alternance continue jusqu'à la réalisation de dix séries de cent cycles. Une fois ces dix séries terminées, l'amplitude de l'impulsion est augmentée de 0,2 V et l'ensemble du processus décrit précédemment est de nouveau réalisé et ainsi de suite jusqu'à ce que les séries de mesures pour une amplitude d'impulsions de 9,8 V soient terminées. La durée d'impulsion est ensuite incrémentée puis l'ensemble des mesures précédentes recommence. Pour finir, quand toutes les mesures avec les six durées sont achevées (1 μ s, 10 μ s, 100 μ s, 1 ms, 10 ms et 100 ms), la conductance initiale est modifiée et l'ensemble des mesures (évolution de l'amplitude et de la durée d'impulsion) est recommencé, tout ça pour quatre conductances initiales différentes (5 μ S, 10 μ S, 50 μ S et 100 μ S). Un schéma résumant l'ensemble de la prise de mesures est présenté Figure 5-5. A la fin du processus, nous avons appliqué l'algorithme de stabilisation

de la conductance initiale 10 420 fois et nous disposons donc d'autant de séries de cent impulsions de mesures.

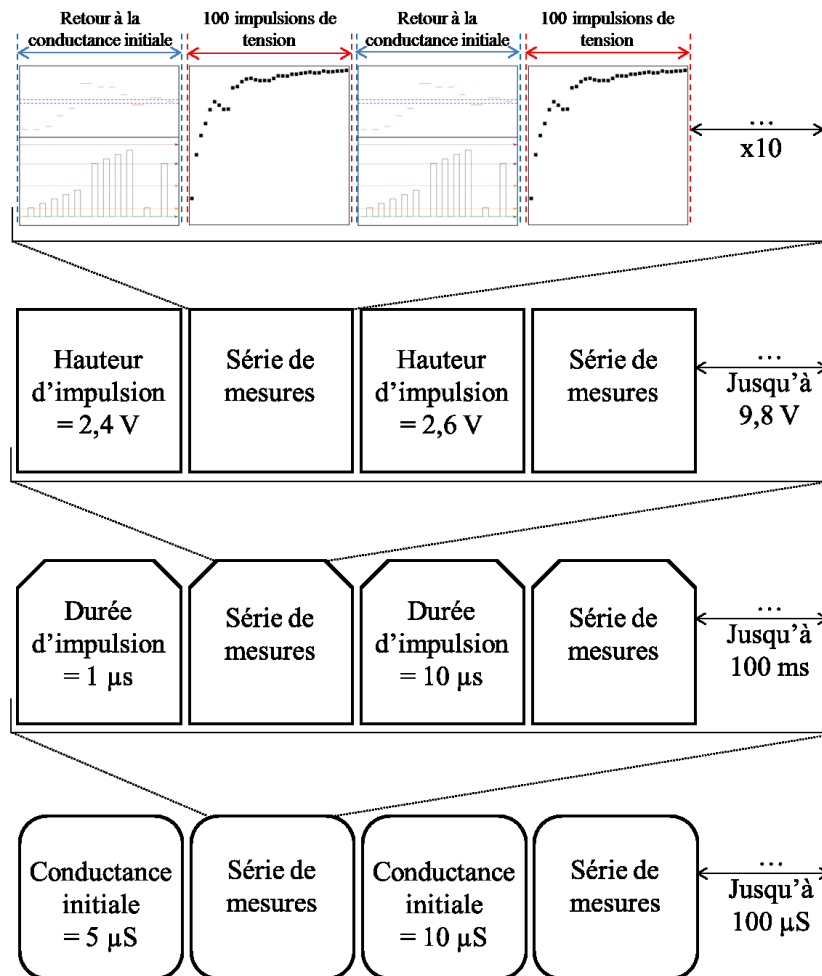


Figure 5-5 : Schéma représentant l'ensemble des mesures réalisées pour évaluer les caractéristiques d'impulsions optimales. L'algorithme de stabilisation de la conductance initiale est appliqué 10 420 fois.

Les résultats obtenus sont présentés Figure 5-6. Pour la représentation de ces données nous décidons de tracer l'évolution du rapport de la conductance mesurée sur la conductance initiale (en couleur) en fonction du nombre d'impulsions et de l'amplitude d'impulsion pour la partie gauche de la représentation. La partie droite présente la conductance en fonction de l'amplitude d'impulsion. Cette seconde partie permet de mieux analyser l'écart entre les différents niveaux de conductance atteints : dans cette représentation, un ensemble de points horizontaux nombreux et rapprochés indique une gamme de paramètres pour laquelle accéder à des niveaux intermédiaires de conductance pourra se faire de façon précise et graduelle. Il faut noter que les mesures présentées pour chacune des amplitudes d'impulsions sont issues de la moyenne des dix séries de cents impulsions. Le choix de représenter la moyenne peut entraîner des erreurs, notamment si le dispositif n'avait que deux états de conductivité avec une commutation stochastique. Dans ce cas, la variation entre cycles de l'instant de commutation se traduirait au niveau du signal moyenné par une commutation qui paraîtrait faussement progressive. Cependant, nous avons vu que ce n'était pas le cas pour toutes les tensions supérieures à la tension d'écriture. Nous pouvons donc considérer que seuls les résultats avec des amplitudes d'impulsions inférieures à 2,8 V peuvent être sujets à caution.

I. Fabrication et caractérisation d'assemblées de memristors

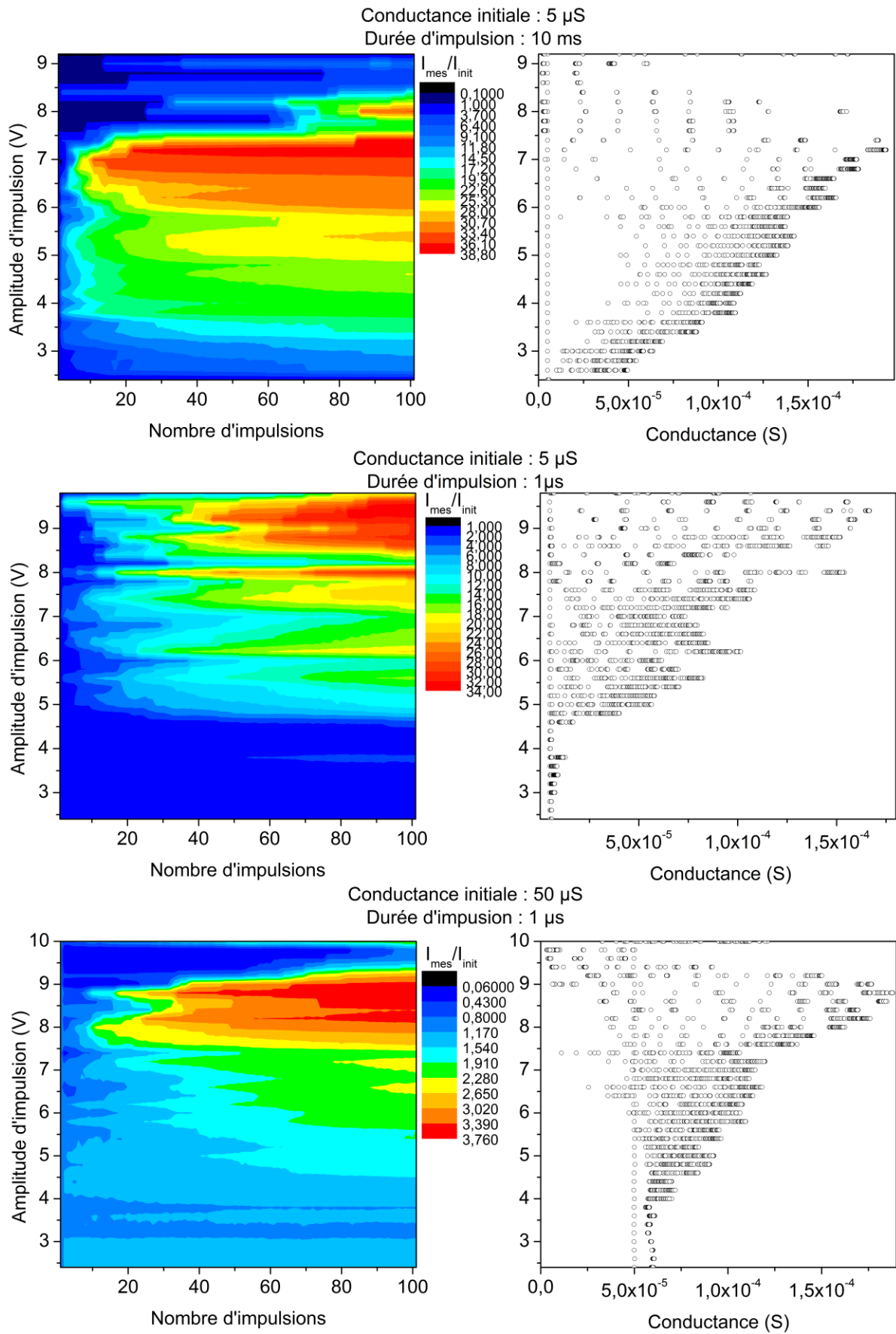


Figure 5-6 : Evolution de la moyenne du rapport $S_{mesur\acute{e}}/S_{initiale}$ sur dix séries de mesures en fonction du nombre d'impulsions et de l'amplitude d'impulsion (à gauche). Conductance moyenne mesurée pour les dix séries de cent impulsions en fonction de l'amplitude d'impulsion (à droite). Ces mesures sont présentées pour une conductance initiale de 5 μ S et trois durées d'impulsion : 1 μ s et 10 ms et pour une conductance initiale de 50 μ S et une durée d'impulsion de 1 μ s.

La lecture de ces graphes se réalise de la manière suivante. Nous choisissons une conductance initiale et une vitesse d'impulsion (5 μ S et 10 ms pour le premier graphe). Nous choisissons ensuite une amplitude d'impulsion (par exemple 3,6 V). Le graphe de gauche nous permet de visualiser l'évolution de la conductance mesurée après une impulsion divisée par la conductance de l'état initial. Nous remarquons que ce rapport évolue régulièrement quand le nombre d'impulsions augmente. Nous notons que les vingt premières impulsions nous permettent d'atteindre un rapport supérieur à dix et qu'avec cent impulsions, le rapport atteint vingt. Le graphe à droite nous permet, quant à lui, de connaître à la fois la valeur du courant mesuré après chaque impulsion mais surtout de visualiser la gradualité de l'augmentation de courant entre chaque impulsion. Si nous reprenons notre exemple à 3,6 V, nous remarquons que le courant augmente très rapidement aux premières impulsions (très grand écart entre les points) puis nous obtenons un contrôle bien plus précis sur l'augmentation du courant quand le nombre d'impulsions est plus grand. Ce paramètre est essentiel car il nous permet de savoir s'il sera possible d'obtenir les neuf états de conductance nécessaires pour la réalisation d'une fonction à quatre entrées.

Ces graphes peuvent aussi être lus d'une autre manière. Supposons que nous souhaitions un rapport I_{ON}/I_{OFF} supérieur ou égal à 10 pour le futur circuit. Nous remarquons que cela est possible pour toutes les durées d'impulsions. Cependant, pour les impulsions de 1 μ s il faudra utiliser une tension minimum de 5 V pour y parvenir alors que pour les impulsions de 10 ms, seuls 3 V sont nécessaires. Nous remarquons aussi, grâce au graphe de droite, que les impulsions d'amplitude proche de l'amplitude minimum permettent d'obtenir une meilleure gradualité des changements de courant que les impulsions dont l'amplitude est plus grande. Nous pouvons donc conclure que, si la vitesse d'impulsion n'est pas un paramètre critique, l'utilisation d'impulsions de tension de 10 ms et de 3 V est la solution qui permet l'utilisation des tensions les plus faibles tout en conservant une excellente gradualité et un rapport $I_{ON}/I_{OFF} > 10$.

Une étude équivalente pour l'effacement du dispositif peut être effectuée en utilisant les graphes réalisés avec une conductance initiale plus importante comme celui présenté en bas de la Figure 5-6. Nous confirmons ainsi que ces mesures pourront servir (et servent) comme un abaque lors de la conception du circuit pour le projet MOOREA. Notons que nous disposons de vingt graphes de ce type pour des conditions différentes de conductance initiale et de durée d'impulsion (quatre n'ont pas pu être réalisés à cause de problèmes de convergence de l'algorithme de mise à la conductance initiale) et que trois autres exemples sont présentés en annexe 6.

D'un point de vue physique, ces résultats nous permettent de confirmer que les tensions d'écriture et d'effacement du dispositif sont liées à la vitesse des impulsions. De plus, l'ensemble de ces mesures nous montrent que la seule connaissance de l'état de conductance initiale ne suffit pas à caractériser totalement l'état du dispositif car sinon, toutes les séries de cent impulsions pour une conductance initiale identique présenteraient le même comportement. Cela s'explique différemment selon le modèle envisagé. Si nous reprenons le modèle de la conduction par filaments carbonés, la conductance est dépendante de deux paramètres géométriques du filament, le rayon et la hauteur, ainsi que du nombre de filaments. Pour le modèle de transfert de charge intramoléculaire, la conductance dépend :

1. Fabrication et caractérisation d'assemblées de memristors

- du nombre de ponts azo sous une forme quinoïque au sein de chaque filament conducteur

- du rayon de ces filaments (c'est-à-dire du nombre de ramifications que contient ce filament)

- du nombre de filaments conducteurs

Ces deux modèles nous donnent plusieurs combinaisons de variables possibles pour un même état de conductance, expliquant que la conductance initiale ne suffit pas pour caractériser totalement l'état du memristor.

II. Exemple d'utilisation des memristors organiques pour l'apprentissage non supervisé

Dans cette partie, nous utilisons les propriétés de ces memristors organiques dans le contexte de l'apprentissage non supervisé. Nous montrons tout d'abord que nos memristors possèdent la propriété STDP (*Spike Timing Dependent Plasticity*), propriété présente dans certaines synapses biologiques et à l'origine d'une forme d'apprentissage basée sur un codage temporel de l'information. Puis, sur la base de cette propriété, nous réalisons la démonstration d'un apprentissage de type *reflexe conditionnel* (équivalent de l'expérience du « chien de Pavlov »).

a) Règle d'apprentissage de type STDP

STDP est une règle d'apprentissage existant dans les synapses biologiques. Elle a d'abord été postulée dans le cadre des neurosciences informatiques.¹ Son existence a ensuite été démontrée à l'université de Californie à San Diego en 1998 par Bi et Poo² sur des synapses de rats *in vitro* (Figure 5-7a). STDP se traduit par une évolution de l'efficacité des synapses relative au décalage temporel ($\Delta T = t_B - t_A$) entre le signal de stimulation pré-synaptique issu d'un neurone A à l'instant t_A et le déclenchement du potentiel d'action post-synaptique résultant de cette excitation dans le neurone B à l'instant t_B . Plus précisément, en considérant que la synapse reçoit des signaux du neurone pré-synaptique et du neurone post-synaptique, cette règle implique que si l'impulsion post-synaptique atteint la synapse après l'impulsion pré-synaptique (c'est-à-dire $\Delta T > 0$), le poids synaptique augmente. Au contraire, si l'impulsion post-synaptique atteint la synapse avant l'impulsion pré-synaptique ($\Delta T < 0$), le poids synaptique diminue. Notons que, plus le délai est court, plus l'évolution de l'efficacité synaptique est importante et qu'un délai nul ou très grand implique qu'il n'y ait aucune évolution de ce poids. Pour résumer, nous pouvons dire que la règle STDP renforce le lien entre les neurones qui envoient des impulsions corrélées (quand l'impulsion pré-synaptique est responsable, même en partie, du déclenchement du neurone post-synaptique). Au contraire, la règle affaiblit le lien entre les neurones qui envoient des impulsions décorrélées (quand le neurone post-synaptique envoie un signal sans l'aide de l'impulsion pré-synaptique sous l'effet de signaux issus d'autres neurones). Cette règle, appliquée à un ensemble de neurones interconnectés, implémente la causalité (les synapses impliquées dans un événement sont renforcées).

Notons que cette description concerne la forme asymétrique de STDP telle que décrite en 1998 mais d'autres formes de cette règle existent dans le vivant,^{3,4} telle que la forme symétrique (Figure 5-7b) pour laquelle le poids synaptique augmente dès que le délai est court, qu'il soit positif ou négatif.

II. Exemple d'utilisation des memristors organiques pour l'apprentissage non supervisé

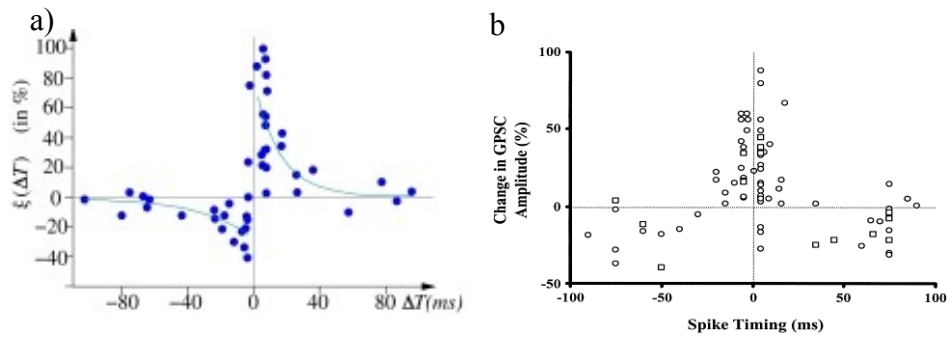


Figure 5-7 : a) Evolution du poids synaptique $\xi(\Delta T)$ en fonction du délai entre l'arrivée des impulsions pré- et post-synaptiques (ΔT) pour une règle STDP asymétrique dans un système biologique. Figure issue de ⁵. b) Evolution du poids synaptique (GPSC) en fonction du délai entre les impulsions pré- et post-synaptiques (Spike Timing) pour une règle STDP symétrique dans un système biologique. Figure issue de ³.

Le lien entre cette règle STDP et les memristors a d'abord été établi en simulation.^{5,6} B. Linares-Barranco et ses collègues ont montré que la règle STDP émergeait naturellement de l'utilisation des memristors pour peu qu'ils vérifient quelques propriétés clés comme : une "dead zone" (une gamme de tension où la lecture du dispositif a lieu sans perturbation de l'état enregistré) et une évolution continue de leur conductivité au-delà de seuils bien marqués. La Figure 5-8a, qui représente l'évolution de la conductivité d'un memristor en fonction de la tension, illustre les propriétés décrites ci-dessus. Le résultat d'une simulation montrant la possibilité de reproduire la règle STDP asymétrique avec ce type de memristor est présenté Figure 5-8b. Il est clair sur la Figure 5-8c que quand deux impulsions décalées dans le temps atteignent les deux bornes d'un memristor et que la différence de potentiel résultante présente une tension maximale supérieure à l'un des seuils, la conductivité du memristor change.

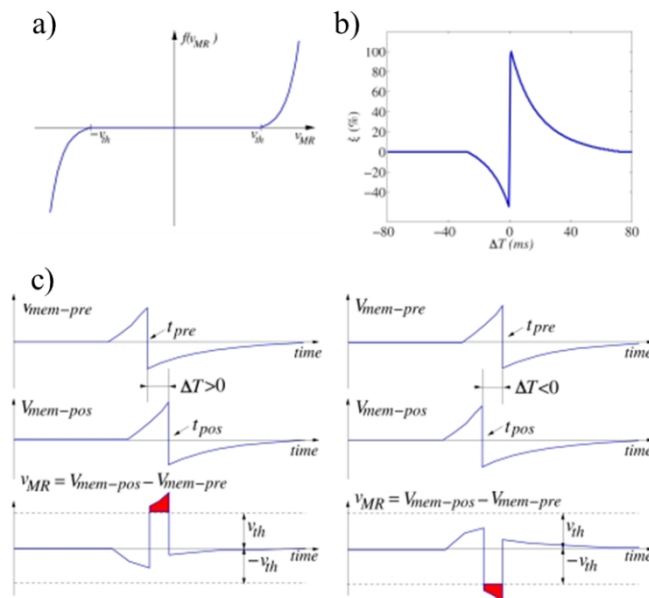


Figure 5-8 : a) Evolution de la conductance d'un type de memristor en fonction de la tension appliquée. Entre $-V_{th}$ et V_{th} , la tension ne modifie pas la conductance ("dead zone" ou gamme de lecture). Pour $V > V_{th}$, la conductance augmente; pour $V < -V_{th}$, la conductance diminue. b) Simulation de l'évolution du poids synaptique $\xi(\Delta T)$ en fonction du délai entre l'arrivée des impulsions pré- et post-synaptiques (ΔT). c) Schéma représentant l'impact du décalage temporel sur la tension appliquée aux bornes du dispositif. Les graphes d'en haut représentent l'impulsion pré-synaptique, ceux du milieu représentent l'impulsion post-synaptique et ceux graphes d'en bas représentent la différence (i.e. la tension aux bornes du memristor). Le graphe de gauche correspond à un cas où l'impulsion pré-synaptique arrive avant l'impulsion post-synaptique ($\Delta T > 0$) et inversement pour celui de droite ($\Delta T < 0$). Figures issues de ⁵.

Notons que l'utilisation de memristors dans un circuit électronique permet de choisir une impulsion pré-synaptique de forme différente de l'impulsion post-synaptique et donc une quasi infinité de formes de la règle STDP. La règle est inspirée du vivant mais la version électronique permet d'être bien plus générique.

La première réalisation de cette règle d'apprentissage avec des memristors date de 2010. C'est avec un memristors composé de silicium et de nanoparticules d'argent que le groupe de Lu de l'université du Michigan a réussi avec succès cette démonstration.⁷ Les chercheurs commencent par démontrer les caractéristiques multiniveaux de leurs memristors en utilisant des signaux triangulaires de différentes amplitudes (Figure 5-9a), puis des impulsions carrées de différentes largeurs (Figure 5-9b).

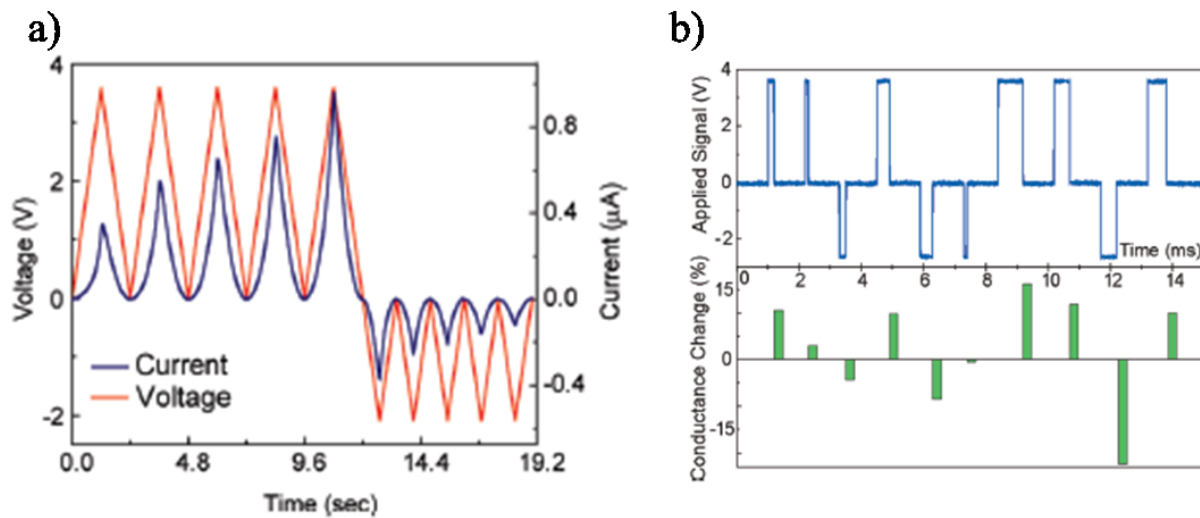


Figure 5-9 : a) Evolution de la tension appliquée au dispositif (en rouge) et du courant mesuré (en bleu) en fonction du temps. b) En haut sont représentées les formes d'impulsions utilisées et en bas le pourcentage de changement de conductance induit par ces impulsions. Figures issues de ⁷.

Ils montrent ensuite (Figure 5-10a) la possibilité de faire évoluer la conductance du dispositif en appliquant cent impulsions identiques positives (en bleu) puis négatives (en rouge). Enfin, ils démontrent la capacité de leur memristor à se conformer à la règle d'apprentissage STDP (Figure 5-10b). Pour cela, ils utilisent deux neurones en technologie CMOS reliés par un memristor.

II. Exemple d'utilisation des memristors organiques pour l'apprentissage non supervisé

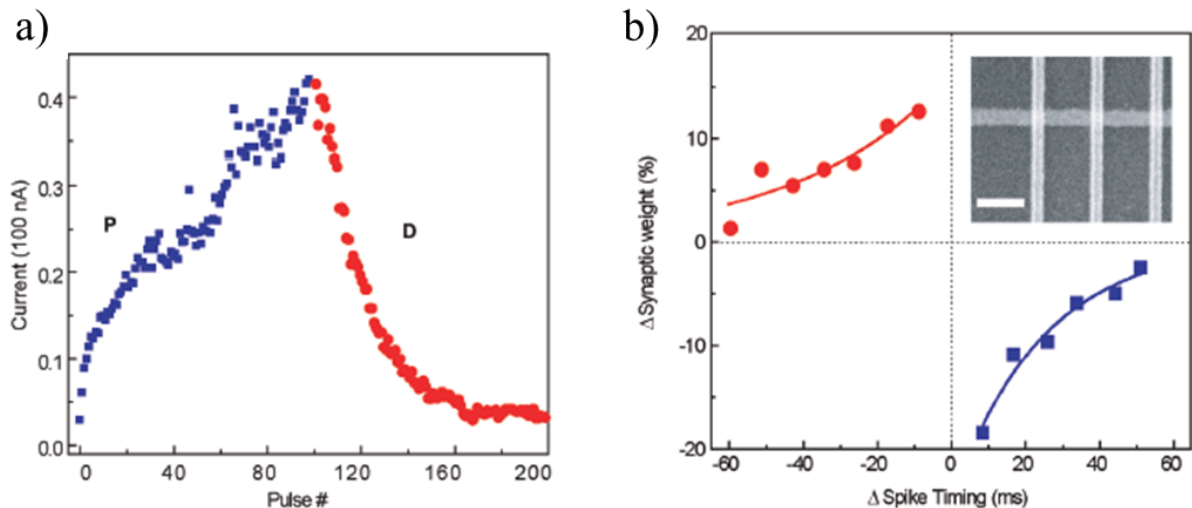


Figure 5-10 : a) Evolution de la conductance du dispositif en fonction du nombre d'impulsions positives (en bleu) et négatives (en rouge) b) Evolution de la conductance du dispositif (synaptic weight) en fonction du décalage temporel entre l'envoi de l'impulsion pré-synaptique et de l'impulsion post-synaptique (Δ Spike Timing). Figures issues de ⁷.

Cette première démonstration ouvre la voie vers d'autres expériences similaires. En effet, depuis quelques années, des expériences d'émulation de cette règle STDP ont eu lieu avec différentes structures de memristors et notamment avec des memristors à base d'oxydes,⁸⁻¹⁰ des transistors organiques à effet mémoire (NOMFET),¹¹ des memristors à base de matériaux à changement de phase¹²⁻¹⁴ ou de matériaux magnétiques¹⁵ et de pérovskite.¹⁶

Dans cette partie, nous déterminons, pour nos memristors organiques, les formes d'impulsions qui peuvent nous permettre d'émuler la forme asymétrique de la règle STDP. Dans le cas du memristor unipolaire et symétrique que nous utilisons, nous devons adapter la forme des impulsions à utiliser par rapport aux travaux réalisés précédemment. Grâce à l'analyse des propriétés de ce memristor, nous extrayons des conditions permettant de choisir efficacement la forme des impulsions :

- les impulsions pré- et post-synaptiques doivent avoir une tension maximale inférieure (en valeur absolue) à la tension d'écriture afin d'empêcher le changement de conductance de la synapse quand le délai entre les impulsions est trop long pour qu'elles se recouvrent.

- quand elles sont émises ensemble, les impulsions pré- et post-synaptiques doivent avoir le même signe au même moment afin d'empêcher le changement de conductance de la synapse quand $\Delta T = 0$.

- la somme (en valeur absolue) du maximum des impulsions pré- et post-synaptiques doit être supérieure à la tension d'effacement.

Notons que ces règles impliquent que la valeur absolue de la tension d'effacement doit être inférieure au double de la valeur absolue de la tension d'écriture pour pouvoir émuler cette règle STDP.

Grâce à ces règles, nous définissons la forme de l'impulsion pré-synaptique ($V_{\text{pré}}$) présentée en haut de la Figure 5-11a et la forme de l'impulsion post-synaptique (V_{post}) présentée en bas de la Figure 5-11a. Nous mesurons alors le pourcentage d'évolution de la résistance du memristor $\alpha(\Delta T)$ en fonction du délai entre les impulsions pré- et post-synaptiques (ΔT). Si $\Delta T < 0$, cela implique donc que l'impulsion post-synaptique est émise avant l'impulsion pré-synaptique et inversement pour $\Delta T > 0$. Les résultats de ces mesures sont présentés Figure

5-11b avec trois exemples de la tension appliquée aux bornes du memristor pour différents ΔT . Notons qu'à cause d'une limitation liée aux équipements, nous ne pouvons pas envoyer les impulsions pré- et post-synaptiques à chacune des bornes du dispositif. Nous envoyons donc sur une borne l'impulsion équivalente vue par le memristor ($= V_{\text{pré}} - V_{\text{post}}$).⁵ Cette figure démontre que nous pouvons émuler une règle STDP similaire à celle existant dans le vivant (présentée Figure 5-7b) avec notamment une forte évolution de la résistance quand le délai entre les impulsions est court et aucune évolution pour des délais longs ou nuls.

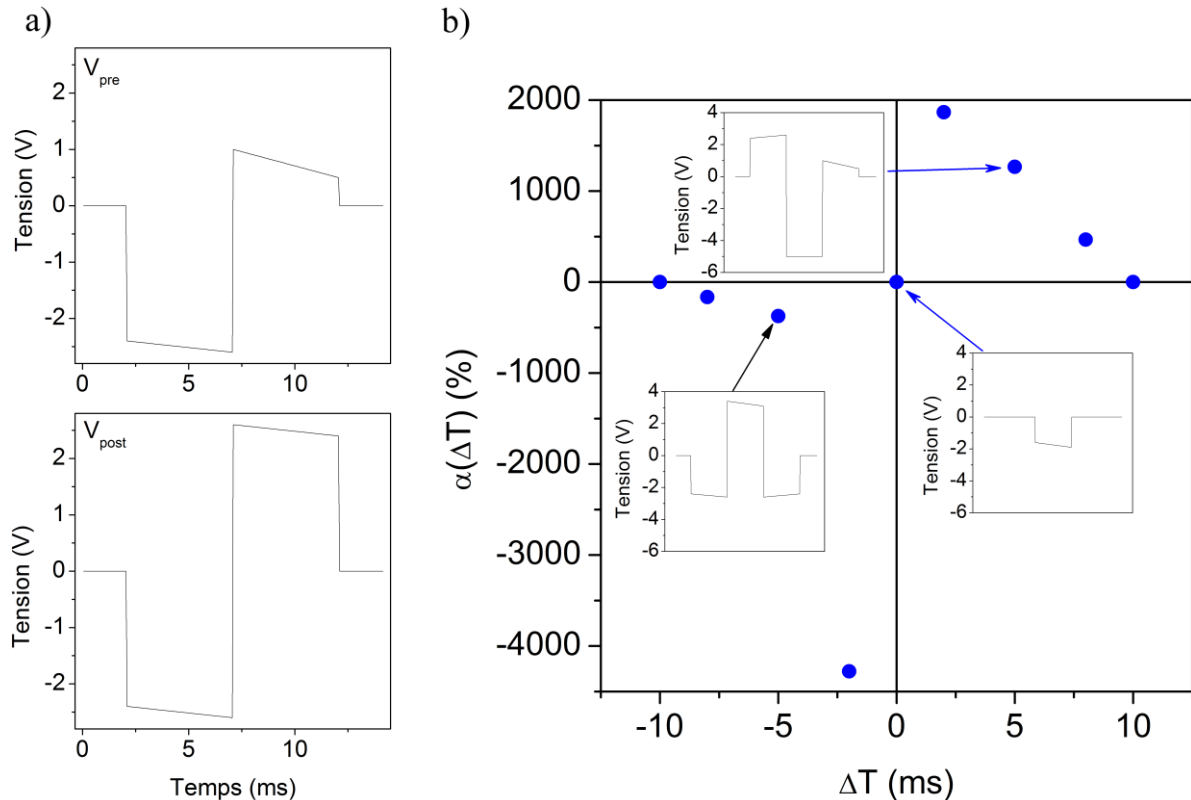


Figure 5-11 : a) Forme de l'impulsion pré-synaptique (en haut) et post-synaptique (en bas). b) Evolution de la résistance du memristor $\alpha(\Delta T)$ en fonction du décalage entre les impulsions pré- et post-synaptiques. Les trois graphes au sein de cette figure représentent la tension aux bornes du memristor pour différents ΔT .

Cette émulation d'une forme de STDP prouve qu'en choisissant finement les amplitudes ainsi que les formes des impulsions utilisées, ce memristor organique peut se conformer à une règle d'apprentissage complexe.

b) Démonstration de la fonction réflexe conditionnel (de type « chien de Pavlov »)

Une fois démontré qu'un memristor possède des propriétés permettant de reproduire une règle STDP, cela ouvre la voie à la mise en place d'une large variété d'architectures puissantes. Les simulations (et en particulier celles réalisées au CEA-List par l'équipe de C. Gamrat) montrent notamment la possibilité d'obtenir des architectures très efficaces dans l'analyse d'images,^{17-19,5} l'analyse de sons²⁰ ou encore la classification de formes²¹ et tolérantes aux variabilités.^{21,22} Cependant, ces démonstrations requièrent de grandes matrices de dispositifs, qui ne sont pas accessibles dans l'état de maturité actuel des technologies. Pour autant des démonstrations simples peuvent déjà être réalisées en utilisant l'exemple typique du *réflexe*

II. Exemple d'utilisation des memristors organiques pour l'apprentissage non supervisé

conditionnel, illustré généralement par l'expérience du chien de Pavlov.²³ Dans cette expérience, Pavlov tente d'associer le réflexe de salivation du chien (qui apparaît quand il voit de la nourriture) à un stimulus sonore (le son d'une cloche). Pour cela, il va émettre un son de cloche à chaque fois qu'il apporte de la nourriture au chien. A force d'entraînement, Pavlov note que le réflexe de salivation peut être stimulé indépendamment par le son de la cloche ou par la vue de la nourriture, prouvant la présence d'un *réflexe conditionnel* dans le règne animal.

Trois groupes ont déjà réalisé des démonstrations de mise en place de cette fonction *réflexe conditionnel* basées sur des memristors. Nous pouvons citer notamment les travaux précurseurs du groupe de M. Di Ventra de l'université de Californie San Diego en 2010, bien que dans leur cas, les memristors étaient émulés par des microcontrôleurs complexes (Figure 5-12a).²⁴ Nous remarquons sur la Figure 5-12b à droite que dans la phase de test (Probing), seule l'activation du neurone « Nourriture » ("sight of food" en vert) déclenche la salivation (en noir). Cependant, dans la phase de test après la phase d'apprentissage (Learning), nous remarquons que l'activation du neurone « Cloche » ("sound" en rouge) parvient aussi à déclencher la salivation, prouvant ainsi le succès de la mise en place du réflexe conditionnel. En 2012, l'équipe de H. Kohlstedts de l'université Christian Albrechts a aussi réalisé cette démonstration mais avec des memristors en Pt/Ge_{0.3}Se_{0.7}/SiO₂/Cu (à gauche de la Figure 5-12b) combinés avec quelques éléments d'électronique classique.²⁵ Nous notons dans la partie droite de la Figure 5-12b que deux étapes d'apprentissage suffisent pour permettent au neurone « Cloche » (partie haute du graphe) de déclencher le réflexe conditionnel (noté "CR" dans la partie basse du graphe). Enfin, également en 2012, les équipes de D. Vuillaume de l'IEMN de Lille et de C. Gamrat du CEA-List, ont réalisé conjointement cette démonstration avec des transistors organiques à effet mémoire (les NOMFETs dont la structure est présentée Figure 5-12c) implémentés sur une carte électronique.²⁶ Nous remarquons sur la Figure 5-12c à droite qu'après une phase d'apprentissage, le neurone « Cloche » (dont l'état d'activation est représenté au milieu du graphe) réussit à déclencher la salivation, contrairement à ce qui se passait avant l'apprentissage.

Afin de démontrer le potentiel des memristors organiques que nous développons, nous décidons de réaliser cette expérience de *reflexe conditionnel*.

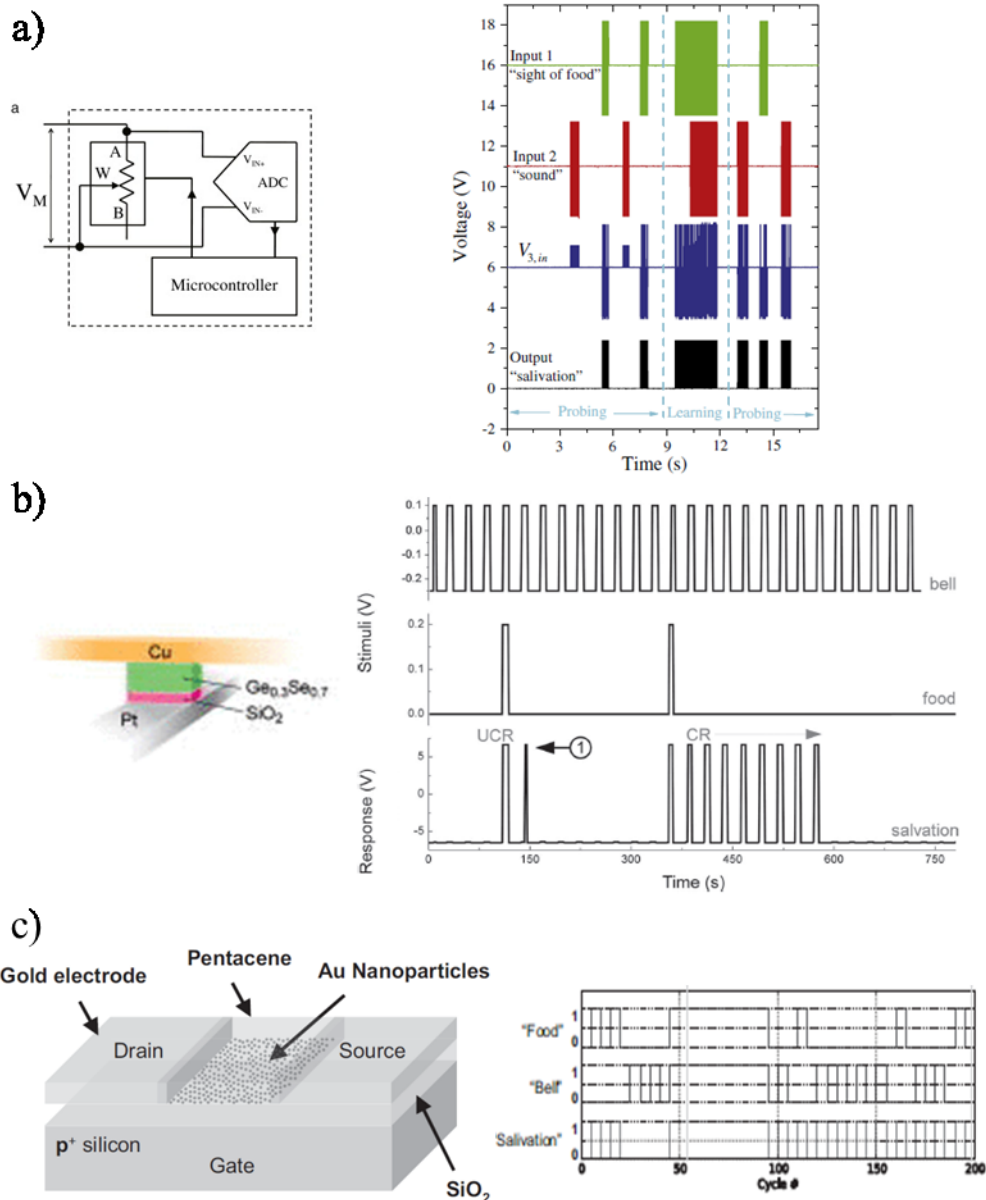


Figure 5-12 : a) A droite, schéma du circuit électronique permettant d'émuler un memristor. A gauche, évolution de l'activation du neurone « vue de la nourriture » (en vert), du neurone « son de cloche » (en rouge) et du neurone « salivation » (en noir). En bleu est représentée la quantité d'information reçue par le neurone « salivation ». Ces représentations sont données pour trois phases de l'expérience : la vérification, l'apprentissage et une nouvelle vérification. Figure issue de ²⁴. b) A gauche est représenté un schéma d'un memristor en Pt/Ge_{0.3}Se_{0.7}/SiO₂/Cu. Figure issue de ²⁷. A droite est représenté l'état d'activation des neurones « cloche » et « nourriture » (en haut) et l'état d'activation du neurone « salivation » (en bas). Figure issue de ²⁵. c) A gauche est représenté un schéma d'un NOMFET (transistor organique à base de pentacène dont le canal inclut des nanoparticules d'or). A droite est représenté l'état d'activation des neurones « nourriture », « cloche » et « salivation ». Figure issue de ²⁶.

1 L'intégration des memristors dans un circuit

La première étape de l'intégration des memristors au sein d'un circuit est l'emballage. Au vue de la forme et du nombre d'entrées des échantillons que nous avons développés (24 entrées), nous choisissons de les intégrer dans un boîtier DIP 24 (Dual In-line Package à 24 broches) en céramique. L'échantillon est collé dans la cavité à l'aide de colle d'argent. Pour relier les électrodes aux broches du DIP 24, nous utilisons une micro-soudeuse LEICA GZ6 qui permet de souder des fils d'or par ultrasons. Le résultat est présenté Figure 5-13a. N'ayant pas les outils permettant d'encapsuler sous vide notre DIP 24, nous décidons de

II. Exemple d'utilisation des memristors organiques pour l'apprentissage non supervisé

fabriquer une petite enceinte permettant à la fois de brancher l'échantillon sur un support pour DIP 24 et de contrôler l'atmosphère (permettant notamment de mesurer sous vide dynamique). Une photo de l'ensemble des instruments utilisés est présentée Figure 5-13b. Le circuit pour le projet MOOREA n'étant pas disponible à ce stade, nous fabriquons aussi une boîte de mesure permettant de relier les vingt-quatre broches d'un DIP 24 à des connecteurs BNC. Nous ajoutons à cette boîte vingt-quatre interrupteurs afin de diriger les broches soit vers la masse, soit vers le connecteur BNC. Notons que les masses de tous les connecteurs BNC sont reliées entre-elles. C'est sur cette boîte que nous réalisons la démonstration de la mise en place d'un réflexe conditionnel.

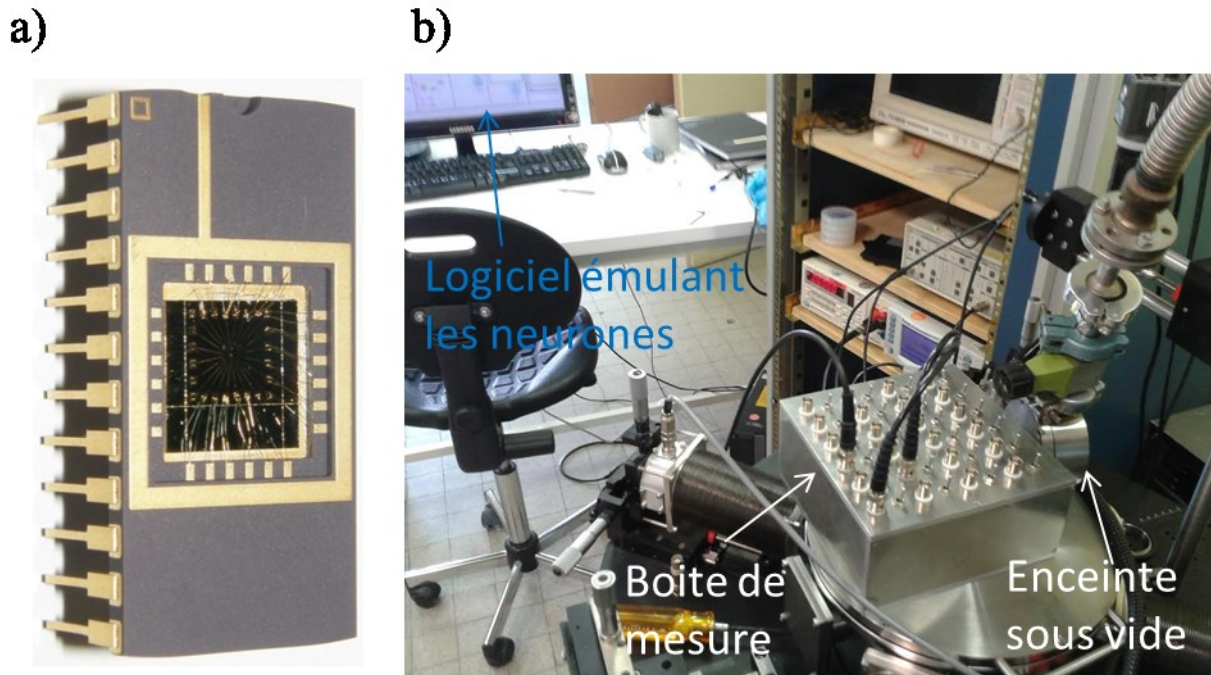


Figure 5-13 : a) Photo d'un échantillon dont les électrodes sont soudées sur les broches d'un DIP 24 b) Photo de l'ensemble des instruments utilisés pour l'apprentissage. Notons que la boîte de mesure est posée sur la station TTP6 que nous avons utilisé pour réaliser nos mesures sous pointes.

2 Démonstration d'une fonction de type réflexe conditionnel

Un schéma de principe de l'expérience est présenté Figure 5-14a. Pour réaliser cet apprentissage, nous utilisons une règle de STDP symétrique telle que celle mise en évidence par l'équipe de M. Poo en 2003 (sur des synapses biologiques de rat),³ car elle a déjà prouvé son efficacité pour réaliser un réflexe conditionnel dans le cas des NOMFETs.²⁶ Cette règle est définie par l'augmentation du poids synaptique lorsque le délai entre les impulsions pré- et post-synaptiques est faible et par une diminution dans les autres cas. Pour cette réalisation, les memristors jouent le rôle des synapses et les neurones sont émulés de façon logicielle. Le rôle des neurones pré-synaptiques est d'envoyer l'impulsion pré-synaptique quand ils sont stimulés. La forme de cette impulsion est présentée Figure 5-14b en haut. Le neurone post-synaptique mesure le courant entrant et déclenche l'impulsion post-synaptique si une valeur seuil est dépassée. La forme de cette impulsion est présentée Figure 5-14b en bas. Afin d'optimiser la programmation nous séparons le programme en trois sous-programmes dont le but est de tester si le déclenchement du neurone « Nourriture » seul, du neurone « Cloche »

seul ou des neurones « Nourriture » et « Cloche » simultanément entraîne le déclenchement du neurone « Salivation ». Pour cela, les sous programmes déclenchent l'envoi de l'impulsion pré-synaptique du ou des neurones qui leurs sont attribués. Ils mesurent ensuite le courant qui atteint le neurone « Salivation » et déclenchent l'impulsion post-synaptique si un seuil (que nous appelons seuil de salivation) fixé par l'utilisateur est dépassé.

Les appareils utilisés pour réaliser cet apprentissage sont les suivants. Nous utilisons un SMU Keithley 2635A monocanal afin de mesurer le courant entrant dans le neurone « Salivation » et une source DC programmable Yokogawa 7651 pour envoyer l'impulsion post-synaptique. Les deux impulsions pré-synaptiques sont, quant à elles, envoyées par un générateur de signaux arbitraires Tabor Electronics WW1074.

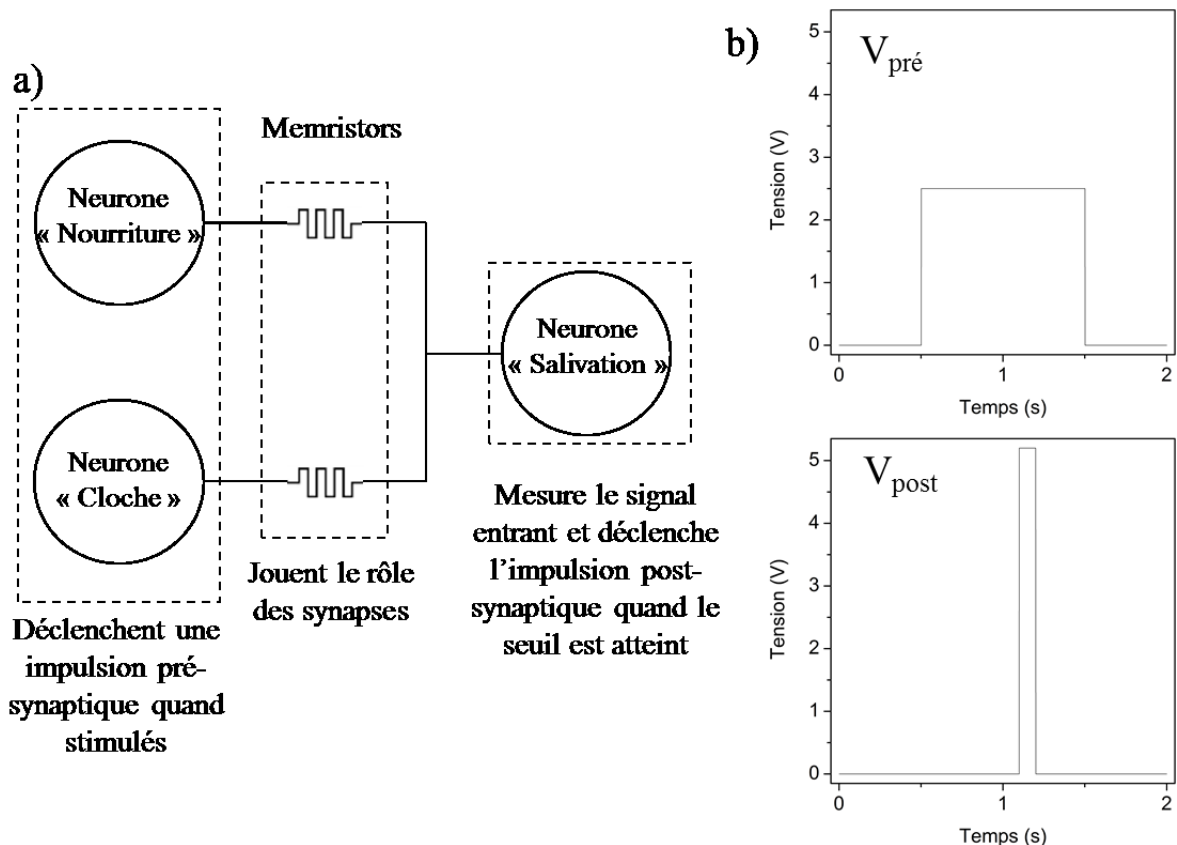


Figure 5-14 : a) Schéma de principe de l'expérience de mise en place d'un réflexe conditionnel. b) Représentation de la forme de l'impulsion pré-synaptique ($V_{pré}$) à gauche et de l'impulsion post-synaptique (V_{post}) à droite.

Les résultats de cet apprentissage sont présentés Figure 5-15. Le graphe du haut (en vert) représente l'état d'activation du neurone « Nourriture ». Autrement dit, quand sa valeur est à 1, le neurone est stimulé et envoie une impulsion pré-synaptique. Quand la valeur est à 0, rien ne se passe. Le second graphe (en rouge) représente l'état d'activation du neurone « Cloche ». Il fonctionne de la même manière que le neurone « Nourriture ». Le troisième graphe (en bleu) représente la valeur du courant entrant dans le neurone « Salivation ». La hauteur du seuil de salivation est mise en évidence dans ce graphe par un trait violet. Notons que la limite de détection est de 1 nA. Finalement, l'état d'activation du neurone « Salivation » est représenté tout en bas (en noir). Il envoie une impulsion post-synaptique quand il est dans l'état 1. Notons que son activation est décalée dans le temps car elle est dépendante du temps nécessaire pour vérifier si le seuil de salivation est dépassé.

II. Exemple d'utilisation des memristors organiques pour l'apprentissage non supervisé

Cette figure est séparée en trois : la phase de test, la phase d'apprentissage et la phase de contrôle. La première phase a pour but de tester si la vue de la nourriture et le son de la cloche déclenchent la salivation. Nous remarquons que seule la vue de la nourriture y parvient.

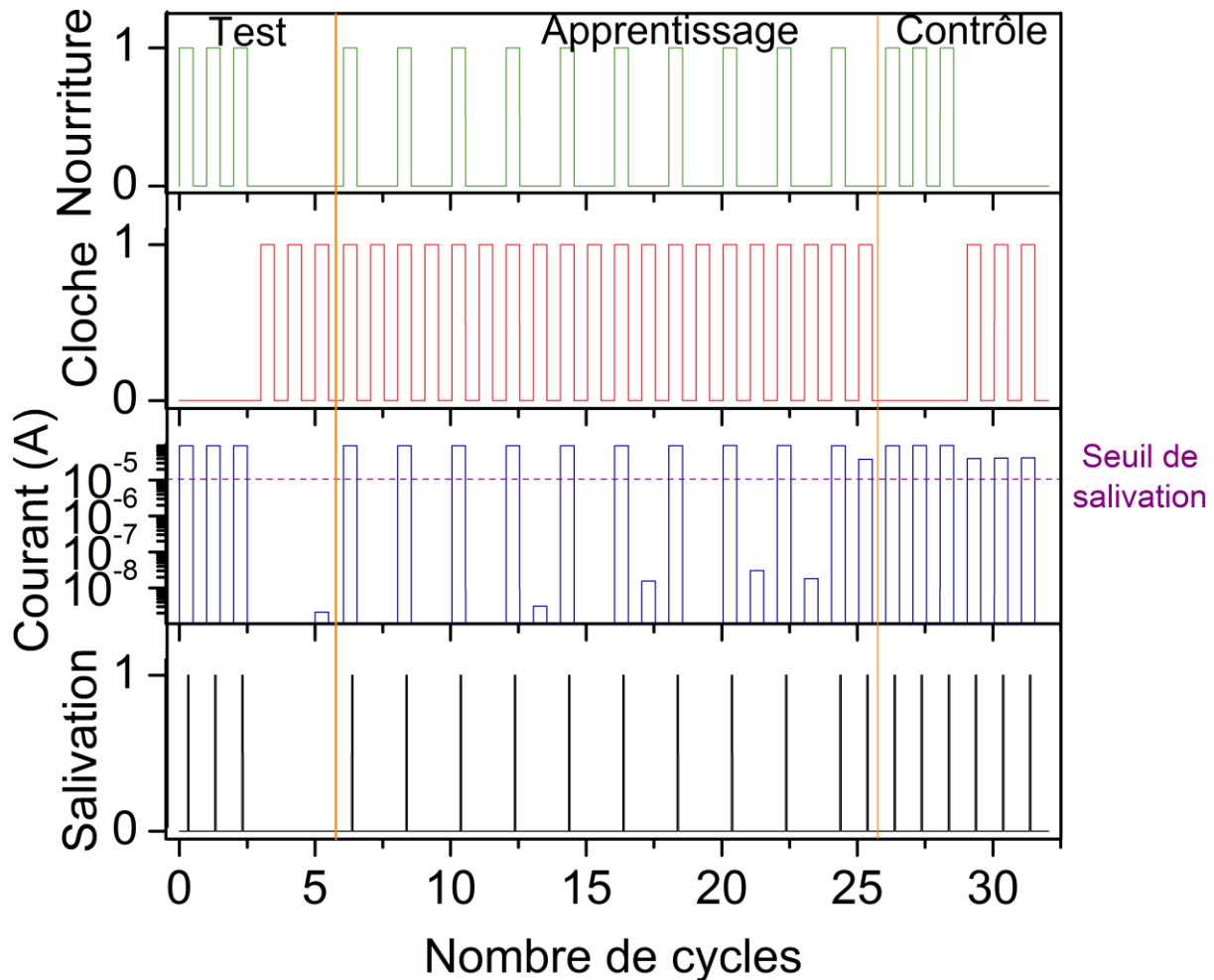


Figure 5-15 : Schéma représentant la réalisation de la mise en place d'un réflexe conditionnel. De haut en bas sont représentés : l'état d'activation du neurone « Nourriture », l'état d'activation du neurone « Cloche », le courant à l'entrée du neurone « Salivation » et l'état d'activation du neurone « Salivation ». Cette figure est séparée en trois phases (Test, Apprentissage et Contrôle).

La seconde phase est dédiée à l'apprentissage. Les neurones « Nourriture » et « Cloche » sont stimulés en même temps ce qui permet, grâce à la règle STDP, de renforcer la synapse entre le neurone « Cloche » et le neurone « Salivation ». En effet, le neurone nourriture déclenche le neurone salivation qui émet une impulsion vers l'arrière, celle-ci interagit avec l'impulsion issue du neurone cloche pour renforcer la synapse initialement inactive. Chaque étape d'apprentissage est suivie d'une étape de contrôle où seul le neurone « Cloche » est activé. Cette phase prend fin lorsque le seuil de salivation est atteint par un stimulus issu du neurone « Cloche » seul. Finalement, la dernière phase permet de contrôler si l'apprentissage est mémorisé. Pour cela, les neurones « Nourriture » et « Cloche » sont stimulés indépendamment afin de vérifier s'ils déclenchent la salivation. Dans notre figure, c'est bien le cas, montrant que cette association a été mémorisée.

Pour conclure, nous avons vu dans ce chapitre le processus de fabrication d'échantillons contenant deux lignes de onze dispositifs avec une électrode en commun en utilisant la

structure horizontale. Nous avons ensuite caractérisé la dispersion de paramètres clés tels que le courant maximum ou la tension d'écriture. Nous en avons conclu que ces dispersions inter-dispositifs n'étaient pas rédhibitoires pour l'implémentation des memristors dans un circuit. Par la suite, nous avons dressé un tableau de l'évolution de la conductance d'un memristor en fonction de la vitesse d'impulsion, du nombre d'impulsions et de l'amplitude d'impulsion. Cela nous a permis de fabriquer un abaque des paramètres à utiliser pour les impulsions de tension en fonction des besoins en rapport I_{ON}/I_{OFF} et en efficacité de convergence notamment. Nous avons aussi prouvé qu'un choix judicieux de formes d'impulsions permettait de reproduire une règle d'apprentissage de type STDP grâce à ces memristors organiques. Enfin, nous avons démontré la possibilité de réaliser un conditionnement pavlovien avec deux memristors encapsulés de manière à être implémentés sur un circuit imprimé. Cet exemple d'apprentissage non-supervisé basé sur la règle STDP est intéressant car, ce type d'apprentissage couplé à la réalisation de larges assemblées de memristors ouvre la voie à la réalisation de fonctions très complexes de traitement de données naturelles.²⁸

Références

1. Gerstner, W., Ritz, R. & Hemmen, J. L. van. Why spikes? Hebbian learning and retrieval of time-resolved excitation patterns. *Biol. Cybern.* **69**, 503–515 (1993).
2. Bi, G. & Poo, M. Synaptic Modifications in Cultured Hippocampal Neurons: Dependence on Spike Timing, Synaptic Strength, and Postsynaptic Cell Type. *J. Neurosci.* **18**, 10464–10472 (1998).
3. Woodin, M. A., Ganguly, K. & Poo, M. Coincident Pre- and Postsynaptic Activity Modifies GABAergic Synapses by Postsynaptic Changes in Cl⁻ Transporter Activity. *Neuron* **39**, 807–820 (2003).
4. Wittenberg, G. M. & Wang, S. S.-H. Malleability of Spike-Timing-Dependent Plasticity at the CA3–CA1 Synapse. *J. Neurosci.* **26**, 6610–6617 (2006).
5. Zamarreno-Ramos, C. *et al.* On spike-timing-dependent-plasticity, memristive devices, and building a self-learning visual cortex. *Front. Neurosci.* **5**, (2011).
6. Linares-Barranco, B. & Serrano-Gotarredona, T. Memristance can explain Spike-Time-Dependent-Plasticity in Neural Synapses. *Nat. Preced.* (2009). doi:10.1038/npre.2009.3010.1
7. Jo, S. H. *et al.* Nanoscale Memristor Device as Synapse in Neuromorphic Systems. *Nano Lett.* **10**, 1297–1301 (2010).
8. Yu, S., Wu, Y., Jeyasingh, R., Kuzum, D. & Wong, H.-S. P. An Electronic Synapse Device Based on Metal Oxide Resistive Switching Memory for Neuromorphic Computation. *IEEE Trans. Electron Devices* **58**, 2729–2737 (2011).
9. Wu, Y. *et al.* AlOx-Based Resistive Switching Device with Gradual Resistance Modulation for Neuromorphic Device Application. in *Mem. Workshop IMW 2012 4th IEEE Int.* 1–4 (2012). doi:10.1109/IMW.2012.6213663
10. Wang, Z. Q. *et al.* Synaptic Learning and Memory Functions Achieved Using Oxygen Ion Migration/Diffusion in an Amorphous InGaZnO Memristor. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2759–2765 (2012).
11. Alibart, F. *et al.* A Memristive Nanoparticle/Organic Hybrid Synapstor for Neuroinspired Computing. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 609–616 (2012).
12. Kuzum, D., Jeyasingh, R. G. D., Lee, B. & Wong, H.-S. P. Nanoelectronic Programmable Synapses Based on Phase Change Materials for Brain-Inspired Computing. *Nano Lett.* **12**, 2179–2186 (2012).
13. Li, Y. *et al.* Ultrafast Synaptic Events in a Chalcogenide Memristor. *Sci. Rep.* **3**, (2013).
14. Bichler, O. *et al.* Visual Pattern Extraction Using Energy-Efficient ‘2-PCM Synapse’ Neuromorphic Architecture. *IEEE Trans. Electron Devices* **59**, 2206–2214 (2012).
15. Krzysteczko, P., Muenchenberger, J., Schaeffers, M., Reiss, G. & Thomas, A. The Memristive Magnetic Tunnel Junction as a Nanoscopic Synapse-Neuron System. *Adv. Mater.* **24**, 762 (2012).
16. Park, S. *et al.* RRAM-based synapse for neuromorphic system with pattern recognition function. in *IEEE Int. Electron Devices Meet. IEDM 10.2.1–10.2.4* (2012). doi:10.1109/IEDM.2012.6479016
17. Masquelier, T. & Thorpe, S. J. Unsupervised Learning of Visual Features through Spike Timing Dependent Plasticity. *PLoS Comput Biol* **3**, e31 (2007).
18. Bichler, O., Querlioz, D., Thorpe, S. J., Bourgoin, J. & Gamrat, C. Unsupervised features extraction from asynchronous silicon retina through spike-timing-dependent plasticity. *Int. Jt. Conf. Neural Netw.* 859 (2011). doi:10.1109/ijcnn.2011.6033311
19. Bichler, O., Querlioz, D., Thorpe, S. J., Bourgoin, J.-P. & Gamrat, C. Extraction of temporally correlated features from dynamic vision sensors with spike-timing-dependent plasticity. *Neural Netw.* **32**, 339–348 (2012).
20. Agus, T. R., Thorpe, S. J. & Pressnitzer, D. Rapid Formation of Robust Auditory Memories: Insights from Noise. *Neuron* **66**, 610–618 (2010).
21. Querlioz, D., Bichler, O., Dollfus, P. & Gamrat, C. Immunity to Device Variations in a Spiking Neural Network With Memristive Nanodevices. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **12**, 288–295 (2013).
22. Querlioz, D., Bichler, O. & Gamrat, C. Simulation of a memristor-based spiking neural network immune to device variations. *2011 Int. Jt. Conf. Neural Netw. IJCNN 2011 - San Jose* (1). doi:10.1109/ijcnn.2011.6033439
23. Brown, W. Review of I. P. Pavlov and G. V. Anrep ‘Conditioned Reflexes’. *Philosophy* **3**, 380–383 (1928).
24. Pershin, Y. V. & Di Ventra, M. Experimental demonstration of associative memory with memristive neural networks. *Neural Netw.* **23**, 881–886 (2010).
25. Ziegler, M. *et al.* An Electronic Version of Pavlov’s Dog. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2744–2749 (2012).
26. Bichler, O. *et al.* Pavlov’s Dog Associative Learning Demonstrated on Synaptic-Like Organic Transistors. *Neural Comput.* **25**, 549–566 (2012).
27. Soni, R. *et al.* Probing Cu doped Ge_{0.3}Se_{0.7} based resistance switching memory devices with random telegraph noise. *J. Appl. Phys.* **107**, 024517 (2010).
28. Bichler, O. Contribution à la conception d’architecture de calcul auto-adaptative intégrant des nanocomposants neuromorphiques et applications potentielles. Thèse de doctorat de l’Université Paris-Sud (2012). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00781811>>

Conclusion et perspectives

I. Bilan

Dans ce travail de thèse, nous avons en premier lieu défini les critères sur les caractéristiques d'un memristor unipolaire pour permettre son intégration dans un circuit neuromorphique tel que celui développé par l'IEF dans le cadre du projet ANR MOOREA. Nous avons par la suite mis au point la technique de fabrication d'un nouveau type de memristor organique basé sur une molécule organométallique synthétisée par nos collègues au sein du LICSEN. L'électrode inférieure est fabriquée à l'aide d'une étape de lithographie électronique suivie d'une étape d'évaporation métallique. Le complexe organique est ensuite électro-greffé de manière dense et localisée sur l'électrode. Nous avons développé deux structures afin de parer aux problèmes liés au dépôt de l'électrode supérieure. La première solution que nous avons proposée consiste à fabriquer des jonctions planaires, les deux électrodes étant alors réalisées avant le greffage du composé dans la séparation inter-électrodes. Cette structure est rendue possible par l'affinité plus grande de l'électro-greffage du complexe vis-à-vis des métaux à faible travail de sortie, en particulier le titane. La deuxième solution consiste à déposer un nanotube de carbone au-dessus de l'électrode préalablement greffée. Le nanotube multiparois individuel, qui sert d'électrode supérieure, forme un contact doux avec la couche active et permet de définir des volumes de matériau memristif adressés particulièrement réduits, de l'ordre de $W \times D \times h = 200 \times 10 \times 7 \text{ nm}^3$ (où W est la largeur de l'électrode métallique inférieure dont la réduction de taille n'est limitée que par la résolution de la lithographie électronique, D est le diamètre du nanotube et h est l'épaisseur de complexe greffé qui peut être fortement réduite avec ce type de contact doux).

Ces deux structures nous ont permis d'étudier en détails les caractéristiques de ces memristors organiques. Nous avons notamment caractérisé la capacité de rétention, l'endurance ou encore la variabilité des caractéristiques de ces dispositifs en utilisant à la fois des rampes de tension et des impulsions. Enfin, nous avons vérifié les capacités de ces memristors à présenter différents niveaux de conduction en évaluant plusieurs protocoles de programmation.

Par la suite, nous avons étudié les propriétés physiques du memristor. Nous avons réalisé un nombre important de mesures spécifiquement pour cette étude. Nous avons notamment étudié la conduction du dispositif en fonction de la température mais aussi la variation des caractéristiques en fonction des différents paramètres géométriques et du type d'électrodes. En particulier, en greffant la TBPF_e dans une section réalisée au sein d'un nanotube par claquage électrique, nous avons montré que l'effet memristif ne nécessite aucune électrode métallique. Globalement, cette étude nous a permis de mettre en avant deux mécanismes compatibles avec les propriétés du memristor : la création/destruction de filaments de carbone et le changement de conductivité par un transfert de charge intramoléculaire associé à une modification stable et réversible du type de liaison entre les molécules formant le film. Ce deuxième mécanisme s'avère présenter globalement une meilleure compatibilité avec les observations. Il est aussi en meilleur accord avec les expériences antérieures sur les SAMs de complexes de ruthénium montrant l'origine redox de la commutation.

Enfin, nous avons étudié et optimisé les paramètres d'utilisation d'un ensemble de memristors, toujours dans l'optique de l'intégration dans le circuit neuromorphique. Pour cela, il nous a d'abord fallu fabriquer un ensemble de dispositifs sur un même échantillon de manière reproductible. Nous avons choisi de fabriquer, sur chaque échantillon, deux séries de onze dispositifs avec une électrode commune afin de répondre au cahier des charges du projet. Nous avons ensuite caractérisé la dispersion de quelques paramètres clés entre les différents memristors d'un échantillon. Puis nous avons cherché les paramètres optimaux de hauteur et de durée d'impulsion pour ces dispositifs en fonction des besoins du circuit neuromorphique. La réalisation de mesures paramétriques systématiques permet de construire des abaques utiles au dimensionnement du circuit et au développement d'un modèle de memristor en cours à l'IMS.

Nous avons enfin étudié ces memristors dans le cadre de l'apprentissage non supervisé. Pour cela, nous avons vérifié l'aptitude de ces memristors organiques à se conformer à une règle d'apprentissage de type STDP existant dans le vivant. Puis nous avons réalisé un démonstrateur de la fonction *reflexe conditionnel* à deux memristors mimant l'expérience du chien de Pavlov. Pour cela nous avons utilisé deux memristors encapsulés en tant que synapses et émulé les neurones de façon logicielle.

In fine, les contributions les plus significatives de ce travail sont :

- la première réalisation de mémoires organiques basées sur des films denses, minces et robustes de complexes métalliques électro-greffés et la caractérisation intensive de leurs performances. Les optimisations apportées aux différentes étapes (greffage, fabrication de dispositifs, méthodes de caractérisation) permettent d'atteindre une grande reproductibilité des résultats. La possibilité de régler des niveaux intermédiaires de conductivité tant en écriture qu'en effacement et par plusieurs protocoles distingue également ces memristors des travaux antérieurs portant sur les mémoires à base de films minces de complexes organométalliques. Le niveau de variabilité restant est sans doute intrinsèque au mécanisme de commutation / rétention (la variabilité inter-dispositifs n'étant pas supérieure à la variabilité intra-dispositif lors de cycles successifs).

- la mise au point d'une structure de fabrication innovante (structure horizontale) pour ces memristors basée sur l'affinité de l'électro-greffage de la couche active sur les métaux à faible travail de sortie.

- la réalisation d'une des rares études de mémoires organiques utilisant des nanotubes de carbone soit comme électrode supérieure uniquement, soit pour les deux électrodes. A notre connaissance, les travaux en cours de publication sur ce sujet sont parmi les plus complets du domaine.

- la proposition d'un nouveau mécanisme permettant de prendre en compte l'ensemble des données expérimentales et basé sur un changement stable et réversible de la conformation électronique de la liaison entre complexes via des ponts azo.

- la réalisation de travaux préparatoires à la fabrication du circuit qui devraient permettre au projet un avancement rapide au-delà de cette fin de thèse.

- La réalisation d'un ensemble de caractérisations électriques systématiques alimentant la construction d'un modèle de memristor par l'équipe de l'IMS partenaire du projet MOOREA.

- La mise en évidence de la compatibilité des memristors développés avec la règle d'apprentissage STDP inspirée des synapses biologiques. Cette propriété ouvre des portes nombreuses en termes d'architectures qui seront exploitées prochainement. La réalisation d'une fonction simple d'apprentissage de type *réflexe conditionnel* peut être considérée comme une première étape en ce sens. Seules trois démonstrations de cette fonction ont été réalisées avant cette thèse dont une basée sur des memristors émulés par des microcontrôleurs.

II. Perspectives

a) Evolution de la couche active

L'utilisation de molécules organométalliques pour réaliser ces memristors offre une large gamme de possibilités pour changer la composition de la couche active. Il sera intéressant d'étudier l'impact d'un changement de molécule. La première possibilité, très proche de ce que nous faisons actuellement, consisterait à changer le cœur métallique au sein des complexes et d'étudier notamment des tris(bipyridine) de ruthénium ou de cobalt à la place du fer (Figure 1a). Les potentiels redox étant différents, il est probable que ce changement influe sur les propriétés électriques en configuration de dispositif. De même, il est possible de moduler le nombre de fonctions diazonium au sein de la molécule (Figure 1b). Ces fonctions permettant aux molécules de se lier entre elles, la modulation du nombre de fonctions pourrait influencer le comportement du dispositif. Ces changements pourraient aussi apporter des indices supplémentaires sur les mécanismes physiques gouvernant le memristor car la présence de ponts azo plus ou moins nombreux dans les films doit jouer un rôle central.

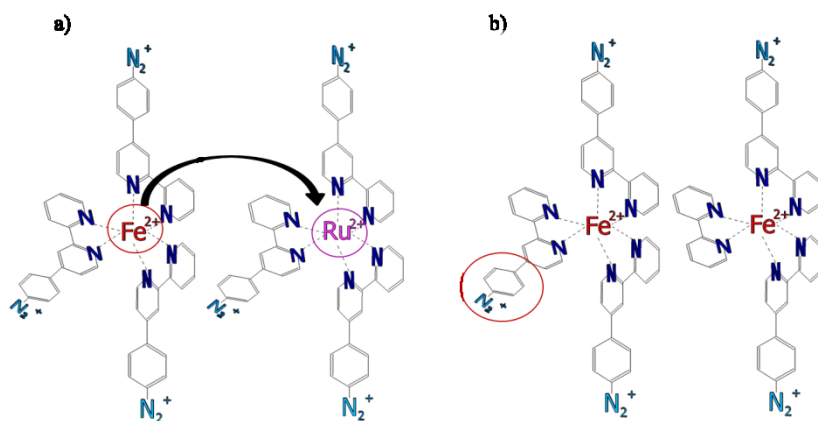


Figure 1 : Evolution des molécules : a) changement du cœur métallique b) changement du nombre de groupements diazonium.

Des changements plus importants sur la molécule sont aussi possibles. Nous pourrions notamment changer le type de ligands autour du cœur métallique ou même utiliser une molécule complètement différente, sans cœur métallique par exemple, mais qui présente également des transferts de charge stables et réversibles donnant lieu à des changements de conductivité. Le nombre de possibilités est très important. La seule contrainte est de disposer de fonctions diazonium sur la molécule afin de permettre un électro-greffage similaire à celui que nous utilisons. Cette grande richesse nous permet d'espérer pouvoir proposer à moyen

terme des memristors avec différentes conditions de commutation en fonction de la molécule utilisée.

Pour le choix de nouvelles molécules mais aussi pour avancer sur la compréhension des mécanismes, des calculs *ab initio* permettant d'estimer la position des niveaux énergétiques des complexes électro-greffés seraient très précieux. Il a par exemple été montré dans le cas de jonctions à molécules uniques que la complexation d'atomes de cuivre avec des ligands de la famille des 2,2'-bipyridine permet d'augmenter leur conductivité. Les calculs *ab initio* permettent dans ce cas d'attribuer cette amélioration à des niveaux électroniques proches du niveau de Fermi et liés à la présence du cuivre.^{vii}

b) Evolution des structures de fabrication des memristors

Il sera intéressant de développer la suite de l'étude sur la réduction de la taille des échantillons. Nous avons déjà évoqué dans le chapitre 4 la réalisation de dispositifs au sein d'un nanotube de carbone sectionné (représenté Figure 2 à gauche). Cette étude, en plus de nous apporter des informations sur le mécanisme, va nous permettre de mieux analyser le comportement de ces memristors quand nous diminuons encore la taille des dispositifs. Un autre type de structure basée sur le croisement de deux nanotubes pourra permettre une étude encore plus poussée sur la réduction de la taille d'un dispositif. Elle est présentée Figure 2 à droite.

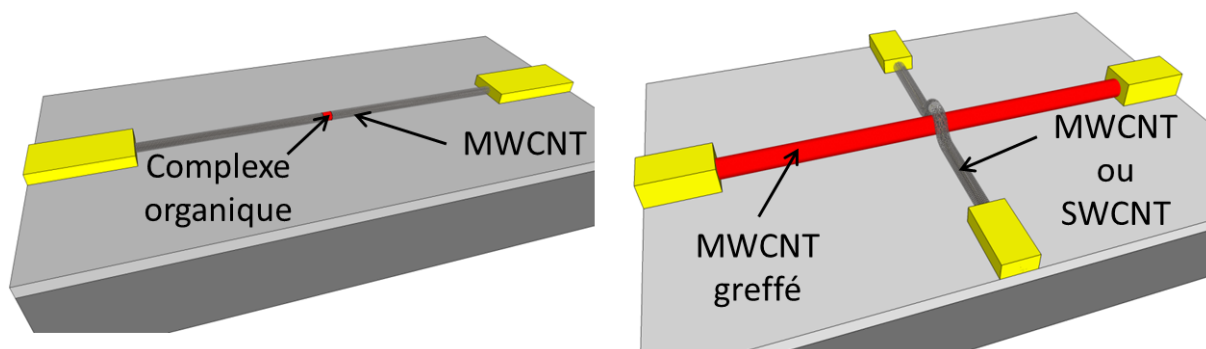


Figure 2 : A gauche est représenté un échantillon fabriqué au sein d'un MWCNT sectionné. A droite est représenté un échantillon fabriqué par le croisement de deux MWCNTs où le MWCNT inférieur est préalablement greffé.

Le fait que le complexe soit greffé sur le nanotube inférieur et non plus dans un trou entre deux nanotubes va permettre un contrôle plus précis sur l'épaisseur du dispositif. Notons que pour fabriquer l'échantillon avec la surface de contact la plus petite pour cette structure, il conviendrait d'utiliser un nanotube métallique double-paroi pour l'électrode inférieure (le greffage limite les propriétés de conduction de la paroi externe d'un nanotube mais affecte peu ou pas les parois internes) et un nanotube métallique simple-paroi pour l'électrode supérieure. Le volume de matériau memristif adressé pourrait alors approcher $2 \times 1,5 \times 3 \text{ nm}^3$ soit une réduction supplémentaire d'un facteur mille par rapport à la structure métal / organique / MWNT. Il est particulièrement intéressant d'explorer le caractère non-volatile d'un stockage d'information dans un tel volume. De plus, dans l'optique où l'évolution de la technique permettrait un contrôle précis du dépôt de nanotubes sur une surface, nous pourrions envisager de fabriquer des nano-crossbars à base de nanotubes croisés.

^{vii} Ponce, J. et al. Effect of Metal Complexation on the Conductance of Single-Molecular Wires Measured at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* (2014). doi:10.1021/ja5012417

Du point de vue de l'augmentation de la quantité de dispositifs par échantillon, le développement du micro-contact printing va permettre la fabrication en une seule étape de crossbars contenant un nombre important de dispositifs (un exemple préliminaire de fabrication d'un crossbar réalisé au laboratoire par cette technique est présenté Figure 3). De plus, cette technique nous offre un contrôle très important sur la surface de jonctions, la distance inter-électrodes et les métaux utilisés pour les électrodes inférieures et supérieures (qui peuvent être différents).

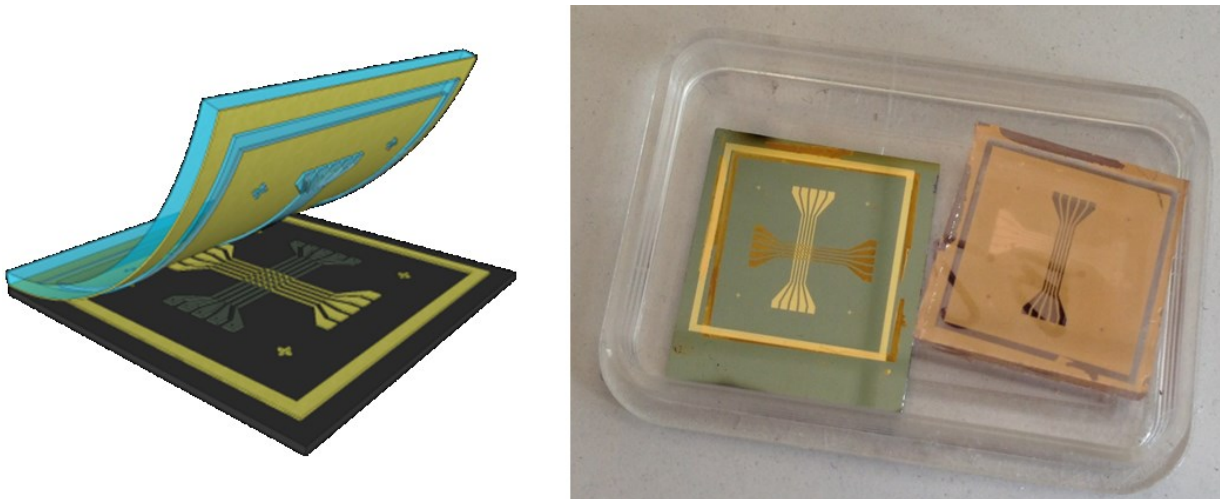


Figure 3 : A gauche : représentation de la fabrication d'un crossbar de 5x5 dispositifs par la méthode du micro-contact printing. A droite est représenté le résultat d'un tel transfert ainsi que le tampon de PDMS utilisé pour le report des électrodes supérieures.

Cette possibilité de fabrication de crossbars pourra nous permettre d'étudier notamment les problèmes de fuites de type « sneak paths » ainsi que l'immunité de l'architecture choisie vis-à-vis de cet enjeu. De plus, nous pourrons, dans un futur assez proche, fabriquer des démonstrateurs avec une quantité de memristors supérieure à ce que nous pouvons réaliser actuellement avec la structure horizontale. Il sera donc possible de tester des apprentissages de fonctions plus complexes. Nous pourrons également envisager de réaliser des apprentissages non supervisés de plus grande envergure.

c) Le démonstrateur développé dans le cadre du projet MOOREA

En se basant sur les caractéristiques issues des données que nous avons présentées dans ce manuscrit, le design du circuit permettant d'apprendre des fonctions logiques à quatre entrées a été réalisé par nos partenaires de l'IEF. Le schéma de ce circuit est présenté Figure 4. La fabrication de ce circuit est actuellement en cours et la réalisation des premiers tests d'apprentissage devrait avoir lieu à court terme. A l'heure actuelle, cette version à quatre entrées logiques (10 memristors par fonction) permettrait d'apprendre 1882 fonctions linéairement séparables. L'ajout de seulement quatre memristors supplémentaires (avec un nombre plus important de niveaux intermédiaires) permettrait d'en apprendre plus de 15 millions (fonctions linéairement séparables à six entrées). De plus, il est aussi possible d'implémenter des fonctions non-linéairement séparables en cascader plusieurs circuits

Perspectives

crossbar et en utilisant une technique d'apprentissage de type "apprentissage couche par couche" qui a été développée par D. Chabi à l'IEF.^{viii}

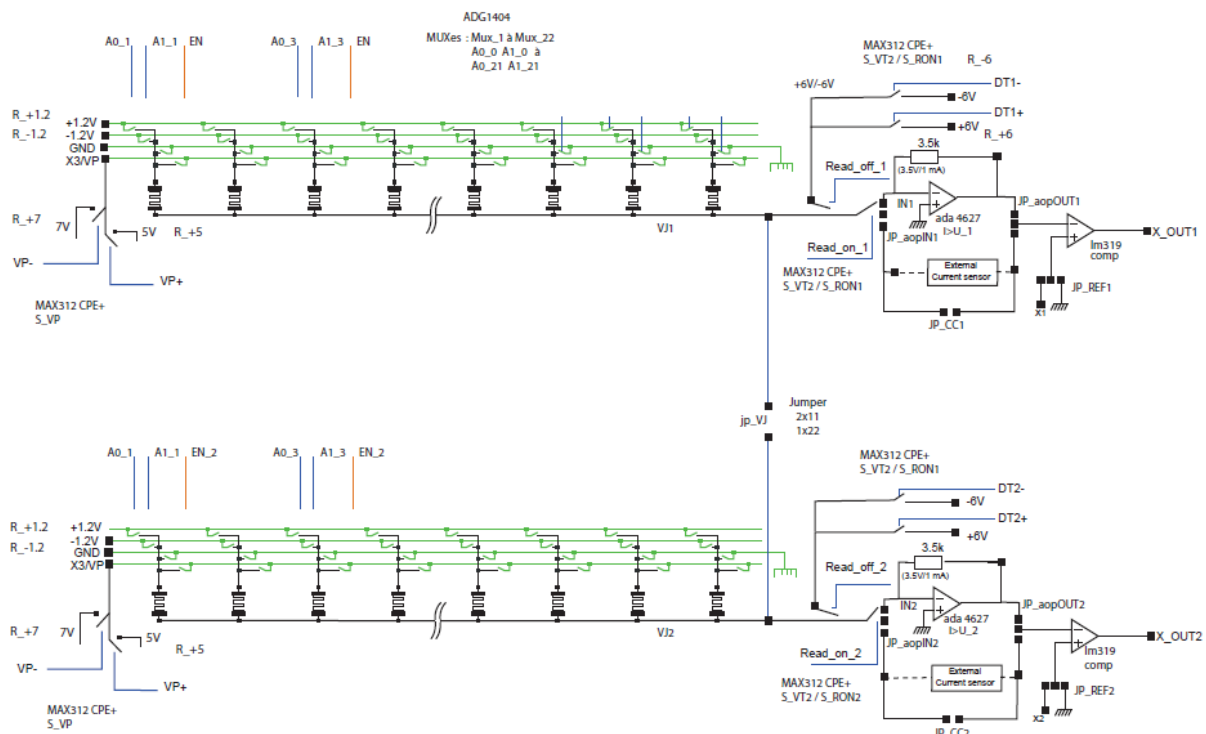


Figure 4 : Schéma du circuit développé à l'IEF pour le projet MOOREA.

Enfin, toujours dans l'optique de la fabrication d'un circuit neuromorphique, le groupe Nano Architecture de l'IEF a proposé une nouvelle architecture pour laquelle des memristors sont également utilisés au niveau des neurones (et non-plus seulement au niveau des synapses). Cette architecture permettrait de fortement miniaturiser la partie neurones du circuit en utilisant pour chaque neurone, 4 transistors et 2 memristors à la place de 40 transistors actuellement. Elle requiert des memristors dont les tensions de commutation sont plus grandes que celles des memristors utilisés pour les synapses afin que les étapes de changement de conductivité des memristors utilisés dans les synapses n'influent pas sur la conductivité des memristors utilisés dans les neurones. Nous espérons que l'utilisation de différentes molécules pour la couche active du memristor nous permettra d'obtenir ces deux types de memristors.

^{viii} Chabi, D. Architectures de circuits nanoélectroniques neuro-inspirée. Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud (2012). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00679300>>

Conférences et publications

Publications :

- **“Electro-Grafted Organic Memristors: Properties and Prospects for Artificial Neural Networks Based on STDP”** T. Cabaret, L. Fillaud, B. Joussetme, J. O. Klein, V. Derycke, *14th IEEE Conf. Nanotechnol. IEEE-NANO, accepted (August 2014)*
- **“Organic nano-memristors based on electrografted redox complexes and carbon nanotube top-electrodes”**, Théo Cabaret, Laure Fillaud, Olivier Segut, Karim Gacem, Stéphane Campidelli, Serge Palacin, Jacques-Olivier Klein, Bruno Joussetme, Vincent Derycke, *Submitted*

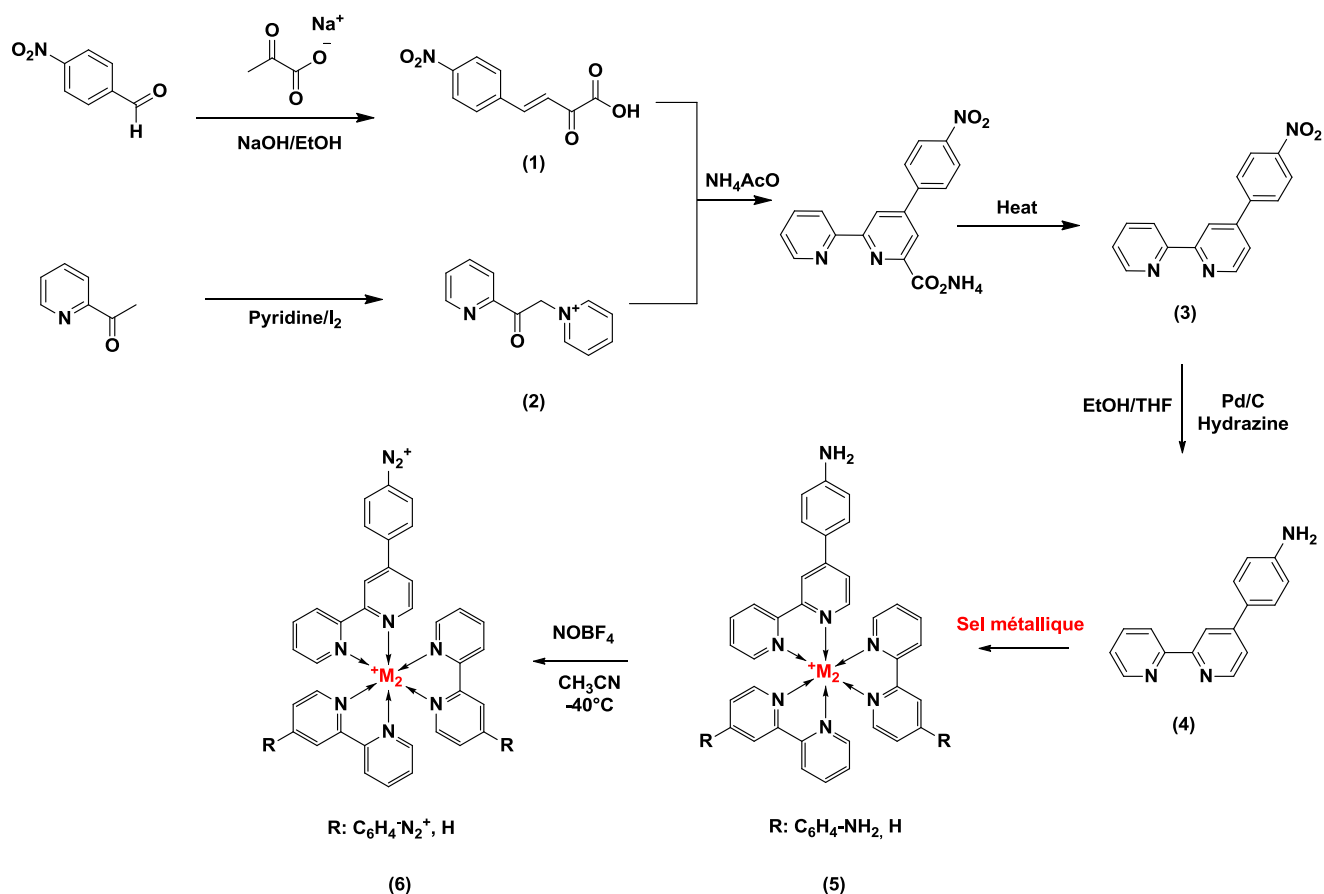
Conférences internationales :

- **Oral ; “Electro-Grafted Organic Memristors: Properties and Prospects for Artificial Neural Networks Based on STDP”** T. Cabaret, L. Fillaud, B. Joussetme, J. O. Klein, V. Derycke, *IEEE Nano, Aout 2014, Toronto*
- **Oral (young scientist award) ; “Electro-grafted organic memristors: scaling study using carbon nanotube electrodes and prospects for artificial neural networks”** T. Cabaret, L. Fillaud, O. Segut, K. Gacem, J-O. Klein, B. Joussetme, V. Derycke , *E-MRS, Mai 2014, Lille*
- **Oral ; “Nano-memristors based on electro-grafted organic thin films as switching medium and carbon nanotubes as top-electrodes”** T. Cabaret, L. Fillaud, O. Segut, K. Gacem, J-O. Klein, B. Joussetme, V. Derycke , *International Nano Saclay Nanoelectronics Workshop, Décembre 2013, Paris*
- **Poster ; “Organic nano-memristors with carbon nanotube electrodes”**, T. Cabaret, K. Gacem, O. Segut, L. Fillaud, B. Joussetme, J.O. Klein, V. Derycke, *International workshop Memco, Novembre 2012, Fréjus*
- **Oral ; “Organic memristor for learning circuit”**, T. Cabaret, O. Segut, B. Joussetme, J.O. Klein, V. Derycke, *ICN+T, Juillet 2012, Paris*

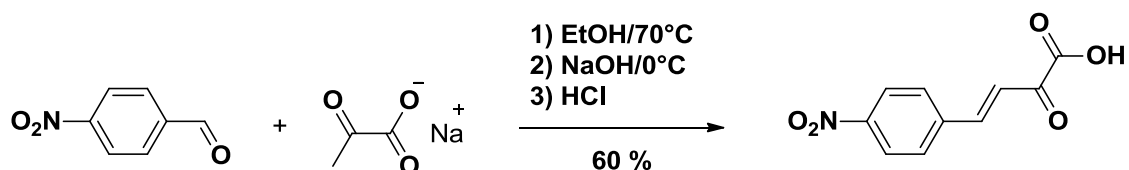
Conférences nationales et séminaires :

- **Oral ; “Nano-memristors organique contactés par un nanotube de carbone”** T. Cabaret, K. Gacem, O. Segut, L. Fillaud, B. Joussetme, J.O. Klein, V. Derycke, *Journée DCP de Grenoble - du côté Nano -, Aout 2013, Autrans*
- **Poster ; “Learning circuits based on organic nano memristors”**, T. Cabaret, O. Segut, B. Joussetme, J.O. Klein, V. Derycke, *International Summer School Nano IdF, Juin 2012, Tremblay en France*
- **Séminaire ; “Organic nano-memristor for neuromorphic circuit”**, *PICM/Ecole Polytechnique, 18 juin 2014, Palaiseau*

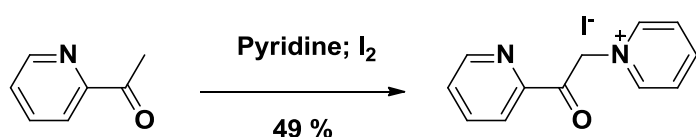
Annexe

Annexe 1 : Protocole de synthèse des composés organométallique

Synthesis of ((3E)-4-(4-nitrophenyl)-2-oxobut-3-enoic acid) (1):

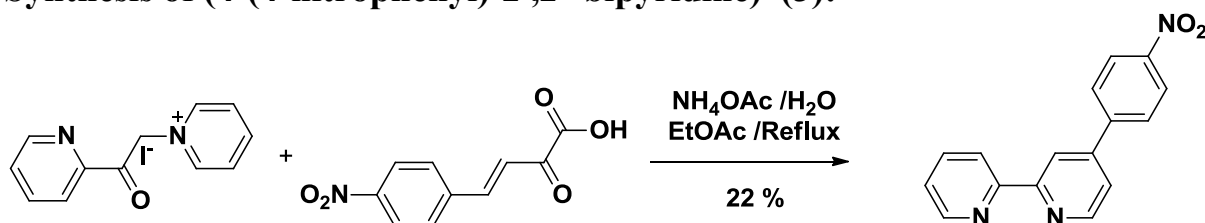


4-nitrobenzaldehyde (54 mmol, 8.26 g) was added to ethanol (100 mL) and the mixture was heated at 70 °C until all dissolved. Sodium pyruvate (55 mmol, 6.10 g) dissolved in distilled water was added and the mixture was cooled on ice. Sodium hydroxide (25 mmol, 50 mL) was added dropwise, and the mixture was left on ice for additional 2.5 hours. The mixture was neutralized with HCl (2M) and filtered. The remaining solid was washed with water and dried. Yield 60 % (7.3 g). δ ^1H NMR (300 MHz; DMSO- d_6 , δ): 8.24 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.52 (d, J = 16.4 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 16.4 Hz, 1H).

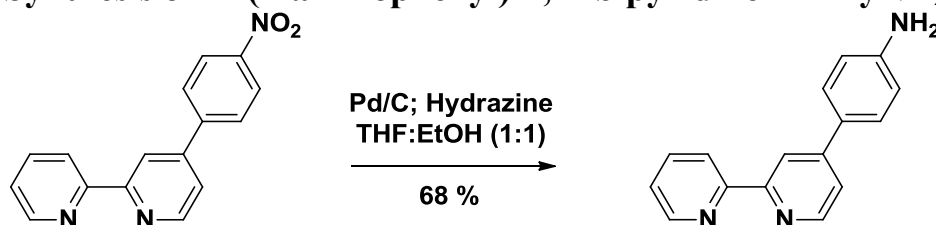
Synthesis of Pyridacil pyridium Iodine (2):

2-Acetylpyridine (40 mmol, 6.05 g) was added dropwise to a stirred solution of Iodine (50 mmol, 12.69 g) in dry pyridine (60 mL). The mixture was heated under reflux for 1 hour, and then allowed to cool slowly to room temperature. The reaction flask was then cooled further in ice, to give a hick black precipitate, which was collected by filtration and washed with ether:ethanol (9:1, 50 mL). The black solid was dissolved in boiling methanol to which a little charcoal was added. After refluxing for 5 minutes, the black mixture was filtered through a celite pad to give a brown-yellow solution. On cooling, green-yellow crystals precipitate which were collected by filtration and dried under vacuum. Yield 49 %, (8.01 g).

δ ¹H NMR (300 MHz; DMSO-d₆, δ): 9.02 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 8.87 (d, J = 4.3 Hz, 1H), 8.74 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 8.28 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 8.14 (td, J = 7.7 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.08 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.84 (ddd, J = 7.4 Hz, 4.8 Hz, 1.3 Hz, 1H), 6.51 (s, 2H).

Synthesis of (4-(4-nitrophenyl)-2,2'-bipyridine) (3):

((3E)-4-(4-nitrophenyl)-2-oxobut-3-enoic acid) (13.5 mmol, 4.4 g) and ammonium acetate (10.8 mmol, 8.3 g) were added to distilled water (90 mL) and the suspension was heated at reflux for 5 hours. The formed solid was filtered and washed with distilled water and diethylether to give the ammonium salt of 4-(4-nitrophenyl)-6-carboxylate-2,2'-bipyridine). The 4-(4-nitrophenyl)-6-carboxylate-2,2'-bipyridine) (9 mmol, 3.2 g) was heated under vacuum with heat gun until evolution CO₂ ceased. After that, ethyl acetate was added to the mixture and refluxed 15 minutes. After filtration, the solvent was removed and the yellow solid obtained was filtered on a plug of alumina to give (4-(4-nitrophenyl)-2,2'-bipyridine) as a slightly yellow solid. Yield: 22%, (1 g).

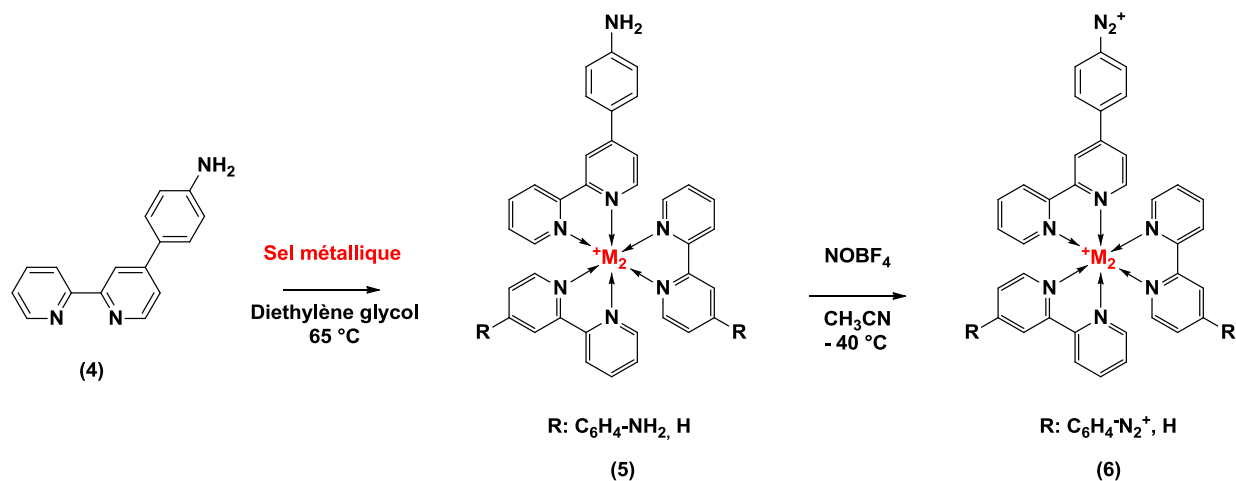
Synthesis of 4'-(4-aminophenyl)-2,2'-bipyridine - BiPyNH₂ - (4):

(4-(4-nitrophenyl)-2,2'-bipyridine) (3.6 mmol, 1 g), Pd/C (0.375 g) and hydrazine (3.2 mL) were mixed into a solution of ethanol/tetrahydrofuran (1:1; 15 mL). The solution was stirred 15 minutes at room temperature and then heated 1 hour at reflux. The mixture was cooled to room temperature then filtered on a celite pad; celite was washed with distilled water and diethyl ether. Yield: 67 %, (0.610 g). δ ¹H NMR (400 MHz; CD₃CN, δ): 8.67 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 8.61 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 8.60 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 8.44 (d, J = 8.05 Hz, 1H), 7.89 (td, J =

Annexe 1 : Protocole de synthèse des composés organométallique

7.5 Hz, 2.0 Hz, 1H), 7.62 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.57 (dd, $J = 5.3$ Hz, 2.0 Hz, 1H), 7.39 (ddd, $J = 7.5$ Hz, 4.9 Hz, 0.8 Hz, 1H), 6.77 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 4.49 (s, 2H).

General procedure to obtain organo-metallic salts:



A solution of metallic salt (0.33 eq.) and **BipyNH₂** (1eq) in ethylene glycol or acetonitrile (4 mL) was stirred for 5 min. Afterward, 100 mL of water saturated KPF₆ were added. The precipitate obtained was filtrated and washed several times with diethyl ether to give organometallic compound. The compound (5) presents two isomers fac and mer in equal proportions.²

Under argon, nitrosium tetrafluoroborate salt (1.2 eq. , 2 eq. or 3eq.) was added directly to a degassed solution at -40 °C of (5) (1 mmol) dissolved in dry acetonitrile (5 mL). After 5 min of stirring at this temperature, diethyl ether was added until a precipitate came out. The precipitate was filtrated, washed several times with diethyl ether to give (6) (quantitative yield).

[Fe(Bipy-ph-NH₂)₃][PF₆]₂ (5a)

A solution of iron(II) tetrafluoroborate hexahydrate (91 mg, 0.33 eq.) and **BipyNH₂** (200 mg, 0.81 mmol) in ethylene glycol (4 mL) was heated at 65 °C for 5 min. Afterward, 100 mL of water saturated KPF₆ were added. The precipitate obtained was filtrated and washed several times with diethyl ether to give **FeNH₂3** as a purple solid (270 mg; 92% yield). δ ¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆): 9.12 (1H, d, $J=7.9$ Hz), 9.01 (1H, s), 8.23 (1H, t, $J=7.2$ Hz), 7.83 (2H, d, $J=8.0$ Hz), 7.76 (1H, m), 7.60-7.45 (2H, m), 7.28 (0.5H, d, $J=6.1$ Hz), 7.17 (0.5H, d, $J=6.1$ Hz), 6.69 (2H, d, $J=8.0$ Hz), 5.87 (2H, s). δ ¹³C NMR (50.32 MHz; DMSO-d₆): 159.3, 158.6, 151.7, 149.0, 138.2, 130.6, 128.8, 128.3 (2C), 127.3, 124.0, 122.1, 120.5, 118.8, 113.8 (2C). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3367, 3098, 1594, 1524, 1470, 1437, 1411, 1330, 1261, 1189, 1054, 826, 787. λ_{\max} (ACN)/nm: 545, 508 (sh), 369. m/z (ESI): 398.8 (M - 2PF₆⁻).

[Fe(Bipy-ph-N₂⁺)₃][PF₆ or BF₄]₅ (FeN₂⁺) (6a).

Under argon, nitrosium tetrafluoroborate salt (13 mg, 1.2 eq.) was added directly to a degassed solution at -40 °C of **FeNH₂** (100 mg, 0.1 mmol) dissolved in dry acetonitrile (5 mL). After 5 min of stirring at this temperature, diethyl ether was added until a precipitate came out. The precipitate was filtrated, washed several times with diethyl ether to give a blue

powder FeN_2^+ (125 mg, quantitative yield). δ ^1H NMR (400 MHz; CD_3CN): 8.88 (1H, d, $J=4.2\text{Hz}$), 8.75 (1H, dd, $J=7.5\text{Hz}$, $J=4.5\text{Hz}$), 8.67 (2H, d, $J=8.7\text{Hz}$), 8.34 (2H, d, $J=8.7\text{Hz}$), 8.21 (1H, t, $J=7.5\text{Hz}$), 7.80-7.40 (4H, m). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3107, 2280 ($\text{N}\equiv\text{N}$), 1583, 1540, 1468, 1438, 1402, 1333, 1285, 1233, 1022, 826, 785, 750.

[Co(Bipy-ph-NH₂)₃][PF₆]₂ (5b)

A solution of cobalt(II) chloride hexahydrate (16.9 mg, 0.33 eq.) and **BipyNH₂** (100 mg, 0.40 mmol) in acetonitrile (4 mL) was stirred for 5 min. Afterward, 100 mL of water saturated KPF_6 were added. The precipitate obtained was filtrated and washed several times with diethyl ether to give **CoNH₂₃** as a orange solid (130 mg; 81 % yield).

Annexe 2 : Protocole pour le dépôt de complexes de Fer

1. Dans une fiole jaugée de 50mL (≈ 15 greffages) :
 - 1.937g de Sel de Fond (tetrabutylammonium hexafluorophosphate)
 - 1 à 2mg de complexes (selon la concentration voulue)

2. A l'intérieur de la boîte à gants (atmosphère d'argon) :
 - compléter la fiole jusqu'à 50mL
 - remplir l'électrode de référence (voir ci-dessous pour la composition de l'électrolyte) et y ajouter le fil d'argent
 - connecter les micros-manipulateurs à l'électrode de travail (électrode rouge) et la cellule à la contre électrode (électrode noire)
 - placer les micros-manipulateurs sur les électrodes de l'échantillon à greffer
 - ajouter l'électrolyte
 - mettre la référence dans l'électrolyte
 - réaliser l'électro-greffage
 - vider l'électrolyte
 - déplacer les micros-manipulateurs vers d'autres électrodes
 - ajouter l'électrolyte
 - ...
 - une fois toutes les électrodes greffées, rincer l'échantillon avec de l'acétone

3. Rincer les échantillons avec plusieurs cycles eau – éthanol – acétone une fois sortis de la boîte à gants

Composition de l'électrolyte dans lequel baigne l'électrode de référence.

Dans une fiole jaugée de 25mL :

- $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol de sel de Fond (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) (≈ 0.968575 g)
- $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol de nitrate d'argent ($\approx 0,424$ g)

compléter la fiole au 25mL par de l'acetonitrile dans la boîte à gants.

Annexe 3 : protocole de photolithographie

1. Deposit

Resist: S1813 from Shipley

Dispense 2mL for 3 inches wafer at constant rate in the center of the wafer, and do not empty the container to avoid bubbles.

a- spin 5" @ 1000 rpm (rise time 5") to spread the resist over the wafer - or rise time 9" and skip the first step

b- spin 30" @ 5000 rpm for a uniform coat (rise time ~0")

c- Finish with a 1" @ 7000 rpm (rise time ~0") to evacuate edges

2. Soft Bake (solvent evaporation)

Hot plate 1'; temperature: 110°C (set hot-plate to 115°C). Wafer must be cooled down before exposure

3. Exposure

~200 mJ/cm²/μm (MJB3)

4. Development

Developer: MF319

First determination of timing: Observe apparition of patterns: first pattern turns white (when hardened in dichlo) in the center of the wafer, then turns **dark red** (much of the resist is dissolved), and once the last pattern has turned red add 1'. Development at ambient temperature. Developer must be changed each time (contamination changes parameters)

Rinse: De-Ionized water to stop development, ~20" under water tap

5. Dry Nitrogen

6. Lift-Off Acetone

Annexe 4: protocole de lithographie électronique

For double layer resist (MAA /PMMA), start the protocol from the step 1a. For single PMMA (polyméthacrylate de méthyle) layer resist, start the protocol from the step 1b.

1a. Deposit

Resist: MAA EL10 (MMA(8.5)MAA copolymer (copolymer of methyl methacrylate and methacrylic acid)

Dispense first MAA in order to recover the sample. Dispense at constant rate in the center of the wafer, and do not empty the container to avoid bubbles.

a- spin 5'' @ 800 rpm (rise time 2'') to spread the resist over the wafer

b- spin 80'' @ 5000 rpm for a uniform coat (rise time ~5'')

2a. Soft Bake (solvent evaporation)

Hot plate 1'; temperature: 170°C

1b. Deposit

Resist: PMMA A3

Dispense then PMMA on top of the MAA layer in order to recover the sample. Dispense at constant rate in the center of the wafer, and do not empty the container to avoid bubbles.

a- spin 5'' @ 800 rpm (rise time 2'') to spread the resist over the wafer

b- spin 80'' @ 5000 rpm for a uniform coat (rise time ~5'')

2b. Soft Bake (solvent evaporation)

Hot plate 2'; temperature: 170°C ; wafer must be cooled down before exposure

3. Exposure

Pixel size and current according to the condition. Sensitivity: 255.

4. Development

Developer: 1:3 Methyl isobutyl ketone (MIBK): isopropanol (IPA)

45'' in the developer with constant agitation of the sample. Development at ambient temperature. Developer must be changed regularly.

Rinse: IPA to stop development, ~45''

5. Dry Nitrogen

6. Lift-Off Acetone

Annexe 5 : Illustration des difficultés pour l'automatisation de l'extraction de la tension d'effacement

Pour extraire la tension d'écriture, nous avons développé un programme qui extrait la première valeur de tension pour laquelle une valeur seuil définie par l'utilisateur est dépassée dans la dérivée numérique de chacun des cycles de mesure. Cependant, deux principaux problèmes nous empêchent d'automatiser l'extraction de la tension d'effacement de la même manière. Le premier vient des mesures où la chute de courant pendant l'effacement est très faible (Figure 1a). Cela implique de diminuer fortement le seuil de détection de cette tension et rend donc cette extraction très sensible au bruit. Or, comme nous pouvons le voir dans la Figure 1b, des variations aléatoires de la conductance peuvent avoir lieu à tout moment dans le cycle de mesure (pendant l'écriture et juste avant l'effacement). La combinaison de ces deux problèmes limite très fortement l'efficacité du programme d'extraction de la tension d'effacement.

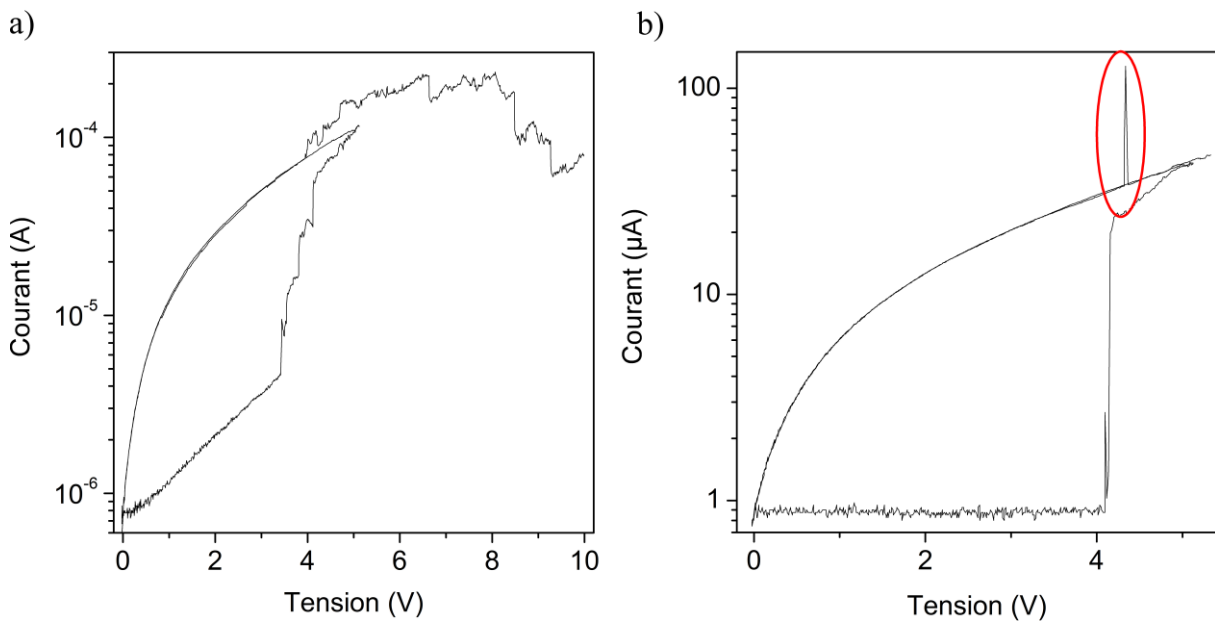


Figure 1 : a) Cycle de mesure 0 V -> 5 V -> 0 V -> 10 V où la chute de courant lors de l'écriture est faible. b) Extrait d'un cycle de mesure 0 V -> 5 V -> 0 V -> 10 V où nous remarquons la présence de bruit lors de la phase de lecture avant l'effacement.

Annexe 6 : Courbes complémentaires pour l'évaluation des caractéristiques des impulsions d'écritures et d'effacement

