



HAL
open science

Caractérisation des ions d'oxygène dans les mémoires résistives soumises à polarisation électrique par techniques de TEM avancées

Édouard Villepreux

► **To cite this version:**

Édouard Villepreux. Caractérisation des ions d'oxygène dans les mémoires résistives soumises à polarisation électrique par techniques de TEM avancées. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALT073 . tel-03212556

HAL Id: tel-03212556

<https://theses.hal.science/tel-03212556v1>

Submitted on 29 Apr 2021

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano-Électronique et Nano-Technologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Édouard VILLEPREUX

Thèse dirigée par **Mireille MOUIS**

Thèse encadrée par **David COOPER** et **Carmen JIMENEZ**

préparée grâce au financement du **LabEx MINOS** au sein de la Plateforme de Nano-Characterisation (**PFNC-MINATEC**) dans l'unité de recherche Service de Caractérisation des Matériaux et des Composants du **CEA-LETI** ainsi qu'au **LMGP** et **IMEP-LaHC** dans l'École Doctorale : **EEATS**

Caractérisation des ions d'oxygène dans les mémoires résistives soumises à polarisation électrique par techniques de TEM avancées

Thèse soutenue publiquement le **Mardi 08 Décembre 2020**, devant le jury composé de :

Madame, Muriel VERON

Professeure, Grenoble INP, Présidente

Monsieur, Nicolas DOBIGEON

Professeur, IRIT/INP-ENSEEIH, Université de Toulouse, Rapporteur

Monsieur, Gilles PATRIARCHE

Professeur, CNRS C2N, Université Paris-Saclay, Rapporteur

Madame, Marie-Paule BESLAND

Directrice de Recherches, CNRS IMN, Université de Nantes, Membre

Madame, Mireille MOUIS

Directrice de Recherches, CNRS IMEP-LaHC, Directrice et Invitée



Caractérisation des ions d'oxygène dans les mémoires résistives soumises à polari- sations électriques par techniques de TEM avancées

Présentée par :
Édouard VILLEPREUX

dirigée par : **Mireille MOUIS** (IMEP-LaHC)

et co-encadrée par : **David COOPER** (CEA-LETI) et **Carmen JIMENEZ** (LMGP)

Thèse préparée grâce au financement du Laboratoire d'Excellence MINOS au sein de
la Plateforme de Nano-Characterisation (PFNC-MINATEC) dans l'unité de recherche
« Service de Caractérisation des Matériaux et des Composants » du CEA-LETI

École Doctorale : EEATS (Électronique, Électrotechnique, Automatique et
Traitements du Signal)

LabEx
MINOS



Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mon équipe d'encadrement composée de ma directrice de thèse, Mireille Mouis, et de mes encadrants, David Cooper, et Carmen Jimenez. Je remercie également le CEA, l'IMEP-LaHC et le LMGP pour m'avoir accueilli, ainsi que le LabEx MINOS pour avoir financé les travaux de thèse que j'ai menés.

Merci à Nicolas Dobigeon et Gilles Patriarche d'avoir accepté le rôle de rapporteur de mes travaux de thèse, j'en suis très honoré et reconnaissant. Merci également à Muriel Veron, Marie-Paule Besland et Mireille Mouis d'avoir participé en évaluant mes travaux de thèse en tant que membre du jury. Je remercie les 5 membres du jury pour ces discussions très passionnées et passionnantes, que nous avons eu, ainsi que pour leurs précieuses remarques et leurs conseils avisés.

Un grand merci également à celles et ceux avec qui j'ai pu collaborer dans le cadre de mes travaux de thèse, à savoir Klaasjan Maas et Monicá Burriel concernant les recherches sur le La_2NiO_4 . Aussi, Audrey Jannaud et Guillaume Audoit m'ont beaucoup aidé et soutenu, notamment, sur les préparations FIB d'échantillons TEM, parfois très délicates. Je veux aussi remercier Philippe Blaise pour son soutien et le partage de ses connaissances.

Merci à mes amis et collègues doctorants, parmi lesquels je veux citer Loïc Henry, Martin Jacob, Younes Boussadi, Amandine Arnould, Tristan Dewolf, Lynda Amichi et Mathias Alemany avec qui j'ai échangé de nombreuses conversations passionnantes et de nombreux moments agréables.

Je voudrais également remercier Jumana Boussey, Jean-Luc Rouvière et Eirini Serigiannidou pour m'avoir soutenu tout au long de cette thèse, notamment en suivant l'évolution de mes travaux. Merci également à Marielle Clot pour m'avoir beaucoup aidé lors de mon début de thèse.

Un grands merci aux professeurs et chercheurs m'ayant soutenu depuis plus longtemps, et ayant cru en moi il y a quelques années comme Mehdi Amara, Rose-

Marie Galera et Christine Opagiste, qui m'ont apporté un soutien sans faille, et beaucoup d'énergie positive pendant mon stage de Master1, au sein de l'institut Néel. Un immense merci également à Karine Plumat pour m'avoir fait découvrir les sciences physique lorsque j'avais 12ans au collège Jeu-de-Mail de Montpellier. J'adresse un tout aussi grand et sincère remerciement à Valérie Gaillard pour m'avoir soutenu et remis dans le droit chemin, après mon redoublement au sein de ce même collège.

Je veux finalement remercier mes proches, qui m'ont beaucoup soutenu pendant les moments difficile traversés, remonté le moral lorsque c'était nécessaire. Je veux bien entendu remercier ma maman (Hélène Castel), mon papa (Éric Villepreux), mes sœurs (Alizée et Eunice Villepreux) et ma compagne (Lê Dam). Un immense merci aussi à mes amis, parmi lesquels Marc Marangoni, Adrien Sassolas, Fabien Gauthier, Marco Gonçalves, Julie Abdelkader, Mehdi Outini, Alexandre Bordet, Tiffany Laurent, Samia Belahcen, Corto Santantonio, Hugo Torres, Jean-Mathieu Desveaux, Till Veron, Anastasia Granddidier, Antoine Gracy et Tarik Chebli (et d'autres que j'ai déjà cités plus haut), qui ont chacun joué un rôle majeur auprès de moi.

Et finalement un grand merci à celles et ceux qui m'ont soutenu et aidé d'une façon ou d'une autre, et qui ne sont pas cités ici, mais sans qui cette aventure aurait été bien plus difficile, voire impossible.

Glossaire

Sigles et acronymes affiliés à la Microscopie Electronique en Transmission :

	Signification langue originale	Traduction en français
ADF	Angular Dark Field	Champ Sombre Annulaire
ASTAR	Name of the PED method commercialized by NanoMEGAS	Nom de la technique de PED commercialisée par NanoMEGAS
BF	Bright Field	Champ Clair
DF	Dark Field	Champ Sombre
EFTEM	Energy-Filtered TEM	TEM Filtré en Énergie
FEG	Field Emission Gun	Canon à émission de champ
GIF	Gatan Image Filter	Filtre d'image Gatan
HAADF	High Angle Angular Dark Field	Champ Sombre
HRTEM	High Resolution TEM	TEM Haute Résolution
PED	Processing Electron Diffraction	Diffraction Électronique en Précession
STEM	Scanning TEM	TEM en balayage
TEM	Transmission Electron Microscope	Microscope Électronique en Transmission (M.E.T)

Sigles et acronymes affiliées aux analyses chimiques de perte d'énergie électronique :

	Signification langue originale	Traduction en français
CL	Core Loss	Perte de Cœurs
DM	Digital_Micrograph	Digital_Micrograph
EELS	Electron Energy-Loss Spectroscopy	Spectroscopie de Perte d'Énergie Électronique
ELNES	Energy-Loss Near-Edge Structure	Structure Fines des Seuils de Perte d'Énergie
FEG	Field-Emission Gun	Canon à Émission de Champ
GIF	Gatan Imaging Filter	Filtre d'Imagerie Gatan
GMS3	Gatan Micrograph v.3	Gatan Micrograph v.3
HL	High Loss	Perte Haute
LL	Low Loss	Perte Faible
SI	Spectrum Imaging	Imagerie Spectrale

Sigles et acronymes affiliés au domaine des mémoires

	Signification langue originale	Traduction en français
CBRAM	Conductive Bidge RAM	RAM à Pont Conducteur
DRAM	Dynamic RAM	RAM Dynamique
ECM	Electro-Chemical Metallization RAM	RAM à métallisation électrochimique
FeRAM	Ferroelectric RAM	RAM Ferroélectrique
Forming	Electrical initialization of the memory	Initialisation électrique de la mémoire
HRS	High Resistive State	État de Haute Résistance
LRS	Low Resistive State	État de Basse Résistance
MFTJ	MultiFerroic Tunnel Junction	Jonction Tunnel Multi-ferroélectrique
MRAM	Magnetic RAM	RAM Magnétique
NVM	Non-Volatile Memory	Mémoire Non-Volatile
OxRRAM	Oxyde Resistive RAM	RAM Résistive à base d'oxyde
PCRAM	Phase Change RAM	RAM à Changement de Phase
RAM	Random Access Memory	Mémoire à accès aléatoire (ou mémoire vive)
RESET	Switching of the memory to the High Resistive State	Commutation de la Mémoire vers l'État de Haute Résistance
ReRAM	Resistive RAM	RAM Résistive
SET	Switching of the memory to the Low Resistive State	Commutation de la mémoire vers l'État de Basse Résistance
SONOS	Silicon–Oxide–Nitride–Oxide–Silicon	Silicium-Oxyde-Nitruire-Oxyde-Silicium
STT-RAM	Spin Torque Transfer RAM	RAM à Transfert de Spin
TCM	Thermo-chemical Memory	Mémoire Thermochimique
VCM	Valence Change Memory	Mémoire à Changement de Valence

Sigles et acronymes affiliés au domaine des algorithmes de démélange de spectres

	Signification langue originale	Traduction en français
BLU	Bayesian Linear Unmixing	Démélange Linéaire Bayésien
GMM	Gaussian Mixture Modeling	Modèle de mélange Gaussien
ICA	Independant Component Analysis	Analyse en Composante Indépendante
MVSA	Minimum Volume Simplex Analysis	Analyse par Volume Minimum de Simplex
N-FINDR	Algorithm designed to find N-spectral Components	Algorithme conçu pour extraire N composantes spectrales
NMF	Non-negative Matrix Factorisation	Factorisation par Matrices Non-négatives
PCA	Principal Component Analysis	Analyse en Composantes Principales
RVCA	Random VCA	VCA Aléatoire
SISAL	Simplex Identification via Split Augmented Lagrangian	Identification de Simplexe par Lagrangien Augmenté Séparé
SVD	Singular Value Decomposition	Décomposition en Valeurs Singulières
VCA	Vertex Component Analysis	Analyse en Composantes par Sommets

Autres sigles et acronymes utilisés :

	Signification langue originale	Traduction en français
AFM	Atomic Force Microscopy	Microscope à Force Atomique
ALD	Atomic Layer Deposition	Dépôts Par Couche Atomique
CCD	Charge-Coupled Device	Dispositif à Transfert de Charge
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor	Semiconducteur Oxido-Métallique Complémentaire
CVD	Chemical Vapor Deposition	Dépôts Chimique en phase Vapeur
EDXS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Spectroscopie de rayons-X à dispersion d'énergie
FET	Field-Effect Transistor	Transistor à Effet de Champ
FIB	Focused Ion Beam	Sonde Ionique Focalisée
FinFET	Fin FET	FET à ailettes
MOCVD	Metalorganic CVD	CVD Métallo-organique
MOSFET	Metal Oxide Semiconducteur FET	FET à Semi-conducteur d'Oxyde Métallique
PEALD	Plasma Enhanced ALD	ALD Assisté par Plasma
PiMOCVD	Pulsed Injection MOCVD	MOCVD à Injection Pulsée
SEM	Scanning Electron Microscope	Microscopie Électronique à Balayage
SIMS	Secondary-Ions Mass Spectrometry	Spectrométrie de masse des ions secondaires
STM	Scanning Tunneling Microscopy	Microscope à Effet Tunnel

Table des matières

Remerciements	II
Glossaire	IV
Sigles et acronymes affiliés à la Microscopie Electronique en Transmission :.....	IV
Sigles et acronymes affiliés aux analyses chimiques de perte d'énergie électronique :.....	IV
Sigles et acronymes affiliés au domaine des mémoires.....	V
Sigles et acronymes affiliés au domaine des algorithmes de démixage de spectres.....	V
Autres sigles et acronymes utilisés :	VI
Table des matières	VII
Introduction générale.....	XII
I. Mémoires résistives à base d'oxyde et méthodes d'observation <i>operando</i>	1
I.A. Le contexte global et les besoins de capacités de stockage	1
I.B. Les technologies mémoires	5
I.B.1. Les mémoires embarquées actuelles	5
I.B.2. Les mémoires émergentes.....	8
I.C. Mémoires résistives à base d'oxyde (OxRRAM).....	8
I.C.1. Intérêts pour les OxRRAM	9
I.C.2. Mémoires volatiles pour applications neuromorphiques	12
I.C.3. Pistes étudiées pour la compréhension du rôle des ions d'oxygène dans la commutation électrique des OxRRAM	13
I.C.3.a. Caractérisations physico-chimiques.....	13
I.C.3.b. Observations STEM-EELS de commutations réalisées <i>ex-situ</i>	19
I.C.3.c. Observation de commutations électrique en TEM <i>operando</i>	22
I.C.4. Traitements de données hyperspectrales STEM-EELS par algorithme de démixage	27
I.C.4.a. Critères de comparaisons des algorithmes de démixage et de leur performance.....	29
I.C.4.b. Applications de ces algorithmes de démixage aux spectres de perte d'énergie électronique (EELS)	31
I.D. Orientation du travail de thèse.....	32
II. Techniques de caractérisation conventionnelles adaptées aux mémoires résistives	34
II.A. Microscopie Électronique en Transmission.....	34
II.A.1. Introduction	34

II.A.2. Principe	35
II.A.3. Les modes d'observation possibles	37
II.A.3.a. Mode TEM : imagerie conventionnelle	37
II.A.3.a.i. Mode image.....	38
II.A.3.a.ii. Mode diffraction par sélection d'aire.....	40
II.A.3.a.iii. Champ clair et champ sombre.....	40
II.A.3.b. Mode STEM.....	41
II.A.3.b.i. Champ clair et champ sombre.....	43
II.A.4. Instruments et conditions d'analyses utilisées	45
II.A.5. Contraste et résolution spatiale.....	46
II.A.6. Interactions entre le faisceau et l'échantillon.....	48
II.A.6.a. Ionisation des niveaux électroniques par le faisceau incident.....	49
II.A.6.b. Désexcitation des atomes.....	50
II.A.7. Spectroscopie EDX.....	51
II.A.7.a. Instrument de mesure : les détecteurs.....	51
II.A.7.b. Le spectre EDX.....	53
II.A.8. Spectroscopie EELS.....	54
II.A.8.a. Instrument de mesure : Spectromètre.....	55
II.A.8.b. Le spectre EELS.....	55
II.A.8.b.i. Les pertes faibles d'énergie	55
II.A.8.b.ii. Pertes d'énergie de cœur.....	57
II.A.8.b.iii. Structure Fine.....	57
II.A.8.b.iv. Format des données récoltées	58
II.A.8.c. Protocole expérimental.....	59
II.B. Traitements et analyse de spectres images.....	62
II.B.1. Analyse conventionnelle GMS3.....	62
II.B.1.a. Principe	62
II.B.2. Estimation de l'épaisseur via le libre parcours moyen	66
II.B.3. Analyse manuelle structure fine	66
II.C. Préparation d'échantillon par Sonde Ionique Focalisée	68
II.C.1. Principe de fonctionnement	69
II.C.1.a. Généralités.....	69
II.C.1.b. Propriétés du faisceau d'ions	70
II.C.1.c. Imagerie Electronique.....	72
II.C.1.d. Dépôts de matière	72
II.C.1.d.i. Dépôts sous faisceau d'ions	72
II.C.1.d.ii. Dépôts sous faisceau d'électrons	73

II.C.1.d.iii. Nature des dépôts utilisés.....	73
II.C.2. Préparation d'une lame TEM conventionnelle	74
II.D. Conclusion	77
III. Développement des techniques expérimentales pour le TEM en <i>operando</i>	78
 III.A. Porte-objet dédiés à la commutation électrique en <i>operando</i> dans le TEM.....	78
III.A.1. Porte-objet à pointe dédié à la commutation électrique en <i>operando</i>	79
III.A.1.a. Présentation du porte-objet de Nanofactory	79
III.A.1.b. Présentation du porte-objet de Hummingbird.....	80
III.A.1.c. Difficultés induites et artefacts	82
III.A.1.c.i. Mouvements grossiers de la pointe.....	82
III.A.1.c.ii. Contraintes mécaniques et thermiques.....	82
III.A.1.c.iii. Effets de pointe	86
III.A.1.d. Adaptation des techniques de préparation d'échantillon à l'utilisation de porte-objet à pointe pour la caractérisation <i>operando</i>	87
III.A.1.d.i. Préparation d'échantillon avec électrode localisée	88
III.A.1.d.ii. Préparation d'échantillon avec électrode localisée et contact conducteur déporté.....	89
III.A.1.d.iii. Préparation d'échantillon pleine plaque.....	90
III.A.1.e. Protocole d'approche de la pointe utilisé lors de commutations en <i>operando</i>	92
III.A.2. Porte-objet à puce dédié à la commutation électrique en <i>operando</i>	95
III.A.2.a. Présentation.....	95
III.A.2.b. Adaptation des techniques de préparation d'échantillon à l'utilisation de porte-objet à puce pour la caractérisation <i>operando</i>	96
III.A.2.b.i. Préparation en Z	97
III.A.2.b.ii. Autre piste de préparation d'échantillon avec époxy conductrice.....	99
III.A.2.b.iii. Technique de préparation supplémentaire	102
III.A.2.c. Difficultés induites et artefacts	103
III.A.3. Bilan	104
 III.B. Algorithme de démixage hyperspectral basé sur VCA.....	105
III.B.1. Traitements conventionnels des données EELS et problématiques associées	106
III.B.1.a. Dépendance à l'utilisateur	107
III.B.1.b. Manque de reproductibilité et de fiabilité des cartographies.....	108
III.B.1.c. Absence d'information sur l'environnement direct des ions analysés	109
III.B.2. Algorithmes de démixage hyperspectral	109
III.B.3. Étapes dans le fonctionnement de l'algorithme développé et utilisé.....	111
III.B.3.a. Réécriture des données dans un espace minimisant la variance.....	111
III.B.3.b. Optimisation des références et démixages	114
III.B.3.c. Calcul des cartographies d'abondances des composantes spectrales	116

III.B.3.d. Intégration et adaptation de l'algorithme VCA au traitement de données dédié à la commutation TEM <i>en operando</i>	117
III.B.3.d.i. Préparation des datacubes en amont du démelange par VCA	117
III.B.3.d.ii. Adaptation du traitement de données aux datacubes acquis en <i>operando</i>	119
III.B.4. Bilan.....	120
III.C. Conclusion	122
IV. Étude de la commutation électrique en TEM <i>operando</i> d'une mémoire de SrTiO₃	124
IV.A. Introduction	124
IV.B. Présentation de l'empilement mémoire à base de SrTiO ₃ : en couche épitaxiale...	125
IV.B.1. Croissance du matériau mémoire	125
IV.B.2. Intérêts portés à cet empilement mémoire	126
IV.B.3. Application de la méthode de démelange sur des données déjà publiées	129
IV.B.3.a. Étude du seuil L du titane par algorithme de démelange	130
IV.B.3.b. Étude du seuil K de l'oxygène par algorithme de démelange	131
IV.B.3.c. Confrontation de nos résultats avec le modèle précédemment proposé.....	134
IV.C. Caractérisation STEM EELS <i>en operando</i> des ions oxygène dans un échantillon mémoire polycristallin	136
IV.C.1. Croissance de cet échantillon « granulaire ».....	136
IV.C.2. Préparation d'échantillon.....	136
IV.C.3. Caractérisations structures et électriques	137
IV.C.4. Traitement conventionnel des images hyperspectrales EELS	140
IV.C.5. Traitements par algorithme de démelange hyperspectral.....	142
IV.D. Résultats.....	142
IV.D.1. Vérification avec la littérature.....	142
IV.D.2. Démelange à quatre composantes	146
IV.D.3. Vérification avec cinq composantes.....	148
IV.D.4. Proposition d'un modèle.....	152
IV.D.5. Perspective d'étude via l'algorithme de démelange développé.....	153
IV.E. Conclusion	155
V. Étude d'un empilement mémoire de La₂NiO₄	157
V.A. Introduction	157
V.B. Présentation de l'empilement mémoire à base de La ₂ NiO ₄	158
V.B.1. Intérêts portés à cette mémoire résistive	158
V.B.2. Croissance et architecture du dispositif mémoire	158
V.B.2.a. Procédé de fabrication.....	158
V.B.2.b. Architecture de l'empilement mémoire.....	160

V.B.3. Caractérisations déjà effectuées.....	161
V.B.3.a. Caractérisations électriques.....	162
V.B.3.b. Caractérisations chimiques et structurales précédentes	163
V.C. Caractérisations microscopiques de l'empilement mémoire en fonction des électrodes par observations STEM EELS	165
V.C.1. Caractérisations structurales de l'échantillon mémoire par imagerie STEM.....	165
V.C.2. Caractérisation chimique par STEM EELS conventionnelle	168
V.C.3. Discrimination des cartographies EELS par algorithme de démixage hyperspectral.....	174
V.D. Comparaison avec un échantillon défectueux	177
V.D.1. Caractérisation générale de l'échantillon défectueux	177
V.D.2. Caractérisations chimiques par acquisitions STEM EELS conventionnelles	179
V.D.3. Discrimination des cartographies EELS par algorithme de démixage hyperspectral.....	181
V.E. Expérience <i>ex-situ</i>	184
V.E.1. Étude de la distribution des ions oxygène dans les dispositifs commutés en <i>ex-situ</i>	184
V.E.2. Étude approfondie de la nature de la couche interstitielle de TiO _x	186
V.E.3. Discussion.....	190
V.F. Conclusion	190
Conclusion Générale et Perspective	193
Annexes	196
Annexe A : Scripts de préparations des datacubes.....	196
Annexe B : Algorithme de démixage utilisé.....	199
Annexe C : Composantes spectrales extraites sur l'empilement mémoire à base de SrTiO ₃ cristallin	201
Annexe D : Spectres acquis et composantes spectrales extraites sur l'empilement mémoire à base de SrTiO ₃ polycristallin	205
Annexe E : Spectres acquis et composantes spectrales extraites sur l'empilement mémoire à base de La ₂ NiO ₄ cristallin	213
Références bibliographiques.....	216
Publications et communications de l'auteur.....	230
Publications	230
▪ Conférences Orales	230
▪ Conférences Posters.....	230

Introduction générale

Le développement d'internet et la démocratisation des smartphones, des montres intelligentes et autres objets connectés a induit la création de toujours plus de données, et donc, avec cela, le besoin de stocker ces données. Si, de nos jours le marché des mémoires est équitablement réparti entre mémoires volatiles, et mémoires non-volatiles, les mémoires volatiles dominaient ce marché pendant longtemps avec par exemple les technologies FLASH et DRAM. Une mémoire est dite volatile lorsque l'information se perd quand la tension d'alimentation est coupée.

De nos jours, le marché des mémoires non-volatile reste dominé par la technologie « FLASH » en raison de sa capacité à être intégrable en haute densité et de son faible coût de production. Cette technologie de mémoire FLASH repose sur le stockage/déstockage d'électrons dans la grille de transistor. Néanmoins, un problème commence à apparaître associé à la course à la miniaturisation de ces dernières décennies. Réduire la taille permet d'augmenter drastiquement les capacités de stockage, mais ça implique désormais l'augmentation de la perméabilité aux électrons de la grille flottante. Ce phénomène est involontaire et diminue les performances de la mémoire. Pour répondre à ce problème, deux solutions existent, l'amélioration de ce type de mémoire par le contrôle de ce phénomène de perméabilité ou bien le développement de nouvelles technologies mémoires. Cette seconde solution est étudiée en parallèle à la première. Ces mémoires émergentes se présentent sous la forme d'empilements constitués de nouveaux matériaux et nouvelles architectures mémoires. Plusieurs propriétés physiques sont utilisées selon chacun des empilements. Il y a par exemple les mémoires utilisant le changement de polarisation permanente du matériau actif (FRAM), mais il y a également des mémoires qui utilisent le changement réversible de résistance électrique du matériau actif pour commuter, comme les mémoires magnétiques (MRAM), les mémoires à changement de phases (PCRAM) ou encore les mémoires à pontage conducteur (CBRAM).

Parmi ces mémoires résistives (ReRAM), celles à bases d'oxydes (OxRRAM ou Oxide ReRAM) présentent des performances intéressantes. Elles possèdent une structure

simple en Métal-Isolant-Métal (M-I-M), où l'isolant est un oxyde métallique. Elles sont un sérieux candidat pour le remplacement des mémoires FLASH. Cependant, elles présentent de fortes variabilités sur un état de résistance qui lui empêche d'atteindre des performances aux moins équivalentes aux mémoires FLASH. La compréhension du mécanisme de commutation de résistance des OxRRAM est nécessaire pour optimiser ces dispositifs.

L'hypothèse première, faisant, semble-t-il, consensus au sein de la communauté scientifique, est que le changement de résistance repose sur la création/destruction d'une région conductrice nanométrique dans le matériau actif. Cependant, la taille, la forme ou encore la composition chimique de cette zone de conduction restent à clarifier. **L'objectif de cette thèse consiste donc à développer une méthode de caractérisation de permettant d'observer les changements de distribution des ions d'oxygène dans ce type d'empilement mémoire, en fonction de l'état de commutation.**

Pour présenter les travaux de recherches effectués pendant ma thèse et les résultats qui en découlent, ce manuscrit est segmenté en 5 chapitres.

Le **chapitre I** introduit les différents types de mémoires émergentes, ainsi que les publications scientifiques faisant état de caractérisations structurales ou chimiques de celles-ci. Les résultats de caractérisations obtenues par techniques de spectroscopie de perte d'énergie électronique sont plus particulièrement présentés, associés à l'état de l'art sur les algorithmes de démixage de spectres.

Le **chapitre II** présente le principe de fonctionnement des différents instruments utilisés lors de mes travaux de thèse. Ce chapitre commence donc par décrire les constituant d'un microscope électronique en transmission, puis présente le fonctionnement de cet instrument dans chacun des modes disponibles. Ensuite, le principe de la spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) est détaillé, ainsi que la méthode de traitement et d'analyse des spectres qu'elle acquière. Ce chapitre se termine par la présentation de la méthode de préparation de lame TEM par faisceau d'ions focalisés (FIB).

Le **chapitre III** présente 3 porte-objet TEM dédiés à l'observation *operando* lors de polarisation électrique, ainsi que les protocoles expérimentaux spécifiques développés

lors de mes travaux de thèse. La seconde partie de ce chapitre décrit le fonctionnement de l'algorithme « Vertex Component Analysis » (VCA) utilisé dans le cadre d'un protocole de traitement de données développé spécifiquement pour l'analyse de résultats acquis par STEM-EELS en *operando*.

En première partie du **chapitre IV** le traitement de données mis-en-place est appliqué sur les résultats *operando* d'un empilement mémoire à base de SrTiO₃. Ces résultats ont été précédemment effectués et publiés par l'équipe de Jülich [1]. Cette démarche permet de vérifier le bon fonctionnement du traitement. Ensuite, dans la deuxième partie de ce chapitre les résultats d'une expérience de polarisation d'un empilement à base de SrTiO₃ polycristallin en *operando* dans le TEM sont présentés. Cette seconde partie du chapitre IV allie les protocoles expérimentaux précédemment présentés, ainsi que le traitement de données spécifique à l'observation STEM *operando*.

Le chapitre V présente l'étude réalisée sur un dispositif dont la couche active est composée de La₂NiO₄, matériaux moins bien connus. Ce dernier chapitre aborde l'analyse de cet échantillon mémoire via l'application de chacun des protocoles de caractérisations chimiques par STEM-EELS présentés précédemment, sur différents échantillons de ce même empilement. Puis, le chapitre V se conclut par l'observation STEM-EELS en *operando* de la commutation électrique de cet empilement mémoire.

Finalement ce manuscrit, se conclura par une section faisant le bilan des travaux réalisés au cours de ma thèse de doctorat ainsi qu'en présentant quelques pistes de recherche pertinentes (perspectives).

I. Mémoires résistives à base d'oxyde et méthodes d'observation *operando*

I.A. Le contexte global et les besoins de capacités de stockage

L'informatique, et plus globalement l'électronique, prend de plus en plus de place dans notre quotidien, au travers notamment de la démocratisation des objets quotidiens connectés. La période de confinement ayant eu lieu ce printemps 2020 en France, en réponse à la pandémie de COVID-19, a particulièrement mis en lumière l'importance de la connectivité dans notre vie privée autant que professionnelle. La Figure I.1 illustre cette utilisation massive d'internet. Dans un article du magazine LTE paru en 2016, Meryem Lamkimel prévoit 50 milliards d'objets connectés simultanément courant 2020 [2], et ce nombre est susceptible de croître de façon exponentielle avec l'apparition du réseau 5G dans les mois à venir. (et jusqu'à 200 milliards lorsque la 5G sera fonctionnelle et disponible au plus grand nombre [3]).



Figure I.1 : Aperçu de l'intérêt du numérique à l'échelle planétaire au travers du nombre total d'utilisateurs et de la proportion de la population mondiale [4]

Cette forte présence du numérique dans tous les domaines et à travers le monde, implique une très grosse croissance des demandes de stockage des données. Parallèlement, à la connectivité croissance exacerbée par cette période de confinement, les objets connectés innovants basés sur les nouvelles technologies sont également en forte croissance, et sont motivés par les notions de mobilité et de personnalisation. Parmi ces objets connectés innovants, nous pouvons citer pour exemple, les lunettes connectées de réalité augmentée, les montres connectées géolocalisées capables de faire des électrocardiogrammes, les drones autonomes, les appareils électroménagers intelligents et connectés, et aussi, les écouteurs sans fil autonomes et connectés. Ces objets sont conçus pour être compacts, légers, économes en énergie, et capables de stocker et gérer un grand nombre de données.

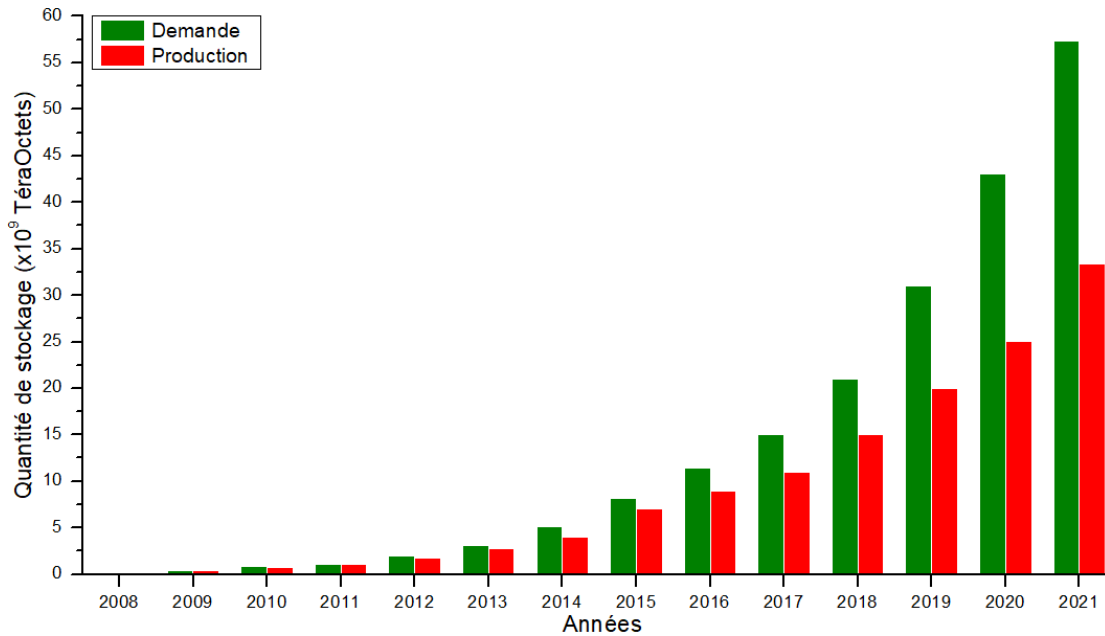


Figure I.2 : Histogramme de l'offre et de la demande sur le marché du stockage de l'information depuis 2008 à horizon 2020 [5,6].

De plus, la génération et l'analyse de grandes bases de données à travers le monde tendent à s'accélérer. La Figure I.2 représente cette forte croissance de l'offre et de la demande portant le marché international des dispositifs mémoires, et met en avant le retard grandissant de la production par rapport aux besoins du marché, ce qui fait des mémoires informatiques un domaine prioritaire. Cette croissance amène également de nouveaux types de besoins, comme par exemple, la nécessité d'accélérer la vitesse d'écriture et la vitesse de lecture des mémoires, tout en gardant un stockage non-volatile. Les dispositifs de stockage de données, constituant très majoritaire des centres de données, sont appelés mémoires indépendantes (ou stand-alone en anglais).

Le projet d'étude « Digital Universe » entrepris par IDC montre que le total de données créées et copiée annuellement en 2013 atteignait 4,4 zettabytes (soit $4,4 \times 10^{21}$ bytes), et cette valeur est prévue d'augmentée jusqu'à 44 zettabytes en 2020 [5].

Dans le marché international du Big Data (Grande banque de Données Massives), les principaux acteurs sont de grandes entreprises multinationales comme Amazon Web Service, Google Inc, ou International Business Machines Corporation [7]. Ce marché en forte croissance représentait 9 milliards de dollars américains en 2015 et devrait, d'après cette étude [7], continuer d'augmenter au rythme de 20% jusqu'en 2022 [8].

Le domaine des mémoires embarquées est également un domaine en forte croissance. Ce second type de dispositif de stockage se distingue des mémoires indépendantes par le fait qu'elles sont directement intégrées aux puces de calculs. Les mémoires embarquées constituent ainsi la mémoire cache des processeurs, au plus près des circuits logiques de ceux-ci pour accomplir des tâches définies, et par exemple, stocker des résultats intermédiaires de calculs en cours.

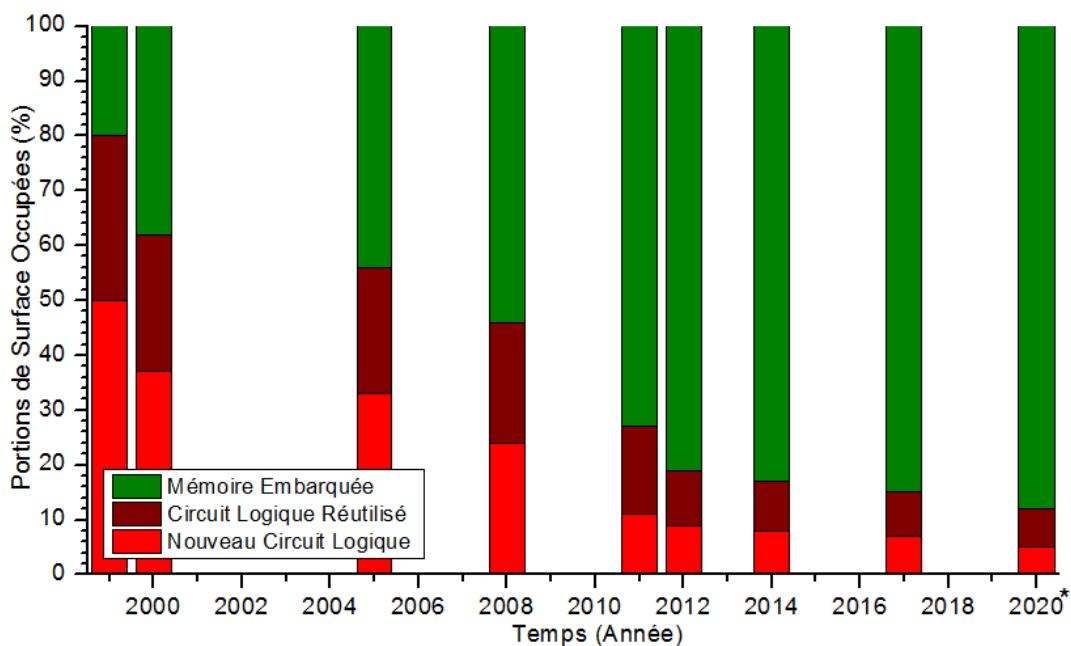


Figure I.3 : Proportion de surface utilisée sur les processeurs et puces de calculs selon leur année de production. *données extrapolées [9].

Comme le montre la Figure I.3, les mémoires embarquées sont de plus en plus présentes au sein même des processeurs et autres puces de calcul produites. Leur haute performance est une caractéristique clef de l'intégration à très grande échelle (souvent appelé VLSI, de l'anglais Very Large-Scale Integration), grâce à leur très

haute vitesse et à leur capacité à gérer des larges bus de données. Ces mémoires embarquées permettent ainsi de s'acquitter des temps de communication les plus longs, ceux entre deux pôles, matérialisés par le dispositif de calcul et la mémoire indépendante.

Les données présentées en Figure I.2 et Figure I.3 expriment la très forte croissance des besoins liés au stockage de l'information. La durée de vie d'un « HDD » (de l'anglais « Hard Drive Disk ») est limitée et nécessite habituellement d'un remplacement tous les 3 à 5 ans, du fait que le temps de rétention de l'information n'est pas illimité, notamment à cause de l'instabilité thermique. Par exemple, la spécification JESD218A des disques durs de type SSD (de l'anglais Solid State Drive) établie par l'organisme « JEDEC states » stipule que le temps de rétention des données à 25°C est en dessous de 2 ans [7,10].

La recherche et le développement de nouvelles mémoires sont donc poussés par un marché en forte croissance et dynamisé par de nombreux besoins inédits. Portées par cet élan, beaucoup de recherches se tournent vers les mémoires vives, aussi appelées mémoire à accès aléatoire (de l'anglais « Random Access Memory » et noté RAM) comme le montre la Figure I.4.

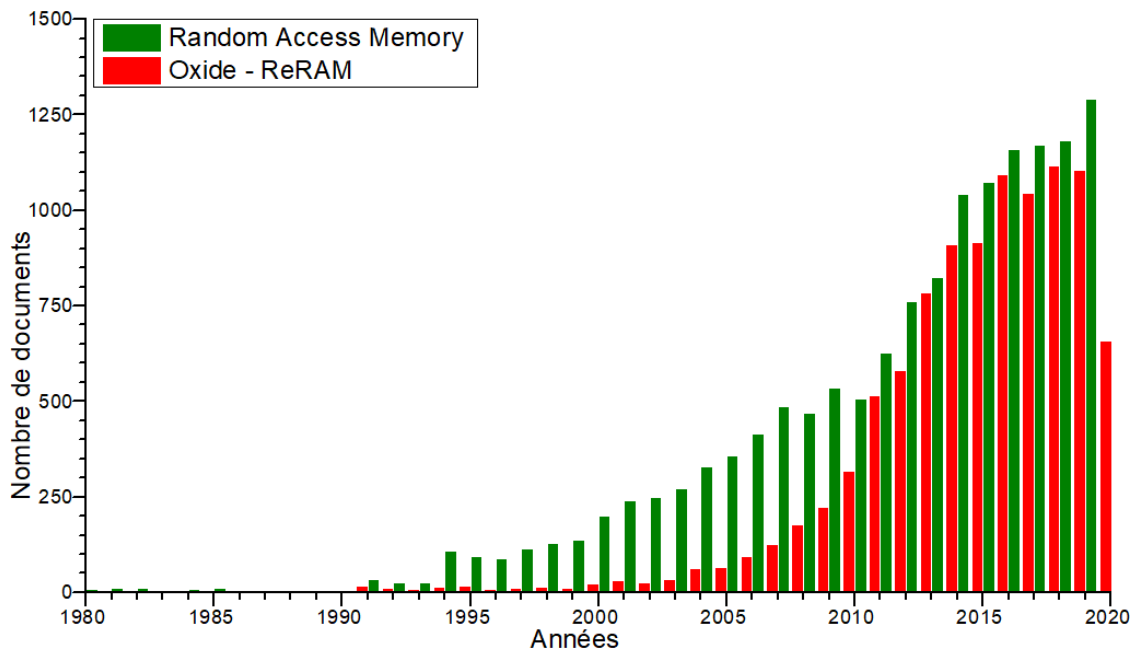


Figure I.4 : histogramme représentant d'intérêt pour les mémoires RAM et OxRRAM utilisant le nombre de documents publiés sur ces deux sujets respectifs par années [11].

La Figure I.4 montre également que la croissance de l'intérêt des mémoires à base d'oxyde (noté OxRRAM) suit une plus forte croissance que les mémoires RAM. Les mémoires de types OxRRAM sont au cœur de ce travail de thèse, et seront présentées plus en détails en section I.C de ce manuscrit.

I.B. Les technologies mémoires

La Figure I.4 montre que, depuis la fin des années 90, les recherches académiques se préoccupent de plus en plus des mémoires RAM. Mais, comme on peut le voir sur Figure I.5, ce type de mémoire intéresse également aussi les industriels, puisque, comme expliqué dans la section précédente I.A, les applications sont nombreuses et prometteuses.

I.B.1. Les mémoires embarquées actuelles

Les DRAM (de l'anglais Dynamic RAM) sont des mémoires volatiles dont chaque bit est simplement constitué d'un transistor et d'un condensateur, permettant une densité d'intégration très élevée. Cette technologie mémoire possède des vitesses de fonctionnement très élevées et présentent une bonne endurance, ce qui la rend incontournable sur le marché des mémoires volatiles, comme le montre la Figure I.5. Cette technologie mémoire permet également une haute densité d'intégration et un faible coût de production.

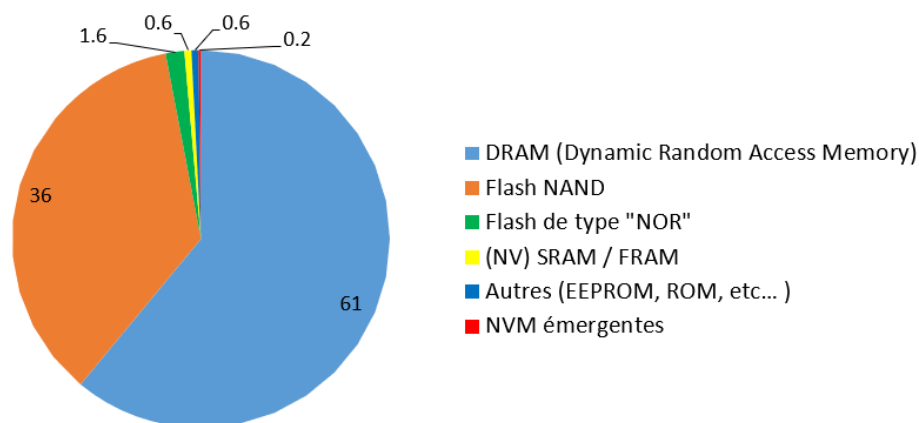


Figure I.5 : Répartition du marché mondial de la mémoire en 2018 [12]

Nous avons vu que les mémoires de type OxRRAM sont encore minoritaires malgré leur forte croissance. La Figure I.5 confirme ceci, puisque l'ensemble de technologies émergentes de mémoires non volatiles (NVM) auquel les OxRRAM appartiennent

représentait seulement 0.2% du marché international des mémoires en 2018. D'après ce même graphique, le marché reste actuellement dominé par les mémoires DRAM et Flash NAND, qui se partagent 97% du marché à elles seules, avec respectivement 61% et 36% de part de marché.

Dans la suite de ce chapitre nous nous intéressons plus particulièrement aux NVM actuelles ainsi qu'à leurs limites. Pour cela, il est judicieux de s'intéresser à la place qu'occupent ces mémoires dans le paysage technologique, ainsi qu'aux différentes technologies inclus dans l'ensemble des NVMs. La Figure I.6 représente schématiquement les différentes technologies mémoires existantes et émergentes, selon le phénomène physique dont elles tirent leur effet mémoire. La signification des sigles est présentée en section Glossaire, page III de ce manuscrit.

Les dispositifs mémoires se divisent en deux catégories, les mémoires volatiles, et les mémoires non-volatiles (NVM). Ces deux types de mémoire sont basés sur la technologie CMOS (de l'anglais Complementary Metal-Oxide-Semiconductor). Les mémoires résistives étant constituées d'une couche active d'oxyde se regroupent sous l'appellation d'OxRRAM, de l'anglais « Oxide based Resistive RAM » pour mémoire vive résistive à base d'oxyde.

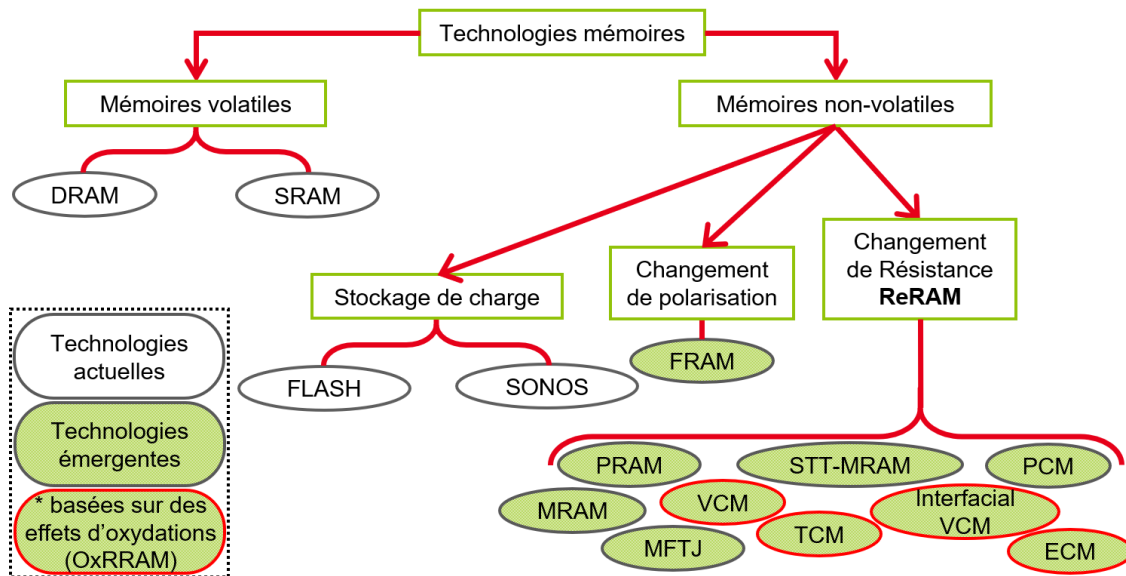


Figure I.6 : Représentation schématique et simplifiée du paysage global des différentes technologies mémoires. Ce schéma est adapté de [13].

Les DRAM et les SRAM (pour Static RAM) sont les deux types de mémoires RAM qui perdent les informations une fois la tension éteinte, c'est-à-dire volatile. Ces deux

technologies mémoires sont, par exemple, utilisées dans la conception de barrettes de mémoire vive pour les ordinateurs.

À *contrario*, la seconde catégorie de mémoire, non-volatile, peut stocker des données informatiques sur une longue période de temps et ceci sans alimentation électrique. Cette période pendant laquelle l'information est stockée, sans être altérée, est appelée temps ou durée de rétention, et varie pour chaque technologie mémoire. Comme le montre la Figure I.6, les différentes technologies NVM peuvent être représentées dans plusieurs sous-groupes, chacun définissant le phénomène physique permettant de détecter l'état électrique de l'élément mémoire. Dans l'ouvrage [14], le professeur Rainer Waser propose une représentation permettant de classer les mémoires résistives en fonction du phénomène duquel elles tirent leurs effet mémoire.

D'après la Figure I.6, les technologies de mémoires émergentes sont très largement portées sur les NVM, et plus particulièrement les mémoires résistives avec de nombreuses technologies différentes déjà conçues. Il est à noter que la Figure I.6 est un peu réductrice puisque, comme nous le verrons en section I.C.2 de ce manuscrit, certaines ReRAM peuvent présenter un mécanisme de commutation de type VCM, tout en étant volatiles.

La Figure I.7 représente schématiquement l'architecture classique à grille flottante des mémoires de type Flash, dominant encore le marché des NVM, à l'heure actuelle.

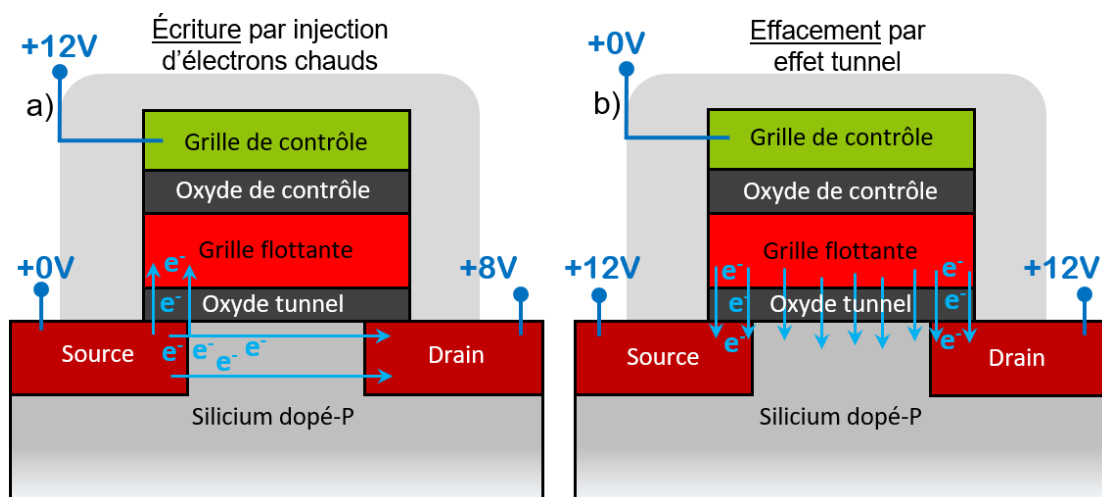


Figure I.7: Vue schématique en coupe d'une mémoire en architecture à grille flottante (FLASH) a) phase d'écriture du dispositif passage de l'état 0 à l'état 1, b) phase d'effacement passage de l'état 1 à l'état 0.

Une cellule de mémoire Flash nécessite une architecture particulière, visible en Figure I.7. Cette architecture permet de créer une accumulation d'électrons dans une couche de stockage, appelée grille flottante, lors de l'écriture. La lecture de l'état de la mémoire se fait en mesurant le courant lorsqu'une tension de lecture est appliquée aux bornes de la mémoire. En effet, l'écriture de ce type de mémoire engendre un décalage de la tension nécessaire au passage du courant entre la source et le drain. Cette tension appelée tension de seuil augmente lorsque le dispositif mémoire est en l'état 1, de ce fait dans cet état électrique la tension de lecture n'induit pas de courant. Cependant, l'architecture de ce type de mémoire induit certaines limitations, comme par exemple, le fait d'être sensible à des températures élevées ou encore de ne pas pouvoir être compatible avec une miniaturisation extrême.

I.B.2. Les mémoires émergentes

Comme nous l'avons vu en Figure I.6, il existe de nombreuses technologies mémoires émergentes, chacune essayant de répondre à une ou plusieurs limitations présentées par les mémoires actuelles. Ce travail de thèse se concentre sur les mémoires à base d'oxyde. Les mémoires de type OxRRAM exploitent un changement de résistance électrique, pour créer un effet mémoire. En effet, lorsqu'une OxRRAM est commutée, la résistance de sa cellule mémoire change. Une valeur logique « 0 » et « 1 » est alors attribuée à chacun de ses états électriques, pour coder l'information de façon numérique.

I.C. Mémoires résistives à base d'oxyde (OxRRAM)

Depuis les années 1960, le phénomène de changement de résistance sous l'effet d'une commutation électrique est connu pour des oxydes tels que NiO, SiO₂ ou Al₂O₃ [15,16]. Ce phénomène a très vite intéressé la communauté scientifique et dès 1971, Simmons propose d'utiliser ces oxydes pour fabriquer des dispositifs mémoires [17]. Cependant, le développement des mémoires à changement de résistance est resté en retrait pendant longtemps au profit d'autres technologies plus maîtrisées, comme la technologie Flash. L'intérêt pour les mémoires OxRRAM s'est ensuite accentué à partir des années 2000, à l'approche des limites physiques de la technologie Flash. Depuis, de nombreux acteurs académiques et industriels apportent leur contribution

à la compréhension et au développement de ce type de mémoire résistive, même si la technologie Flash domine encore le marché à ce jour (en 2020).

I.C.1. Intérêts pour les OxRRAM

Les mémoires de types OxRRAM (ou plus généralement ReRAM pour Resistance RAM) présentent un réel intérêt industriel car elles sont très faciles à fabriquer et peu chère à produire. Aussi, ce type de mémoires allie économie d'énergie, performance et capacité de miniaturisation, comme le montre la Figure I.8.

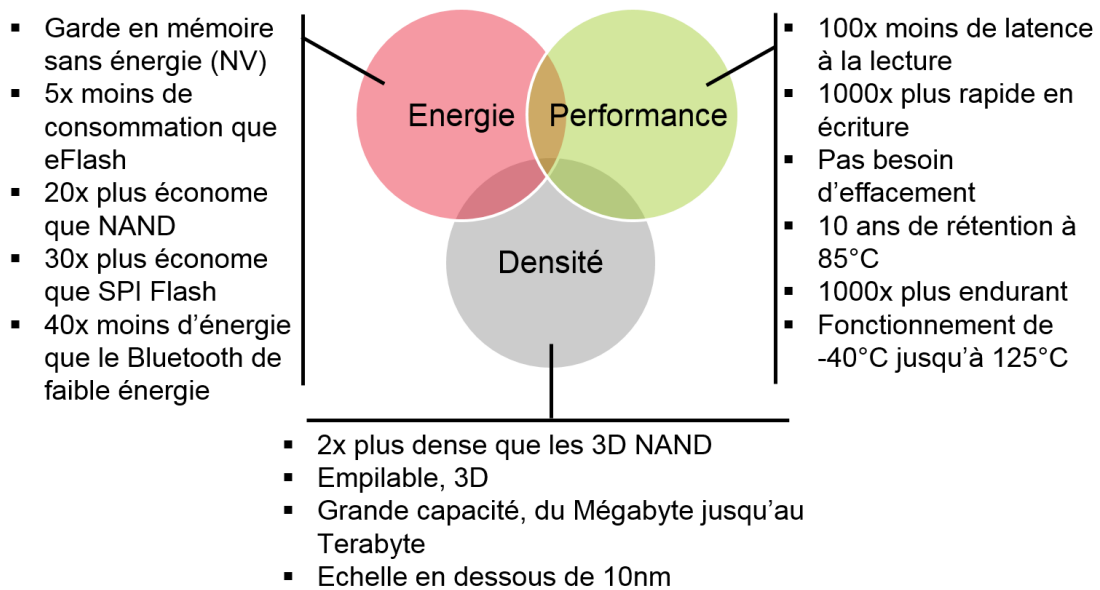


Figure I.8 : Avantages des ReRAM (et OxRRAM) par rapport aux mémoires actuelles [18].

La Figure I.8 révèle les caractéristiques extrêmement intéressantes des OxRRAM, qui rendent ce type de mémoire réellement compétitif sur le marché. En effet, les OxRRAM peuvent être, rapides, fiables, hautement intégrable, tout en consommant peu d'énergie, que ce soit en lecture ou en écriture, tel que présenté en Figure I.8. Cependant, à l'heure actuelle, il reste une très forte dispersion des caractéristiques présentées en Figure I.8 entre chaque type de ReRAM.

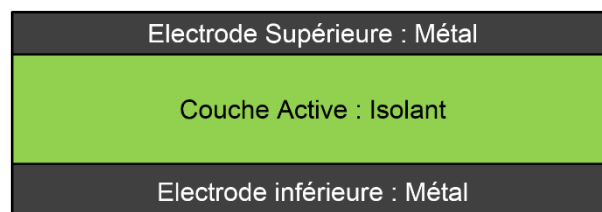


Figure I.9 : Structure M-I-M (Métal-Isolant-Métal), la couche active isolante est formée d'un métal de transition oxydé.

L'architecture qu'adoptent les OxRRAM est bien plus simple que celle des mémoires à grille flottante Flash, puisqu'ici, comme le montre la Figure I.9, seules 1 couche active entre les électrodes peut créer une cellule mémoire. Cette architecture est appelée MIM pour (Métal-Isolant-Métal).

Le changement de résistance de la couche active, et donc la commutation du dispositif mémoire, est obtenue en appliquant une tension électrique entre les électrodes. Cependant, pour des raisons de durabilité notamment, la couche active est parfois constituée de 2 phases d'oxydes isolantes différentes. Les matériaux utilisés pour concevoir ce type de mémoire sont présentés en Figure I.10.

1 H																	2 He						
3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt															
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu							
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr							

Figure I.10 : Éléments chimiques utilisés pour la fabrication des mémoires ReRAM à base d'oxyde [19].

Le tableau de Mendeleïev présenté en Figure I.10, donne une vue d'ensemble des éléments chimiques utilisés dans les empilements mémoires résistives à base d'oxyde. Il est à noter que les deux électrodes, inférieure et supérieure, d'un même empilement ne sont pas obligatoirement similaires. Certains métaux forment des électrodes inertes, c'est-à-dire qu'ils n'interagissent pas avec la couche active lors de la commutation de l'empilement mémoire, c'est généralement le cas des métaux nobles, comme par exemple l'or, le platine, ou l'iridium. À l'opposé, les métaux qui interagissent avec la couche active et jouent un rôle important dans le mécanisme de commutation, forment ce qu'on appelle une électrode active. L'implication des électrodes actives dans le phénomène de commutation des empilements mémoires reste cependant un domaine de recherche ouvert.

Le comportement électrique d'une cellule mémoire est défini par la nature l'empilement qui la constitue. Le mécanisme de commutation d'une mémoire résistive à base d'oxyde peut se faire suivant différents phases, suivant que la mémoire ait un comportement électrique unipolaire, Figure I.11(a), ou bipolaire, Figure I.11(b). Ces courbes représentent les courbes théoriques de courant en fonction de la tension appliquée. Lorsque la tension appliquée pour remettre la mémoire en état de haute résistance (reset) doit être opposé à celle précédemment appliquée pour mettre la mémoire en état de faible résistance (set), le mode de fonctionnement est appelé bipolaire. Si au contraire, ces deux tensions sont de même signe, le mode est appelé unipolaire. Certains empilements mémoires sont susceptibles de fonctionner selon les deux modes. Quand c'est le cas, le comportement de la mémoire est qualifié de non-polaire.

Lorsqu'une mémoire résistive est initialisée ou commutée, il est indispensable d'imposer un seuil de courant maximal au travers de la mémoire, afin de prémunir la cellule mémoire d'un claquage irréversible de sa couche d'oxyde. Ce courant limite sera

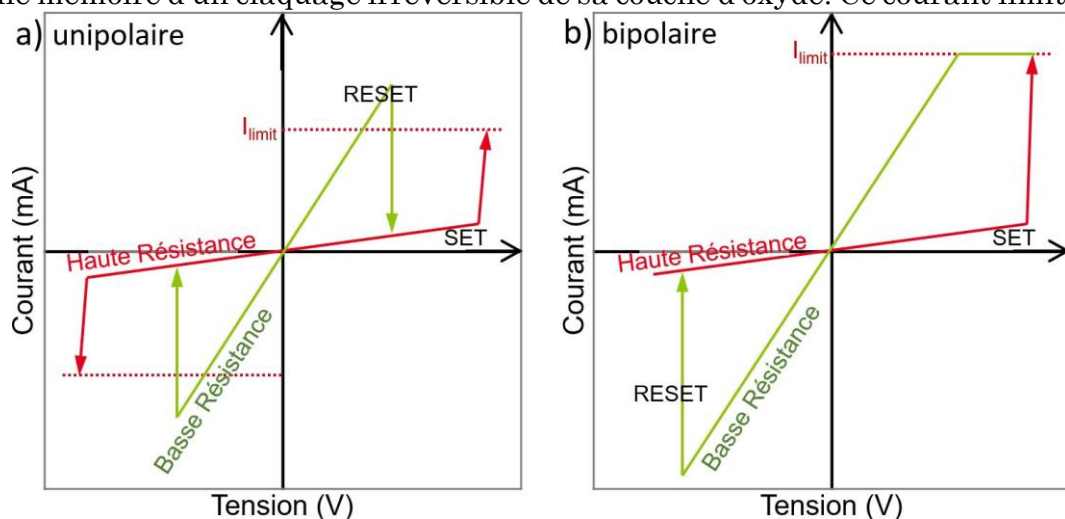


Figure I.11 : Principe de comportement électrique d'une mémoire résistive a) de type unipolaire, et b) de type bipolaire

ici noté I_{limit} . Cette limitation du courant permet d'éviter que la couche active à base d'oxyde bascule dans un état conducteur permanent. Ce basculement de l'empilement mémoire vers un état électrique irréversible est appelé claquage [20].

Les OxRRAM présentent un avantage notable par rapport aux autres types de mémoires qui est que la résistance est une unité aisément mesurable. La résistance est, par exemple, bien plus facile à mesurer qu'une capacité, une impédance, ou un

champ magnétique. De plus, les OxRRAM sont économes en énergie du fait de la faible puissance électrique requise à leur commutation.

I.C.2. Mémoires volatiles pour applications neuromorphiques

Un autre volet innovant de ces développements est que l'élaboration de certaines mémoires résistives a accéléré la recherche dans le domaine des applications neuromorphiques en raison de leur comportement électrique très proche de celui des synapses reliant les neurones entre eux [21–24]. Dans ce domaine de recherche, les mémoires généralement plébiscitées sont des OxRRAM dont la durée de rétention de l'information est plutôt courte, de l'ordre de quelques minutes [25,26]. C'est le cas de l'empilement mémoire à base de La_2NiO_4 , au centre de l'étude présentée en chapitre V de ce manuscrit, et dont les travaux de recherche ont été menés en étroite collaboration avec Klaasjan Maas [27].

De plus, certaines mémoires résistives à base d'oxyde sont des mémoires « multi-niveaux », c'est-à-dire qu'elles sont capables de se stabiliser sur de plusieurs niveaux de résistance électrique en fonction de la tension qui leur est appliquée au moment de la commutation ainsi que de la durée pendant laquelle cette tension est appliquée [28]. Cette propriété permet de simuler de façon plus fine le comportement électrique des synapses. L'objectif final étant de connecter en réseau de nombreuses cellules comme celles-ci de façon à étudier le fonctionnement d'un tel réseau neuromorphique [29].

Le comportement électrique des OxRRAM développées pour le domaine des applications neuromorphiques est généralement différent de celui des mémoires plus conventionnelles. En effet, les besoins sont très différents dans ces deux domaines, les mémoires dédiées au stockage de données numériques n'ont pas besoin d'être multi-niveaux étant donné que l'informatique actuelle n'est pas adaptée pour traiter d'autres valeurs logiques que « 0 » et « 1 », ces mémoires ont, en revanche, besoin de garantir une durée de rétention de l'information de l'ordre de plusieurs années, ce qui n'est pas adapté au domaine des applications neuromorphiques.

I.C.3. Pistes étudiées pour la compréhension du rôle des ions d'oxygène dans la commutation électrique des OxRRAM

Néanmoins, malgré les avantages prometteurs des mémoires de type OxRRAM et la forte croissance de leur développement, de nombreuses questions restent ouvertes. Les principales inconnues sont centrées sur le mécanisme de commutation des OxRRAM, puisque les phénomènes physiques et chimiques en jeu lors du changement d'état électrique de l'empilement mémoire sont très mal connus. Ce type de mémoire présente donc un fort intérêt académique du fait de l'objectif que représente la caractérisation de la distribution d'oxygène dans ce type de matrice métallique. Aussi, améliorer la compréhension de ses mécanismes de commutation permettrait de développer et d'optimiser bien plus facilement chacune des propriétés macroscopiques de la mémoire, comme, par exemple, sa durée de rétention de l'information, sa vitesse de commutation, sa température de fonctionnement, ou encore sa consommation d'énergie.

Ainsi, depuis plusieurs dizaines d'années maintenant, beaucoup d'équipes de recherche essaient d'en apprendre davantage sur les mécanismes en jeu lors de la commutation des mémoires résistives [30–34]. Les publications de ces travaux ont montrées que les ions d'oxygènes jouent un rôle très important dans le mécanisme de commutation [30]. Les études sur ce sujet sont donc généralement centrées sur la détection de ces ions par différentes méthodes de caractérisations, de façon à comprendre leurs mouvements pendant la commutation [35]. D'après la littérature, il semblerait que le changement de résistance électrique puisse avoir 2 causes distinctes. Ou bien, cette résistance diminue du fait de la création d'un nanofilament conducteur au sein de la couche active de l'empilement mémoire [30,36,37], ou bien du fait d'un changement de la distribution des ions d'oxygène plus diffus dans l'ensemble du volume de la couche active du dispositif mémoire [1]. Le type commutation engendré semble être induit à la fois par l'échantillon mais aussi par la rampe en tension appliquée au dispositif.

I.C.3.a. Caractérisations physico-chimiques

Cette section a pour objectif de présenter les différentes techniques de caractérisation existantes permettant d'analyser les échantillons mémoires.

Le Tableau I.1 recense les méthodes de caractérisation capables de donner une information sur la nature de l'empilement mémoire, avec leurs avantages et leurs inconvénients respectifs.

D'après le Tableau I.1, les techniques les plus adaptées pour l'étude de la distribution des éléments chimiques au cœur de la couche active d'une OxRRAM semblent être celles basées sur le STEM, puisqu'elles permettent d'atteindre une résolution nanométrique tout en donnant accès à une information chimique de l'échantillon. Cependant, il est intéressant de regarder plus en détail ce que chacune de ces méthodes a permis d'observer sur les mémoires résistives.

	Avantages	Inconvénients
C-AFM (Microscope à force atomique conducteur)	Très bien résolu spatialement Donne accès à quelques propriétés électriques	Surfacique seulement Pas de détection chimique La pointe fonctionne comme électrode, sans reproduire la structure du dispositif Impossible de cartographier les ions d'oxygène
XRD (Diffraction de rayons X)	Méthode avec une grande statistique Donne accès de façon très précise à la structure cristalline de l'échantillon	Très mauvaise résolution spatiale Impossible de cartographier les ions d'oxygène
GISAXS (Diffraction à incidence rasante aux petits angles)	Méthode avec une grande statistique Donne accès de façon très précise à la structure cristalline de l'échantillon	Très mauvaise résolution spatiale Impossible de cartographier les ions d'oxygène
SIMS (Spectrométrie de masse des ions secondaires)	Donne accès de façon précise en profondeur à la composition chimique du matériau	Peu résolu dans le plan horizontal
STEM EDXS (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)	Bonne résolution spatiale Donne accès à la composition chimique du matériau	Peu précis pour éléments légers comme l'oxygène Préparation d'échantillon liée au TEM plutôt lourde et délicate
STEM EELS (Spectroscopie de perte d'énergie électronique)	Très bien résolu spatialement Donne accès à la chimie du matériau Permet de cartographier les ions d'oxygène	Peu précis pour éléments lourds Préparation d'échantillon liée au TEM plutôt lourde et délicate
XPS (Spectrométrie photoélectronique X)	Donne accès à la composition élémentaire ainsi qu'à la chimie, fonctionne également avec les ions d'oxygène	Peu résolu spatialement

Tableau I.1 : Techniques existantes permettant de caractériser la nature et/ou la composition chimique des empilements mémoires à l'échelle microscopique et particulièrement sur les ions d'oxygène.

La Figure I.12 présente le résultat d'une mesure de conductivité à la surface supérieure d'un empilement mémoire de HfO_2 par Microscope à Force Atomique Conducteur (souvent noté « C-AFM »). Pour réaliser cette expérience, Pauline Calka [37] a fait commuter une mémoire résistive n'ayant pas d'électrode supérieure, et dont l'électrode inférieure était reliée à la masse., ceci de façon à pouvoir appliquer une tension électrique à la couche active de HfO_2 , puis dans un second temps, à scanner la topographie de surface de l'échantillon, et analyser sa conductivité.

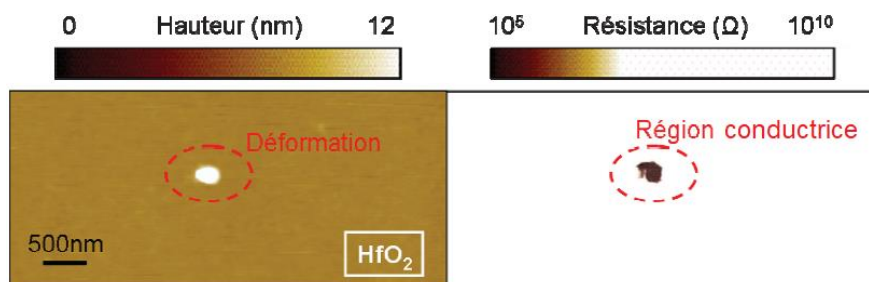


Figure I.12 : Mesure de conductivité de la surface supérieure d'un empilement mémoire de HfO_2 par C-AFM. a) image de topographie de surface b) image de résistance de la surface [37].

Le résultat affiché en Figure I.12 permet d'en apprendre sur les mémoires résistives, puisqu'il montre qu'il est possible de créer un canal de conduction électrique au sein d'une couche active de HfO_2 , et qu'il est également possible de détecter ce type de canal par C-AFM. Cependant, cette technique de caractérisation ne permet pas de sonder la couche active en profondeur, ni ne permet de connaître le comportement d'une telle mémoire lorsque celle-ci est surmontée d'une électrode supérieure.

La Figure I.13 représente le résultat d'une analyse de diffraction de rayons X sur une mémoire résistive de $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [38]. Lors de cette expérience deux empilements ont été fabriqués, avec des conditions de croissance différentes, de façon à favoriser deux structures cristallines différentes. Les spectres rouge et noir de la Figure I.13 ont chacun été acquis sur ces deux échantillons ayant subi chacun un recuit différent. Cette technique pourrait donc également permettre de détecter si un changement de cristallinité global qui aurait pu être induit dans l'empilement mémoire lors d'une commutation électrique.

D'après les auteurs de l'article [38], la comparaison des deux spectres normalisés révèlent que l'échantillon nommé PSCMO-2 possède une structure orthorhombique plus marquée. Ce second échantillon est celui dont la croissance a été plus lente que

l'échantillon PSCMO-1. Les auteurs de cette étude ont déduit une amélioration de la cristallinité sur l'échantillon PSCMO-2 d'après les pics de diffraction plus fins et plus grands du spectre noir en Figure I.13(a).

Néanmoins, la résolution de cette méthode ne permet pas de détecter un éventuel nanofilament, même si celui-ci s'avérait être cristallin.

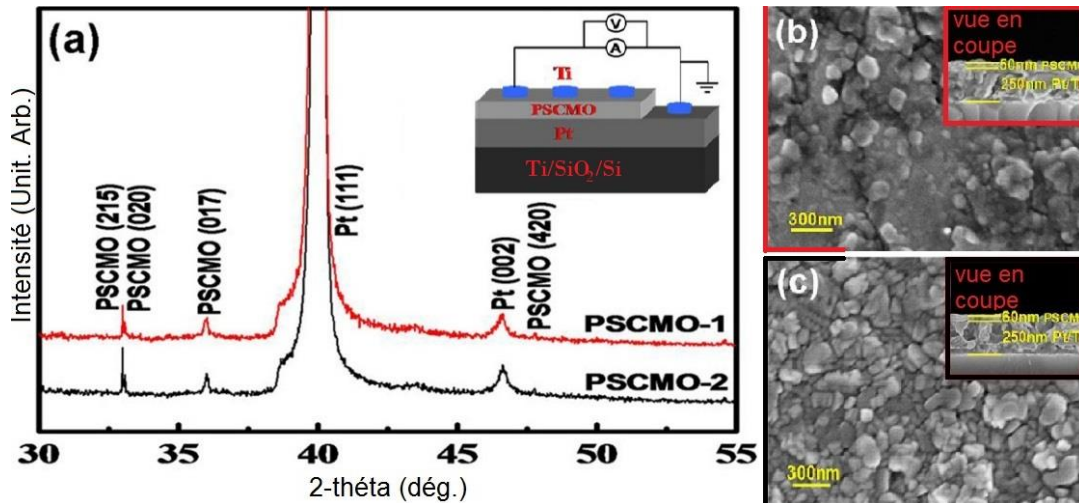


Figure I.13 : a) Schéma du montage électrique utilisé lors de la commutation de la mémoire et spectres de diffraction moyennés sur l'ensemble de chacun des échantillons b) et c) représentent des images de microscopie électronique à balayage de la surface de chacun des deux empilements mémoires de $\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [38].

La Figure I.14 représente le résultat d'une analyse de diffraction à incidence rasante aux petits angles (notée « GISAXS ») sur un empilement mémoire dont la couche active est constituée de $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}$ entre des électrodes de $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ et de Ti, ayant été préalablement commuté [39].

L'étude présentée en Figure I.14 montre que la technique de caractérisation par diffusion centrale des rayons x en incidence rasante (notée GISAXS) permet de détecter des filaments conducteurs de tailles nanométriques dans une telle mémoire résistive [39]. Pour cela, un faisceau rayons X (ou de neutrons dans le cas du GISANS), éclaire de façon rasante la surface de l'échantillon. Un cliché acquis par un détecteur bidimensionnel permet d'acquérir le signal partiellement réfléchi et réfracté par la surface. L'étude des pics de corrélation et des rebonds d'intensité, situés de par et d'autre de la tige spéculaire verticale (visible au centre du cliché Figure I.14(a)) permet de déduire des informations sur la structure de l'échantillon.

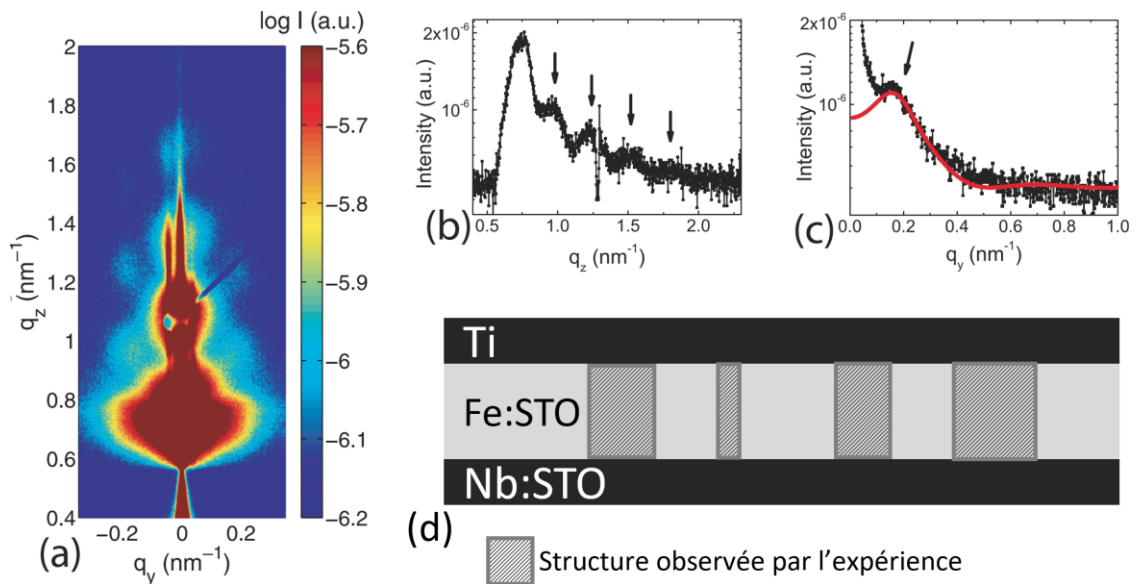


Figure I.14 : a) image de diffraction en incidence rasante (angle d'incidence 0.7°) de la structure mémoire représentée en d). b) coupe verticale le long de $q_y=0.2\text{nm}^{-1}$ c) coupe horizontale le long de $q_z=0.95\text{nm}^{-1}$. La courbe rouge représente le résultat simulé en utilisant le logiciel FitGISAXS et la base de données CXRO. d) schéma des filaments conducteurs détectés par l'expérience [39].

Cependant, cette méthode ne permet pas d'observer avec précision la couche active de l'empilement mémoire en profondeur à moins comme en Figure I.14, que l'expérience soit réalisée dans un synchrotron. La caractérisation GISAXS ne d'avoir accès à la nature des éléments chimiques qui composent ces filaments conducteurs.

La Figure I.15 représente le résultat d'une analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires (noté « SIMS ») sur une mémoire résistive dont la couche active est composée de Ta_2O_5 et de TaO_x [40]. Cette méthode d'analyse destructrice est bien résolue en profondeur et permet d'accéder à la composition chimique de l'échantillon pulvérisé par la caractérisation des ions éjectés.

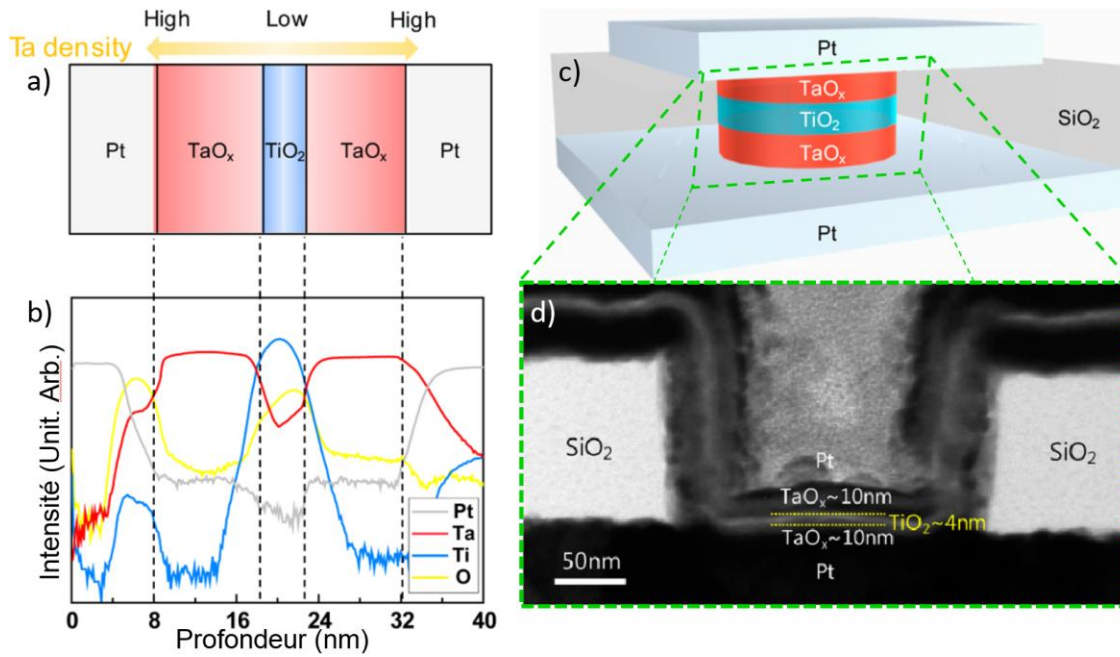


Figure I.15 : a) schéma expérimental de l'empilement mémoire à l'horizontal b) Profil chimique en profondeur de l'empilement mémoire obtenu par analyse SIMS c) schéma du dispositif mémoire tel qu'il est fabriqué d) image en coupe du dispositif mémoire par Microscopie Électronique en Transmission [40].

Dans cette étude, plusieurs séries de mémoires ont été caractérisées électriquement, chacune ayant des dimensions et des compositions chimiques nominales différentes. La Figure I.15(b) présente le résultat de composition élémentaire obtenu par SIMS sur une mémoire dont le comportement électrique était parfaitement celui cherché [40]. Mais cette technique de caractérisation ne permet d'accéder à une résolution suffisamment fine dans le plan horizontal pour détecter un éventuel nanofilament conducteur ni d'effectuer une seconde mesure après commutation électrique sur ces mêmes échantillons.

Il est à noter que, dans le cas de certains empilements mémoires dont la cristallinité est bien connue et plutôt régulière, des simulations par DFT (de l'anglais « Density of Functional Theory ») sont possibles. Ces simulations peuvent donner accès à des informations très intéressantes, comme par exemple, la mobilité de chacun des éléments chimiques du matériau, ou la nature des liaisons électroniques entre les éléments [41,42]. Cela permet d'en connaître davantage sur l'effet de la migration de certains ions sur la valence des éléments chimiques environnants, et d'en déduire la conductivité du matériau mémoire ou d'un arrangement d'ions localisé dans celui-ci. Cela peut également permettre de cibler au mieux la méthode de caractérisation à employer connaissant les ions les plus susceptibles de migrer dans l'échantillon. La

simulation d'une commutation électrique demande cependant énormément de ressources informatiques, ce qui rend ses calculs encore inaccessibles. Il est également difficile de simuler les effets des électrodes sur le comportement électrique de la couche active [43].

Parmi les techniques d'analyses de composition chimique, l'analyse STEM-EELS se place comme une très bonne méthode, car elle donne accès à la composition chimique de l'échantillon avec une résolution nanométrique, ce qui permettrait de détecter un éventuel filament conducteur au sein de la couche active du dispositif mémoire. Cette analyse peut également apporter des informations sur les liaisons électroniques des éléments à la condition que la signature spectrale de ces liaisons chimiques soient déjà connues. Bien sûr, il faut combiner plusieurs techniques pour connaître avec précision un dispositif mémoire. En effet, cette méthode de caractérisation par STEM-EELS étant très résolue spatialement, elle ne permet, par exemple, pas de mesurer des grands nombres de séries d'échantillons.

I.C.3.b. Observations STEM-EELS de commutations réalisées *ex-situ*

Cette section s'intéresse aux analyses de mémoires résistives à base d'oxyde par Microscopie Électronique en Transmission (notée « TEM »). La taille nanoscopique du filament conducteur créé lors de la commutation électrique [44–48] induit un fort intérêt pour cette méthode d'analyse. L'observation TEM semble très adaptée à la caractérisation physique et chimique d'un tel nano-objet. La grande force de ce microscope est la possibilité d'associer l'observation structurale à l'analyse élémentaire réalisée par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS de l'anglais « Electron Energy Loss Spectroscopy »). Nous allons présenter ici quelques exemples d'études STEM-EELS, réalisées sur des échantillons mémoires commutés en *ex-situ*.

La Figure I.16 présente les résultats d'une quantification conventionnelle des ions d'oxygène par EELS sur deux dispositifs différents qui intègrent une couche de Cr : α -STO_x comme couche active, l'un est vierge en état de haute résistance, et l'autre est commuté au préalable dans un état de faible résistance. [49] Le principe de ce type de cartographie de quantification est décrit en section II.B.1 de ce manuscrit.

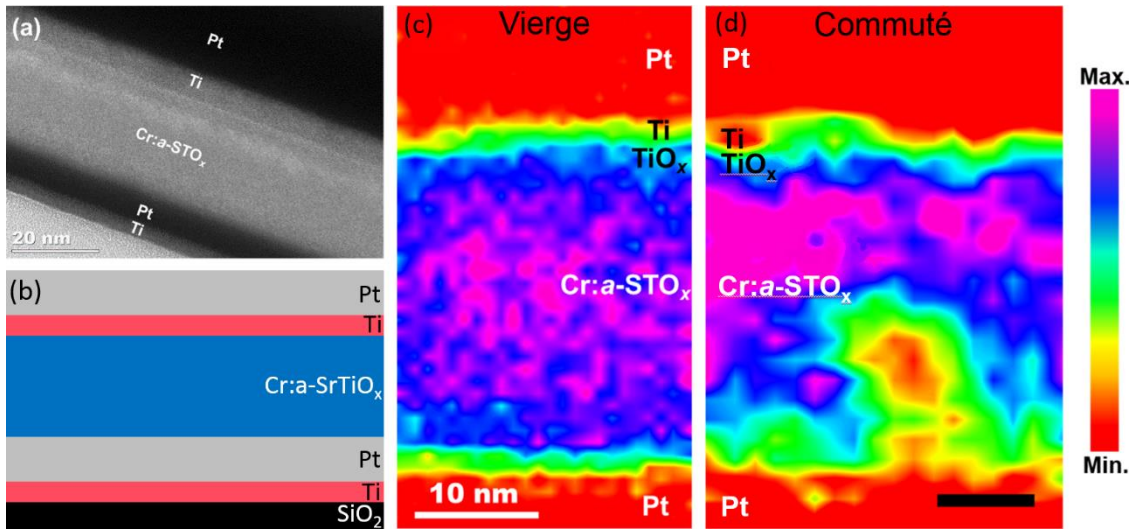


Figure I.16 : a) image TEM et b) schéma de l'empilement mémoire qui utilise Cr :a-STO_x comme couche active ; c) et d) cartographies de « quantification » des ions d'oxygène respectivement sur un échantillon en état vierge et sur un second échantillon en état commuté. Les résultats de ces travaux ont été publiés en 2018 [49].

Les cartographies présentées en Figure I.16(c) et Figure I.16(d) représentent les variations relatives de quantité d'ions d'oxygène en chaque pixel sondé. Les résultats de cette étude montrent qu'il est possible de détecter des faibles variations de distribution d'oxygène à une résolution nanométrique par cette méthode d'analyse. Sur la Figure I.16(d) une zone pauvre en oxygène est visible dans la couche active de Cr :a-STO_x. Cette zone semble correspondre à la formation d'un nanofilament conducteur.

La Figure I.17 montre qu'il est possible de détecter des variations locales de concentration, grâce à l'analyse STEM EELS menée sur une mémoire résistive dont la couche active est constituée de HfO₂ [37]. Les travaux présentés dans cet article portent sur l'oxygène, c'est donc le seuil de perte d'énergie de l'oxygène qui est étudié.

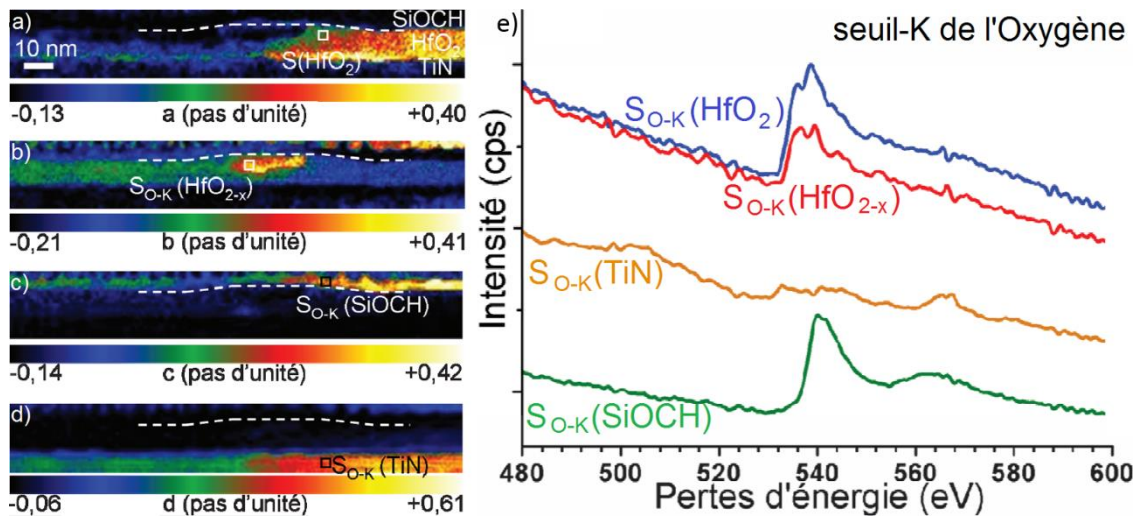


Figure I.17 : Observation en STEM EELS d'un échantillon préalablement commuté par C-AFM l'image a) est une image STEM recolorisée. Les images b) c) et c) sont respectivement des cartographies chimiques des éléments d'oxygène, d'azote, et de titane. Le graphique e) montre la forme du seuil de perte d'énergie de l'oxygène dans chacune des 4 régions sélectionnées en a) b) c) et d) [37].

De plus cette analyse a permis d'étudier, en parallèle, le profil et l'épaisseur de chaque couche de l'empilement mémoire. La Figure I.17 montre qu'il n'y a pas de corrélation entre le profil d'épaisseur relative de la couche active et la concentration en oxygène. L'épaisseur de la lame TEM est homogène dans les régions analysées. Les différentes signatures spectrales du seuil de perte d'énergie de l'oxygène présentées en Figure I.17(e), montrent que cette technique de caractérisation donne également accès à une information corrélée à l'environnement chimique proche des ions d'oxygène, comme nous le verrons plus en détails en section II.A.8.b de ce manuscrit. Toutefois, cette corrélation n'est pas encore parfaitement connue.

Un autre exemple qui exploite la corrélation entre la forme du seuil de perte d'énergie et l'environnement proche de l'élément chimique étudié est présenté en Figure I.18 [50]. L'analyse est réalisée sur la couche active d'une mémoire résistive de $SrTiO_3$, après commutation électrique, de façon à détecter un éventuel changement de composition chimique autour des ions d'oxygène. La Figure I.18 présente deux formes de seuil observées dans l'empilement mémoire commuté, pour les éléments chimiques d'oxygène et de titane.

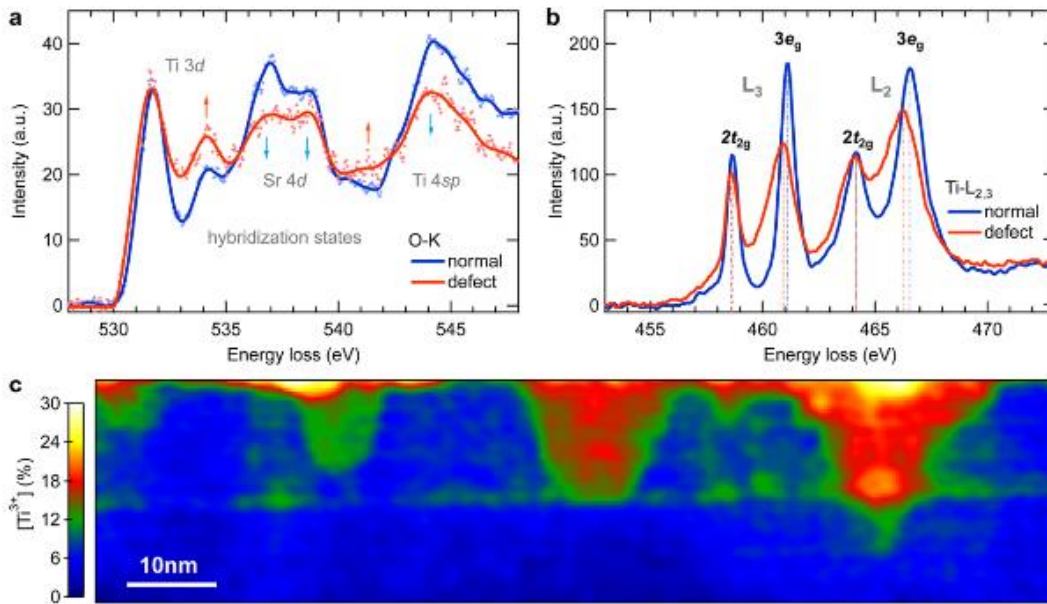


Figure I.18 : a) et b) représentent respectivement deux formes de seuils de perte d'énergie de l'oxygène et du titane, observée par STEM EELS dans la couche active de SrTiO₃ de l'empilement mémoire commuté. La cartographie c) représente le pourcentage de l'une ou de l'autre forme de seuil du titane [50].

La technique d'analyse STEM EELS permet également d'obtenir des informations sur l'environnement et/ou la valence des ions étudiés [50]. Ceci rend la caractérisation par STEM EELS très adaptée à l'étude des mécanismes de commutations des OxRRAM. Les travaux de recherches correspondant à cette Figure I.18 font l'objet d'une étude plus approfondie en section IV.C de ce manuscrit.

L'étude d'échantillon par TEM requiert une préparation d'échantillon particulière pouvant altérer la structure et la composition chimique de l'échantillon, pour cela, l'étude d'un échantillon ayant été commuté préalablement reste délicate. En effet, l'observation de ce type d'empilement mémoire reste ainsi dépendante de la préparation d'échantillon.

I.C.3.c. Observation de commutations électrique en TEM *operando*

Une alternative possible à cette caractérisation d'empilement mémoire préalablement commuté, est donc de commuter l'empilement mémoire au sein même du microscope, permettant ainsi de visualiser directement les phénomènes microscopiques induits par une commutation électrique d'une OxRRAM. Dans cette section I.C.3.c, ne seront présentées que les analyses par TEM *operando* utilisant une alimentation électrique externe et indépendante du microscope.

Ce type d'analyse étant très délicat, il n'y a pas beaucoup de littérature portant sur des caractérisations d'échantillon par TEM *operando*, et encore moins sur la commutation de mémoires résistives. En effet, ce type d'analyse reste vraiment difficile, même si de nombreux laboratoires et industriels s'y intéressent. Les publications les plus pertinentes sont apparues au cours de mes travaux de thèse. Cependant, nous pouvons citer quelques publications pionnières dans ce domaine.

La première publication faisant état d'une expérience de commutation en TEM *operando* et utilisant une alimentation externe était justement effectuée sur un empilement mémoire de type OxRRAM, dont la couche active est composée de CeO_2 [51]. Cette étude avait pour objectif de comprendre le mécanisme de commutation de ce type d'empilement mémoire. La Figure I.19 présente un schéma du montage expérimental mis en place lors de cette étude, ainsi que la courbe de courant mesuré en fonction de la tension appliquée à la cellule mémoire.

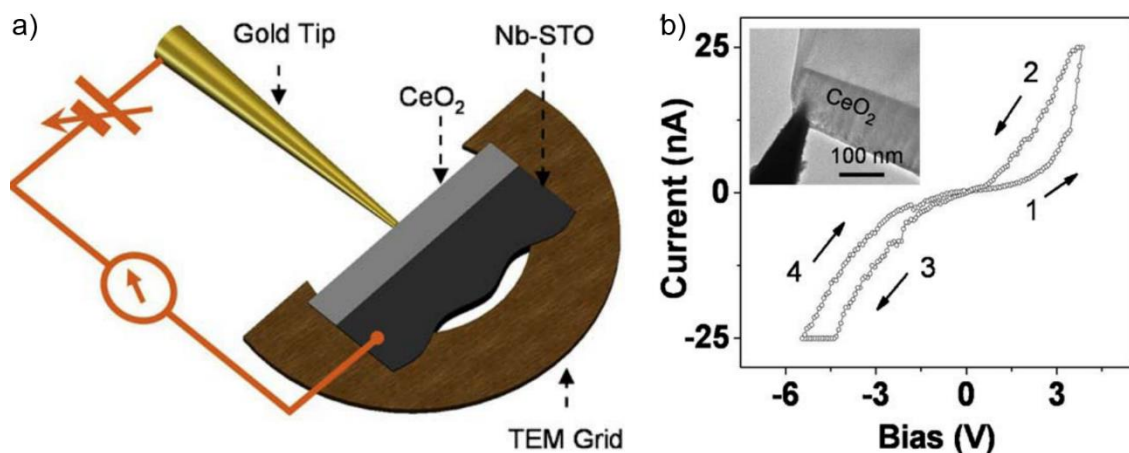


Figure I.19 : a) schéma du montage électrique expérimental utilisant un porte-objet TEM à pointe conductrice. b) courbe de courant mesuré en fonction de la tension appliquée sur l'empilement mémoire, l'image incrustée sur cette courbe est une image TEM de l'échantillon commuté [51].

Les résultats de l'étude présentés en Figure I.19 ont permis de démontrer la faisabilité d'une telle analyse. Cette caractérisation a permis de mettre en évidence un changement de phase cristalline dans cet empilement mémoire [51]. Ces travaux ayant été réalisés en mode TEM, seuls les changements de structures de la couche active ont pu être observés.

Après cette expérience en TEM *operando*, d'autres travaux de caractérisations ont été menés utilisant la méthode d'analyse chimique par STEM EELS, de façon à connaître

l'influence de la commutation électrique d'une OxRRAM sur la distribution spatiale des ions d'oxygènes. La Figure I.20 présente des résultats, issues d'une telle expérience, effectuée sur une mémoire à base de Ta_2O_{5-x} [46].

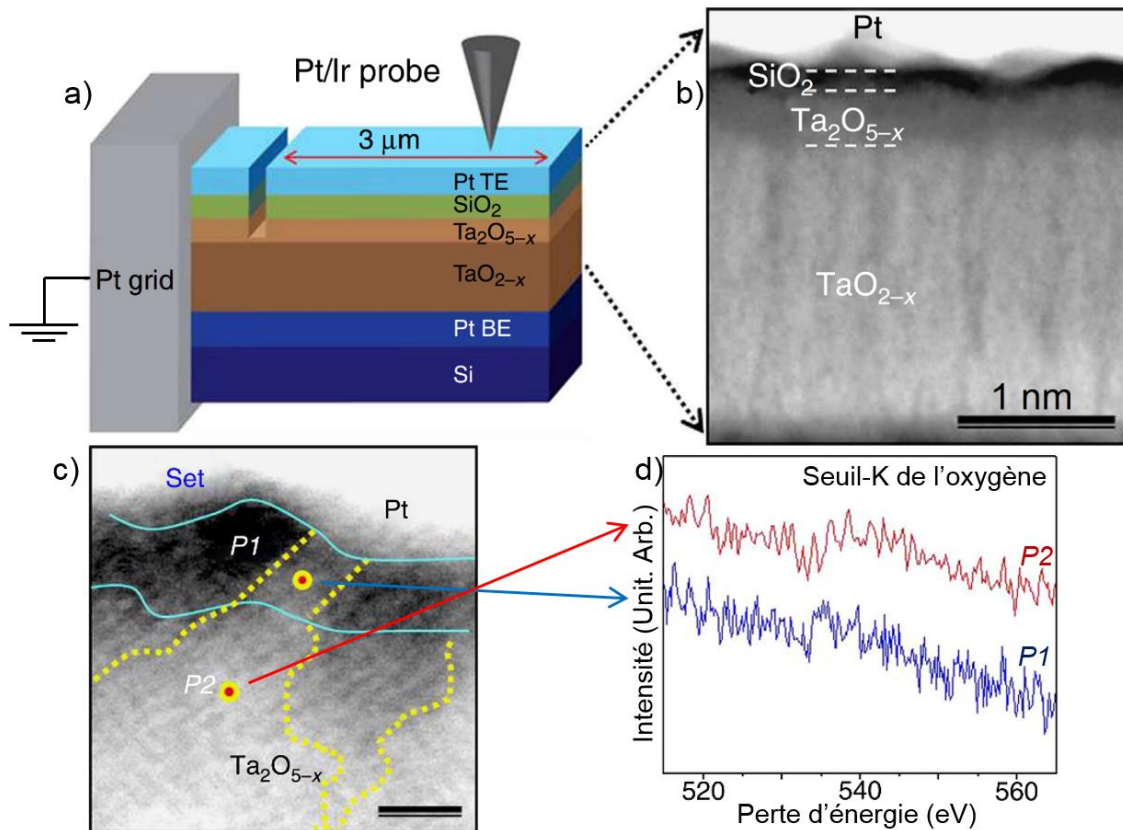


Figure I.20 : a) schéma de la composition attendue de l'empilement mémoire et du montage électrique effectué lors de l'analyse TEM operando b) image STEM HAADF de la région d'intérêt de l'empilement mémoire en état vierge de haute résistance c) image STEM HAADF d'une zone de l'échantillon ayant évolué après la commutation électrique de la mémoire d) spectres de perte d'énergie électronique mesurés sur les points P1 et P2 affichés en (c) [46].

Les résultats de l'étude présentés Figure I.20(a) ont montré que ce type d'expérience permet d'accéder à de nombreuses informations intéressantes concernant l'évolution de l'empilement mémoire lorsqu'il est commuté électriquement. En effet, l'analyse par STEM EELS utilisée lors de cette étude a permis d'effectuer des mesures de concentration chimique, mais également d'analyser l'évolution de la cristallinité de l'empilement mémoire induite par la commutation électrique [46]. La Figure I.20(d) montre aussi qu'une variation infime du seuil de perte d'énergie de l'oxygène est détectable par STEM-EELS conventionnelle sur cet empilement mémoire.

Une étude plus récente, utilisant un porte-objet TEM aux contacts électriques fixes, a été faite sur une mémoire dont la couche active est composée de $SrCoO_{2.5-o}$ [52]. La

Figure I.21 présente la réalisation de cette expérience de commutation électrique dans le TEM au montage électrique innovant.

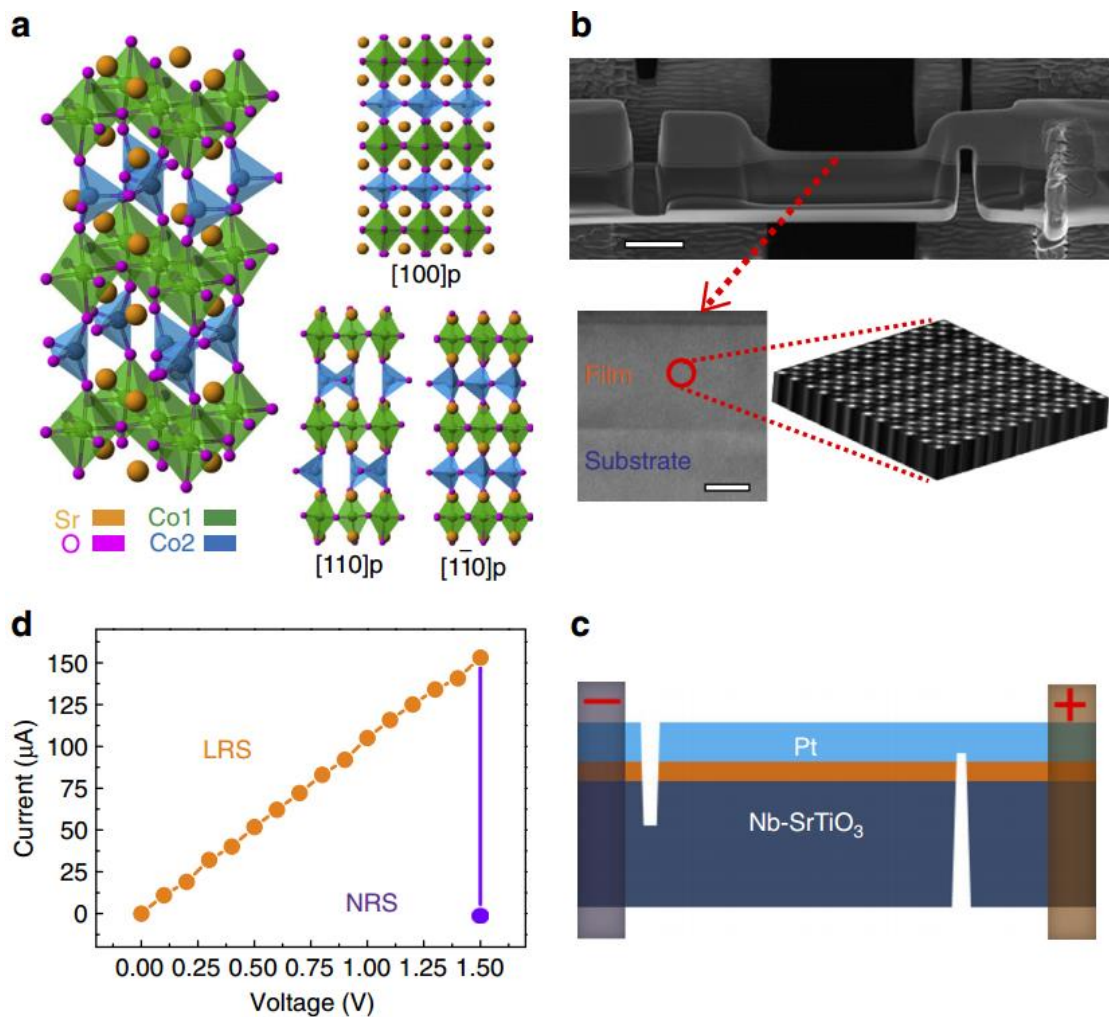


Figure I.21 : a) représentation de la structure cristalline attendue de la couche active de SrCoO_{2.5-σ} à l'état vierge b) image de microscopie électronique à balayage, avec barre d'échelle de 2 μm. c) représentation schématique du montage expérimental dans le TEM. d) Courbe de courant mesuré en fonction de la tension appliquée lors de la commutation *in operando* [52].

L'expérience de TEM *operando* présentée en Figure I.21 a été très novatrice, puisqu'elle a permis de caractériser les changements de composition chimique des colonnes atomiques de la couche de SrCoO_{2.5-σ} induits par la commutation électrique de la mémoire. Bien que les dimensions de ce dispositif mémoire ne soient pas adaptées à l'intégration industrielle, et que l'hystérésis mémoire de la courbe I(V) soit un peu faible, cette expérience est vraiment innovante dans le montage électrique expérimental, réduisant les artefacts induits par la pointe du porte-objet. Ces artefacts seront présentés en détails en section III.A.1.c de ce manuscrit. Cette expérience de commutation par STEM EELS en *operando* présentée en Figure I.21 a également

permis de caractériser avec une très grande précision la composition chimique des colonnes atomiques analysées.

Le résultat d'une seconde expérience utilisant cette géométrie de montage d'échantillon sur un empilement de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ a été aussi publié [53]. La Figure I.22 présente les résultats d'une commutation électrique *in operando* obtenus sur ce mémoire résistive en utilisant un porte-objet TEM « artisanal » aux contacts électriques également fixes.

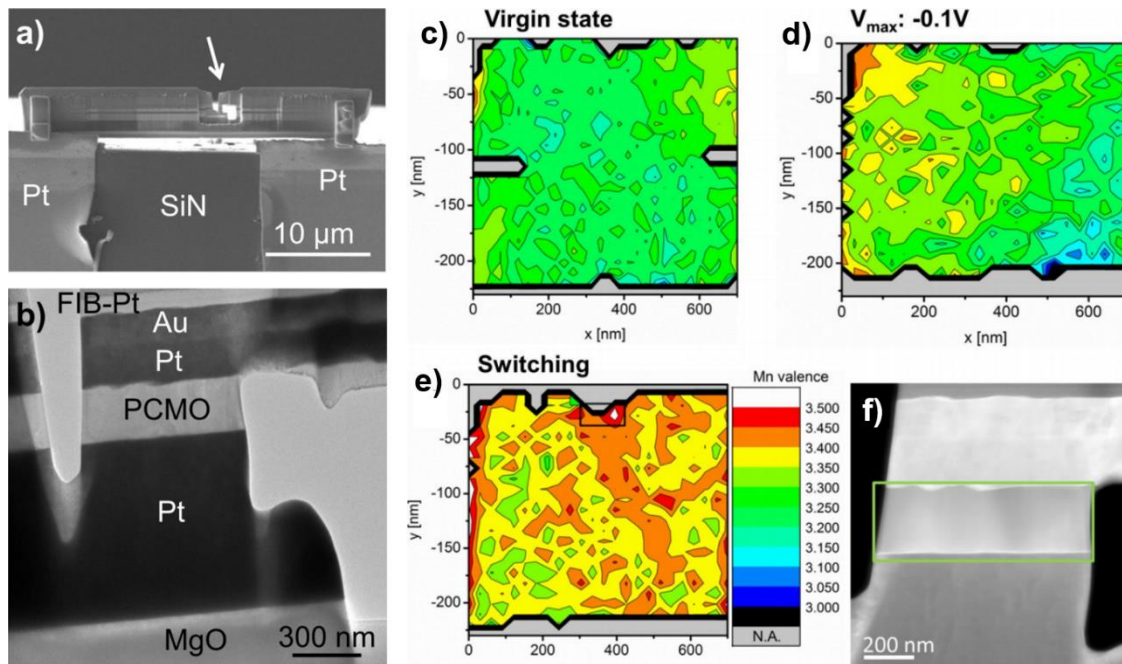


Figure I.22 : Représentation du montage expérimental et des résultats acquis. a) image SEM de l'échantillon préparé en lame mince pour l'étude TEM. b) Image TEM de l'échantillon mémoire à base de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (noté « PCMO ») $x \approx 0.35$. Les représentations c) d) et e) sont des cartographies de valence électronique du manganèse issues d'analyse par STEM-EELS f) image STEM-ADF de la zone d'intérêt analysée de l'image [53]

L'expérience présentée en Figure I.22 est très intéressante puisqu'elle montre la réalisation d'une commutation dans un TEM *in operando* en utilisant un porte-objet fabriqué de façon artisanale. Lors de cette expérience, la spectroscopie de perte d'énergie électronique a également été utilisée pour connaître les variations de valence des ions étudiés, ici le manganèse inclus dans la couche active de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (avec $x \approx 0.35$).

I.C.4. Traitements de données hyperspectrales STEM-EELS par algorithme de démélange

Nous avons vu en section I.C.3.b que la forme des seuils de perte d'énergie des éléments chimiques acquis par STEM EELS peut apporter des informations intéressantes. Les détails sur la forme de ces seuils sont davantage présentés en section II.A.8.b.iii de ce manuscrit.

Des études tendent à montrer qu'il serait probablement intéressant de discriminer les phases chimiques d'une même image hyperspectrale acquise par STEM-EELS [37,46,50,54–57]. Des algorithmes permettant de discriminer les spectres contenus dans une image hyperspectrale ont été développés depuis plusieurs années. Ces algorithmes ont initialement été développés pour automatiser l'interprétation des images hyperspectrales acquises par les satellites météorologiques et les satellites militaires. Le fonctionnement détaillé des algorithmes utilisés pendant mes travaux de thèse est présenté en section III.B.2 de ce manuscrit.

Un des premiers algorithmes de ce genre à être développé a été la Décomposition en Valeurs Singulières (notée « SVD » de l'anglais « Singular Value Decomposition ») [58]. La fonction de la SVD est, grossièrement, d'extraire les « valeurs singulières spectrales » de l'image hyperspectrale originale, en les triant des plus représentées dans l'image aux moins représentées. Le fonctionnement la SVD est très semblable à celui de l'Analyse en Composante Principale (notée PCA de l'anglais « Principal Component Analysis »). Ces algorithmes donnent des composantes spectrales triées par ordre d'importance, en retour.

La SVD et la PCA restent des références à l'heure actuelle dans tous les domaines dans lesquels des spectres sont analysés, et sont encore très utilisées [59–62]. Ces algorithmes sont conçus pour minimiser l'écart entre l'image hyperspectrale initiale et l'image hyperspectrale reconstruite.

Il est possible d'utiliser seulement les premières composantes les plus importantes et les plus significatives pour reconstruire une image hyperspectrale débruitée [63]. Ces algorithmes peuvent également être utilisés, dans une certaine mesure, pour séparer les spectres les plus différents d'une image hyperspectrale [64].

Parmi le florilège important d'algorithmes de démixage hyperspectral, nous allons d'abord présenter un résumé de ceux qui représentent l'état de l'art [65–69]. Quelques essais effectués au cours de mes travaux de thèse sont venus appuyer cette comparaison bibliographique, pour cela nous avons utilisé des images hyperspectrales expérimentales obtenues lors commutations électriques par TEM *operando*. Les algorithmes ayant été comparés sont listés dans le Tableau I.2. Chacun de ces algorithmes est bien distinct dans sa conception, impliquant un principe de fonctionnement propre à chacun. La présentation approfondie de leur fonctionnement propre dépasse le cadre de la thèse, mais de nombreuses références sont disponibles [58–64,66,70–81].

PCA	Principal Component Analysis (FR : Analyse par Composantes Principales)
SVD	Singular Value Decomposition (FR : Décomposition en Valeurs Singulières)
ICA	Independent Component Analysis (FR : Analyse par Composantes Indépendantes)
NMF	Non-negative Matrix Factorization (FR : Factorisation de Matrices Non-négatives)
BLU	Bayesian Linear Unmixing (FR : Démélange Linéaire Bayésien)
N-FINDR	Endmembers Finder (FR : Détecteur de Composantes Spectrales)
MVSA	Minimum Volume Simplex Analysis (FR : Analysis par Volume de Simplexe Minimal)
SISAL	Simplex Identification via Split Augmented Lagrangian (FR : Identification de Simplexe par Lagrangien Augmenté Séparé)
VCA	Vertex Component Analysis (FR : Analysis en Composantes par sommets)

Tableau I.2 : Liste des algorithmes essayés et comparés dans le cadre de mes travaux de thèse pour systématiser le traitement des données hyperspectrales

Ce dernier algorithme est celui que nous avons choisi d'utiliser car il est rapide grâce à ses faibles coûts de calculs informatiques, entre 1 et 2 ordres de grandeur plus faible que les autres algorithmes [82]. Aussi, la VCA semble être particulièrement adaptée et efficace sur les spectres EELS étudiés [54] et a déjà fait ses preuves dans ce domaine [56].

Bien que ces algorithmes soient simples, ils sont fondamentaux et servent généralement de base ou d'initialisation à des algorithmes bien plus complexes. Nous allons passer en revue quelques-uns des algorithmes les plus utilisés, parmi le florilège qui existe.

I.C.4.a. Critères de comparaisons des algorithmes de démixage et de leur performance

Nous allons maintenant présenter quelques critères permettant de comparer les algorithmes entre eux, ainsi que les difficultés rencontrées par ce type de comparaison. Chacun des algorithmes fonctionnant de manière différente, et ayant, pour certains, des objectifs différents, il est nécessaire de cibler des critères communs à tous. Mais ces critères sont, malheureusement, impossibles à établir de façon absolue puisque définir une métrique de jugement conduit *de facto* à avantager l'algorithme ayant pour fonction de maximiser la réussite à cettedite métrique. Par exemple, juger la performance des algorithmes sur une qualité métrique prenant en considération l'erreur entre l'image hyperspectrale d'origine et l'image hyperspectrale reconstruite conduira *de facto* à favoriser la PCA, puisque cet algorithme à justement pour fonction première de minimiser cette erreur, malgré les inconvénients que peut avoir cet algorithme pour les applications de séparations de spectres. Par exemple, il est parfois difficile d'interpréter physiquement les composantes spectrales.

En résumé, la première problématique au centre de ces comparaison d'algorithmes est de définir une métrique impartiale et suffisamment globale pour être mesurée sur tous les algorithmes de ce type. Comme nous l'avons présenté brièvement dans un exemple, il est possible de baser cette métrique sur les images reconstruites, mais il est également possible de comparer, les spectres extraits, l'image hyperspectrale entière, ou bien le temps de d'exécution de l'algorithme, ou encore le nombre d'itérations nécessaire à sa convergence. Mais chacun de ces critères polarise les résultats de la comparaison. Par exemple, l'algorithme de Factorisation Non-négative de Matrices (noté NMF de l'anglais « Non-negative Matrix Factorization ») peut converger dans un minimum local, ce qui peut fausser une éventuelle comparaison, ne comportant qu'une seule exécution de chaque algorithme. Donc, dans le cas d'une comparaison incluant un tel algorithme, de nouvelles problématiques apparaissent, ces problématiques pourraient être résumées sous la forme de questions telles que : « Est-il pertinent de relancer certains algorithmes ? ou bien, est-ce plus judicieux de relancer tous les algorithmes étant comparés ? Si, un ou plusieurs algorithmes sont réexécutés, quels résultats prendre en compte pour chacun d'entre eux ? ».

Une fois que l'objet de la comparaison est choisi, il convient de s'intéresser à la métrique utilisée pour calculer l'écart à l'objectif. Par exemple, dans le cas d'une

comparaison portant sur la différence entre les spectres extraits par les algorithmes et les spectres contenus dans l'image originale, il est possible de calculer cette différence, notamment, par l'utilisation d'un calcul d'erreur quadratique ou par la loi du Khi². De la même façon que précédemment, choisir un calcul polarise *de facto* le résultat de la comparaison.

Une autre difficulté réside dans le choix de l'image hyperspectrale utilisée comme référence lors de la comparaison. En effet, pour calculer avec précision l'écart des résultats avec l'image originale, il est nécessaire d'utiliser en entrée des algorithmes une image dont on connaît parfaitement la composition spectrale. Cette cartographie de référence fait office de « vérité terrain », et est souvent incarnée par une cartographie synthétique, puisque concevoir une image hyperspectrale reste la meilleure façon de connaître parfaitement sa composition. La Figure I.23 illustre schématiquement la composition d'une telle image synthétique, par la combinaison (linéaire ou non) de 5 spectres.

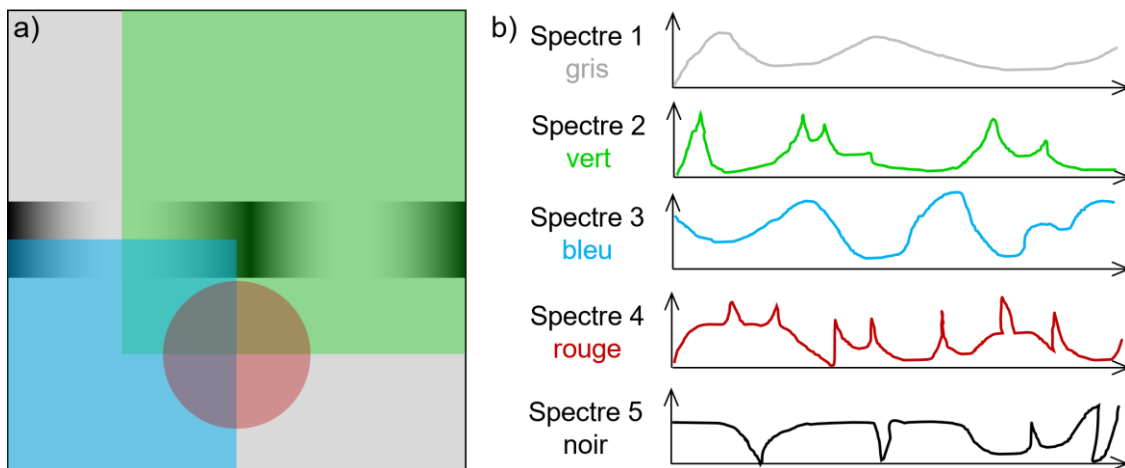


Figure I.23 : a) illustration schématique d'une image hyperspectrale synthétique composée de seulement 5 spectres. b) représentation (non-réaliste) de 5 spectres mélangés (de façon linéaire ou non) formant une image en 3 dimensions.

Comme le montre de manière simplifiée la Figure I.23, une image hyperspectrale synthétique est composée d'une combinaison connue (linéaire ou non) de spectres parfaitement connus, pour être utilisée comme base de départ lors d'une comparaison d'algorithmes. Cette référence permet ensuite de mesurer avec précision les différences entre les résultats des différents algorithmes et l'image hyperspectrale spectrale source.

Cependant, le mélange et les spectres utilisés pour créer cette image de référence vont également influencer la réussite de certains algorithmes. La grande majorité des algorithmes sont exclusivement fait pour séparer des spectres mélangés de façon linéaire [65,73] comme par exemple PPI, N-FINDR, ou encore la VCA. À *contrario*, d'autres algorithmes sont prévus pour séparer des spectres mélangés de façon bilinéaire, ou même non-linéaire [66]. Certaines études complémentaires visent à améliorer l'utilisation des algorithmes en utilisant les proches voisins spectraux [83].

Pour ces raisons, la comparaison de ces algorithmes est très délicate et reste à ce jour un sujet d'étude à part entière [84–86].

I.C.4.b. Applications de ces algorithmes de démixage aux spectres de perte d'énergie électronique (EELS)

De nos jours, il existe une pléthore d'algorithmes différents ayant tous des dispositions particulières, il est impossible de les passer tous en revue ici, cette section a modestement pour objectif de présenter brièvement les algorithmes étant pertinent pour des applications de démixages de spectres de perte d'énergie électronique. En effet, depuis quelques dizaines d'années l'application de ce type d'algorithme de démixage tend à se démocratiser en dehors de leurs applications originelles des images spectrales acquises par satellites [87].

Depuis quelques années, ce type d'algorithme a également été utilisé sur des spectres de spectroscopies de rayons X à dispersion d'énergie et de spectroscopie de perte d'énergie électronique, acquis dans un TEM [88]. Les algorithmes de démixage spectral semblent se développer de plus en plus dans le domaine de la spectroscopie acquise par TEM. Que ce soit sur l'aspect du traitement de données, comme de l'acquisition, en témoigne les travaux de recherche menés par Étienne Monier en thèse de doctorat à l'Université de Toulouse (IRIT/INP ENSEEIHT). En effet, l'étude menée par Étienne Monier porte sur l'utilisation d'algorithme permettant d'optimiser l'acquisition expérimentale des spectres en réduisant la dégradation de l'échantillon tout en conservant la qualité des images hyperspectrales [89–91].

Il est cependant important de garder à l'esprit que tous les algorithmes de démixage de spectres ont pour objectifs de « trier » les spectres présents dans une image hyperspectrale, et pour cela des concessions sur les informations contenues dans les

spectres sont généralement faites. Ces algorithmes peuvent nous donner des informations très intéressantes mais il reste nécessaire de ne pas surinterpréter les résultats, notamment en ne substituant pas le résultat de ces algorithmes à la méthode de traitement de données conventionnelle.

I.D. Orientation du travail de thèse

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la méthode d'observation TEM des ions oxygène, afin de progresser sur la compréhension du mécanisme de commutation des mémoires OxRRAM. Pour ce faire, les travaux effectués se focalisent sur le développement d'une méthode de caractérisation microstructurale et chimique de la couche d'oxyde active de ces empilements mémoires. La compréhension du mécanisme de changement de résistance permettra ainsi d'améliorer et d'optimiser les dispositifs mémoires à base d'oxyde.

Pour ce faire, nous allons mettre en place différents protocoles expérimentaux d'analyses chimiques par STEM EELS *operando*, en ajoutant à la méthode de traitement de données conventionnellement utilisée, l'utilisation d'un algorithme de démixage spectral complémentaire. L'approche choisie est de travailler sur différents types d'échantillons, pour mettre à l'épreuve la méthodologie expérimentale développée dans cette thèse. Le choix des échantillons a donc été fait par rapport à leurs propriétés chimiques et structurales, dans le but de rendre le protocole expérimental de caractérisation adapté à tous types d'OxRRAM. Par ailleurs, ces échantillons doivent avoir des dimensions compatibles avec celles des lames de microscopie électronique en transmission, technique au cœur de ces travaux pour explorer en même temps l'état morphologique, l'état structural et l'état chimique dans la zone active jusqu'à l'échelle nanométrique.

Après avoir introduit les méthodologies expérimentales conventionnelles disponibles et les éléments de réflexion pour appréhender la mise en évidence du filament conducteur dans une lame mince en TEM d'OxRRAM (Chapitre II), nous présentons les protocoles expérimentaux novateurs dédiés à la caractérisation TEM *operando* ainsi que les avancées faites lors de ces travaux de thèses dans ce domaine (Chapitre III). Le développement des techniques expérimentales, et des traitements de données nous a amené à observer la commutation d'un échantillon de SrTiO₃, déjà très

Chapitre I - Mémoires résistives à base d'oxyde et méthodes d'observation operando
renseigné dans la littérature, de façon à mettre à l'épreuve ses innovations (Chapitre
IV). Enfin nous appliquerons ce protocole expérimental à un empilement mémoire à
base de La_2NiO_4 pour en comprendre davantage sur les mécanismes de commutation
de ce type de dispositif (Chapitre V).

II. Techniques de caractérisation conventionnelles adaptées aux mémoires résistives

II.A. Microscopie Électronique en Transmission

Le Microscope Électronique en Transmission (noté MET en français ou TEM pour le sigle Transmission Electron Microscopy en anglais) est un outil offrant de nombreuses possibilités de caractérisation sur des échantillons préparés en lame mince (méthodes de préparations détaillées dans une autre partie de ce manuscrit II.B). La versatilité et la résolution spatiale de cet instrument le placent au cœur des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit. La majorité des informations contenues dans ce chapitre sont tirées des références [92–95].

II.A.1. Introduction

La microscopie électronique en transmission est une méthode d'imagerie tirant profit de la longueur d'onde des électrons pour caractériser des objets microscopiques. Ce type de microscope peut permettre d'acquérir des images à la résolution atomique. Le contraste et la résolution des images acquises sont la conséquence de nombreux phénomènes et interactions physiques, et sont détaillés en section II.A.5 de ce chapitre. Avant de présenter le mode d'imagerie en balayage (noté STEM - seul mode utilisé pendant mes travaux de thèse), il est nécessaire en premier lieu d'introduire une brève description du principe de fonctionnement de l'instrument : le Microscope Électronique en Transmission. Ensuite, nous présenterons les différents modes d'imagerie utilisés ainsi que leur fonctionnement respectif. Après cela, nous verrons les interactions électron-matière en section II.A.6, ce qui nous conduit à la détection d'éléments chimiques. Via l'analyse des électrons ayant interagi, ce type de microscope possède l'avantage de combiner l'imagerie et l'analyse chimique localisée, comme nous le verrons plus loin dans la section II.A.8. Cette détection se fait par spectroscopie dispersive en énergie des photons X (EDX, pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) et spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS, Electron Energy

Loss Spectroscopy) dont nous détaillerons le principe. Ensuite nous abordons les méthodes de traitements de données conventionnelles section II.B pour enfin présenter en section II.C la préparation d'échantillon qui joue un rôle de premier plan dans la qualité et l'interprétation des images et des analyses chimiques. Nous détaillerons ce point dans les parties II.A.7 et II.A.8.

II.A.2. Principe

Le fonctionnement d'un TEM repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons accélérés à haute énergie (généralement entre 80 kV et 300 kV) avec le matériau constituant l'échantillon qu'il traverse. L'échantillon analysé peut avoir une épaisseur pouvant, par exemple, descendre jusqu'à 30 nm dans le cas d'un échantillon préparé par une sonde ionique focalisée et suivant les besoins de l'analyse [96]. En effet, pour rendre compte des interactions entre les électrons et la matière, l'échantillon doit être transparent aux électrons. La microscopie électronique en transmission permet alors d'obtenir des informations sur la morphologie, la cristallographie, et l'environnement local des atomes.

Le TEM se présente en plusieurs parties, à savoir le module de haute tension pour générer et accélérer les électrons, la colonne pour focaliser et guider les électrons, les pompes à vides pour minimiser les interactions des électrons avec autre chose que l'échantillon. La colonne est la partie qui nous intéresse tout particulièrement puisque c'est cette partie du microscope qui détermine les conditions « optiques » de l'analyse. La colonne est composée de lentilles magnétiques, diaphragmes, et correcteurs, constituant le corps du système « optique » du microscope. Ainsi le faisceau électronique est guidé, focalisé, et observé après avoir traversé l'échantillon. Pour se faire, la colonne est composée, d'un canon à électrons, un système condenseur permettant de contrôler la convergence du faisceau, une lentille objectif permettant la formation de l'image (selon le mode d'observation), un système de lentilles (intermédiaires, projecteurs) permettant d'assurer l'agrandissement et la projection de l'image sur l'écran et un système de détecteurs. Ces différentes pièces sont présentées en Figure II.1. Cette colonne est maintenue sous vide d'environ 10^{-5} Pa de façon que les électrons formant le faisceau n'interagissent qu'avec l'échantillon.

Différents types de canon à électrons existent pour extraire les électrons utilisés. Dans le cadre de cette thèse, tous les microscopes utilisés sont dotés d'un canon à émission de champ (souvent notés FEG pour Field Emission Gun).

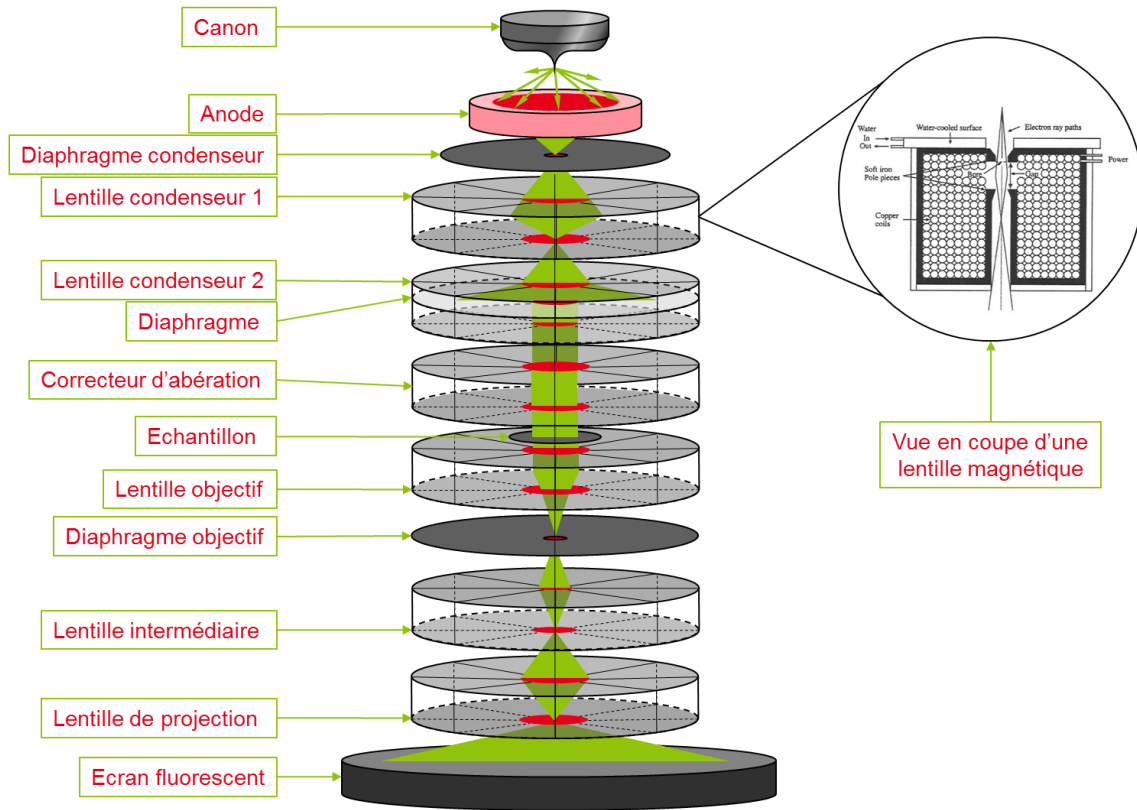


Figure II.1 : Schéma de l'architecture d'un microscope électronique en transmission.

Les lentilles électromagnétiques (lentilles condenseur, objectif, intermédiaire et projecteur) permettent de focaliser le faisceau d'électrons grâce à un bobinage de spires circulaires en cuivre et de pièces polaires en fer doux en faisant converger les électrons sous l'action d'un champ magnétique. Les lentilles condenseurs et le diaphragme en sortie de l'accélérateur focalisent le faisceau sur l'échantillon. Quant à la lentille objectif du microscope, elle permet de former une image de l'objet. La lentille projecteur permet de projeter l'image de l'objet ou de la figure de diffraction sur un écran ou une caméra à transfert de charge (appelée caméra CCD). Cette caméra CCD est installée sous l'écran fluorescent amovible, en bout de colonne. Aussi, grâce aux lentilles intermédiaires, il est possible de passer d'un mode diffraction à un mode image et vice-versa. En effet, ce type de microscope peut être utilisé selon différents mode d'analyse.

Il est à noter que ce type de microscope s'accompagne toujours d'un système de refroidissement permettant de maintenir l'ensemble des lentilles, et correcteurs à une

Chapitre II - Techniques de caractérisation conventionnelles adaptées aux mémoires résistives
température raisonnable en deçà de la température de fusion, (en évacuant de l'ordre de 10 kW d'énergie thermique).

II.A.3. Les modes d'observation possibles

Les interactions coulombiennes entre les électrons du faisceau incident et les atomes du matériau (noyau et couche électronique) conduisent à différents types de diffusion des électrons transmis, ainsi qu'à des phénomènes de diffraction suivant l'état de cristallinité du matériau. Il est possible de mettre en évidence le type d'interaction souhaitée, suivant la configuration du système optique électronique choisie.

En effet, il est possible de modifier la configuration du système optique du microscope puisque les bobines formant les lentilles magnétiques sont des lentilles à propriétés variables. La distance focale de ces lentilles change en fonction du courant qui les traverse. De plus, leur inclinaison par rapport à « l'axe optique » du microscope est également modulable, ce qui permet par un jeu de lentilles d'appliquer un décalage (virtuel ou réel) du faisceau électronique par rapport à « l'axe optique ». De même, les diaphragmes peuvent être décalé par rapport à « l'axe optique ». Cette grande modularité des composants du microscope contribue fortement à la polyvalence de cet instrument, puisqu'elle permet l'utilisation de nombreux modes d'observations.

Les deux modes principaux sont le TEM et le STEM (Scanning TEM). Le mode TEM est le mode le plus simple d'utilisation, et, a été le premier à être inventé par Ernst Ruska en 1931. Cependant, il est à noter que ces deux modes regroupent en réalité une multitude de géométries électroniques du faisceau aussi appelées « modes », comme nous le voyons dans ce chapitre. Chaque mode présente donc une configuration différente de ces éléments d'optique électromagnétique, faisant donc état d'une géométrie d'optique électronique originale du faisceau.

II.A.3.a. Mode TEM : imagerie conventionnelle

Le fonctionnement du mode TEM est basé sur l'analyse de la figure d'interférence, résultant de l'interaction entre l'onde plane qui compose le faisceau et le matériau de l'échantillon.

Le mode d'imagerie conventionnel est généralement appelé très simplement « mode TEM ». La Figure II.2 présente la géométrie du faisceau électronique *ante*-échantillon

utilisée lors de ce type d'observation en mode TEM. Cette géométrie du système optique permet de former le faisceau électronique incident de façon parallèle et large.

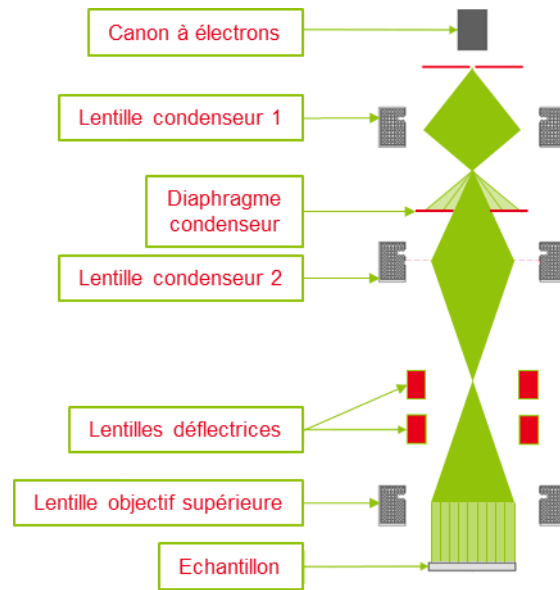


Figure II.2 : Schéma en coupe de la géométrie optique électronique du faisceau incident pré-échantillon, en mode conventionnel TEM : faisceau incident parallèle.

Il est à noter que pour interpréter les images à très fort grossissement, acquises par ce mode, il est souvent nécessaire de réaliser une simulation numérique. En effet, ces images peuvent être soumises à des artefacts, et rendre leur interprétation difficile, particulièrement concernant les images ayant une résolution atomique ou inférieure.

Il est possible de passer d'un mode à un autre en changeant le courant dans les lentilles intermédiaires. Cela fait varier la distance focale et ainsi, projeter sur le plan objet de la lentille projecteur ou bien l'image ou bien le cliché de diffraction de l'échantillon. Ces deux géométries électroniques se différencient par la configuration après l'échantillon et sont présentées immédiatement ci-après.

II.A.3.a.i. Mode image

L'imagerie ou mode image TEM se fait en illuminant de façon quasi-parallèle l'échantillon, le faisceau incident est assimilé à une onde plane (comme en microscopie optique). Pour éclairer de cette façon l'échantillon, le système optique est réglé de façon que la lentille objectif forme une image de l'échantillon sur son plan focal, comme sur le schéma de la Figure II.3. L'image est par la suite agrandie par un système de lentilles de projection puis projetée sur un écran fluorescent ou acquise via une caméra CCD.

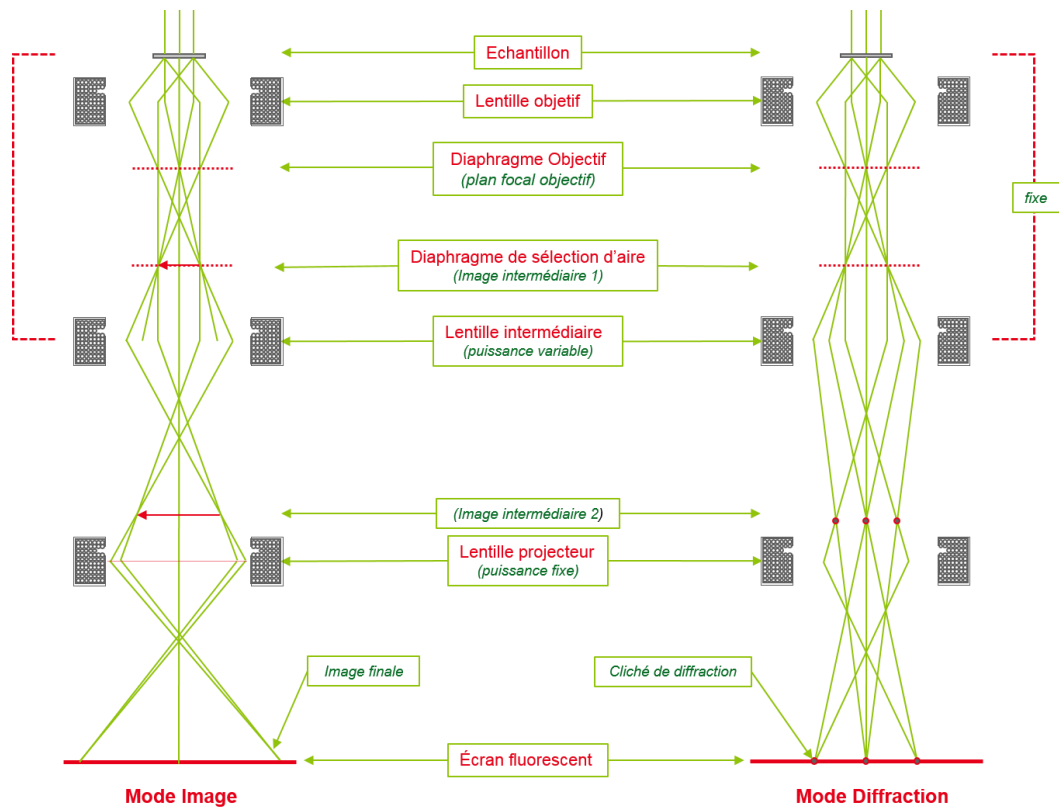


Figure II.3 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission en mode image et en mode diffraction.

L'observation via le TEM en mode image se fait par l'analyse de la figure d'interférence formée par le faisceau électronique transmis. Cette figure d'interférence est très sensible à l'orientation du cristal, à l'épaisseur de l'échantillon et à l'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau incident. De ce fait, si l'échantillon analysé est tordu ou gondolé, les figures d'interférences subissent des distorsions, via des interférences constructives et destructives. Ces distorsions rendent l'interprétation difficile, voire impossible. Des simulations numériques sont alors nécessaires pour interpréter les figures d'interférence projetées. De la même manière, un échantillon dont l'épaisseur varie, conduit à des distorsions d'interférences.

Or, il est très difficile de préparer un échantillon fin ayant des faces parfaitement parallèles, et que celui-ci ne gondole pas. Pour pallier ces effets, une solution consiste à réduire la zone illuminée. De cette façon, à l'échelle locale l'échantillon apparaît droit, homogène, et monocristallin.

Il existe deux façons de réduire la zone du volume illuminé. La première consiste à faire converger le faisceau qui est habituellement parallèle en mode TEM. Dans cette géométrie, les taches de diffraction deviennent des disques et non des taches

ponctuelles, puisque leur taille dépend de l'angle de convergence du faisceau incident. Mais la deuxième solution est la plus stable et la plus utilisée : il s'agit de la diffraction par sélection d'aire faisant intervenir un diaphragme permettant de réduire la surface à analyser.

II.A.3.a.ii. Mode diffraction par sélection d'aire

Il est donc possible de passer du mode image au mode diffraction en changeant le courant dans les lentilles intermédiaires. Cela va faire varier sa distance focale et projeter sur le plan objet de la lentille projecteur non plus l'image mais la figure de diffraction. Ce changement est représenté sur la Figure II.3 noté « mode diffraction » du mode TEM. De plus, l'aide d'un diaphragme placé dans un plan conjugué de l'échantillon (plan image de la lentille objectif et qui revient à placer un diaphragme virtuel au niveau de l'échantillon), on illumine un volume réduit mais toujours avec un faisceau parallèle.

Le rapport du grandissement de $1/25$ (grandissement inverse de la lentille objectif) fait que les sélections d'aire ne peuvent être inférieures à $0,4 \mu\text{m}$, puisque sélectionner une aire de cette taille ou plus petite conduit inévitablement à une incertitude en raison de l'indétermination sur sa position à cause de l'aberration sphérique de la lentille objective.

II.A.3.a.iii. Champ clair et champ sombre

Une fois cette géométrie de sélection d'aire mise en place, il est possible d'effectuer des images en champ clair (noté BF pour Bright Field en anglais) et en champ sombre (noté DF pour Dark Field) en sélectionnant le faisceau direct ou celui diffracté respectivement. Un deuxième diaphragme permet donc de passer du mode de sélection d'aire, au mode champ clair et/ou champ sombre. De nos jours, sur les microscopes électroniques en transmission, un simple bouton sur la console de commande permet de passer à ce mode directement depuis le mode image, les variations de courant dans les lentilles et l'insertion des diaphragmes étant automatisées.

Peu importe l'échantillon à analyser, qu'il soit cristallin ou non, le passage d'un faisceau électronique en son sein, donnera toujours un faisceau transmis direct, c'est-à-dire un faisceau sur le même axe et la même direction que le faisceau incident. De la même manière, il y a toujours un ou plusieurs faisceaux transmis indirect (diffusés

ou diffractés). C'est la proportion entre l'intensité de ces deux faisceaux transmis (direct et indirect) qui varie selon les échantillons et les modes utilisés.

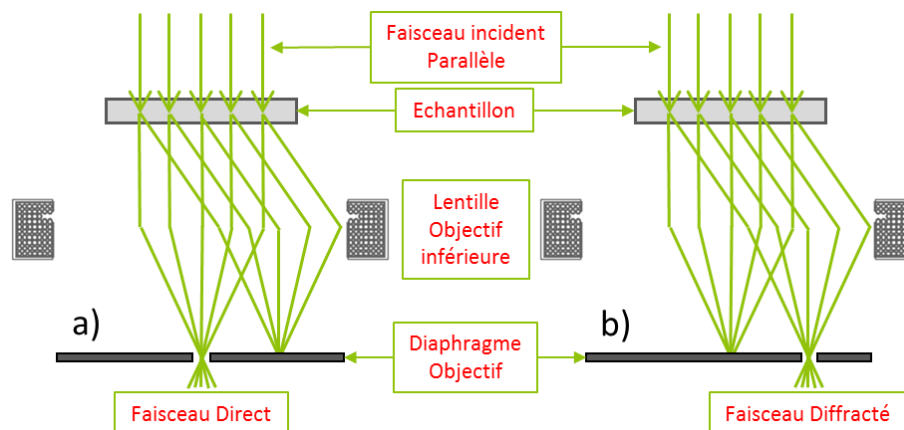


Figure II.4 : Géométrie de diffraction en a) fond clair, et en b) fond sombre, dans le microscope électronique en mode diffraction.

La Figure II.4 présente les géométries de diffraction correspondant à une acquisition d'image en fond clair en Figure II.4(a) et en fond sombre en Figure II.4(b). Ces deux géométries se différencient par la position du diaphragme objectif permettant de sélectionner l'aire d'intérêt. Comme l'illustre la Figure II.4, le passage d'une image en champ clair à une image en champ sombre se fait donc simplement par la sélection d'un des faisceaux transmis. En réalité, de nos jours, lors de l'utilisation du TEM en mode champ sombre une inclinaison astucieuse du faisceau incident par rapport à l'échantillon, permet de faire passer le faisceau diffracté par le même diaphragme central qu'utilisé en mode champ clair.

Pour former une image en fond clair, le diaphragme objectif est positionné de façon à sélectionner le faisceau transmis direct. L'image formée est alors brillante aux endroits où le faisceau direct est le plus intense, comme le vide. En ce qui concerne le mode fond noir (ou champ sombre), on sélectionne via le diaphragme objectif un faisceau d'électrons diffractés. Sur l'image les zones brillantes sont alors celles qui ont diffractées et diffusées suivant la direction sélectionnée. Le vide autour de l'échantillon ne dévie pas les électrons du faisceau incident, l'image apparait donc en champ sombre.

II.A.3.b. Mode STEM

Ce second mode du TEM est un mode dynamique, il est appelé STEM (pour Scanning TEM). Dans ce mode la géométrie du système optique est radicalement différente

puisque le faisceau incident n'est plus parallèle mais focalisé en un point, appelé « sonde ».

La Figure II.5 représente la géométrie de l'optique électronique de ce mode STEM. Le faisceau condensé en une sonde balaie ainsi chaque point de l'échantillon afin d'en créer une image pixel par pixel. De ce point de vue l'imagerie en balayage (STEM) est sensiblement différente de l'imagerie en faisceau statique parallèle (TEM). L'observation STEM est sensible au numéro atomique des éléments chimiques sondés.

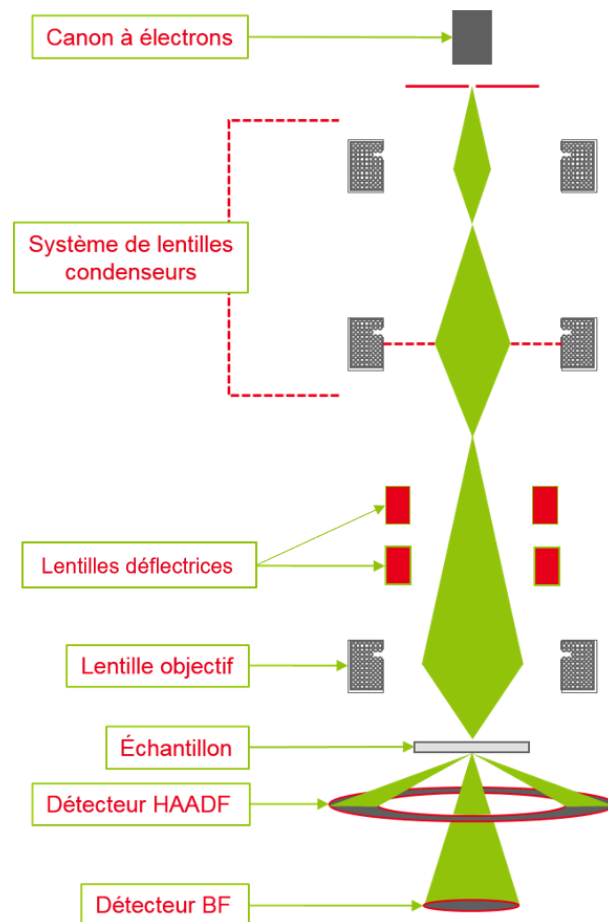


Figure II.5 : Illustration schématique du mode d'imagerie STEM. Le détecteur HAADF (de l'anglais High-Angle Annular Dark Field) permet de détecter les électrons diffractés aux grands angles. Le détecteur BF (de l'anglais Bright-Field) permet d'acquérir une image en champ clair

Le mode STEM est très couramment utilisé pour l'imagerie car la géométrie optique particulière permet de s'affranchir des lentilles post-échantillon (à savoir les lentilles objectif inférieure, intermédiaire inférieure et lentille projecteur présentées en Figure II.3). Ceci a pour conséquence d'éviter les aberrations induites par d'éventuelles lentilles.

De par la précision de la sonde électronique, ce mode est le mode de référence pour les techniques d'analyses chimiques. Ce faisceau électronique condensé permet de connaître avec précision l'emplacement de l'échantillon sondé correspondant à chaque pixel, et donc de cartographier précisément l'échantillon.

II.A.3.b.i. Champ clair et champ sombre

Le STEM peut aussi être utilisé en champ clair et/ou en champ sombre. Généralement lors d'une analyse les deux modes sont utilisés simultanément. En effet, dans le cas du mode STEM les images en champ clair et en champ sombre sont acquises par trois détecteurs circulaires et concentriques, comme le montre la Figure II.6. Chacun de ces trois détecteurs est dédié à un type d'image spécifique.

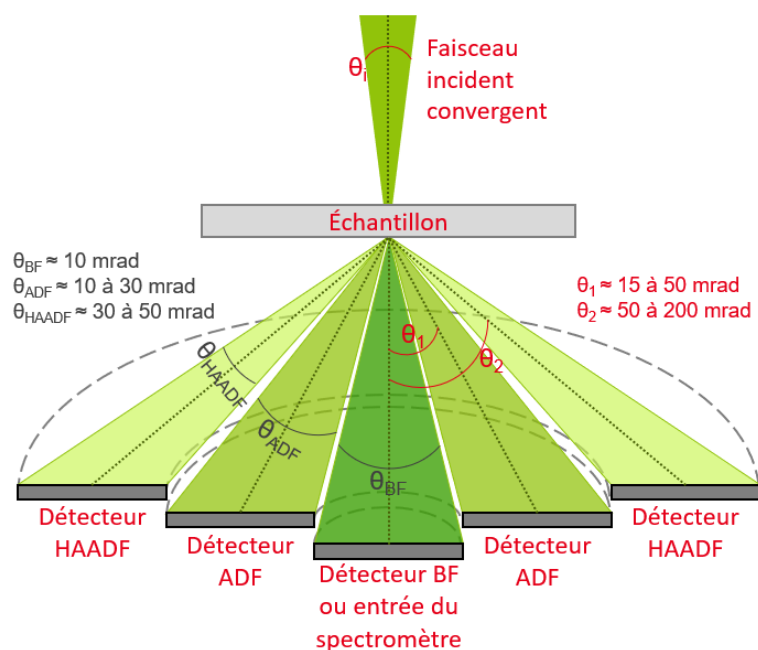


Figure II.6 : Vue schématique en coupe de la détection STEM en fonction de l'angle de déviation des électrons transmis. La désignation HAADF vient de l'anglais : High Angle Annular Dark Field, la désignation ADF de l'anglais : Annular Dark Field et le sigle BF de : Bright Field.

Comme dans le cas du mode TEM, l'image en champ clair est obtenue à partir des électrons du faisceau transmis direct, et donc par le détecteur central. L'image en champ sombre est ici créée par le détecteur annulaire, qui capte les électrons diffractés et diffusés. L'image alors formée est appelée image annulaire en champ sombre, et notée image ADF (pour Annular Dark Field). Dans le cas du mode STEM, il y a également un second détecteur plus large et extérieur aux deux autres, qui lui aussi capte des électrons déviés de leur direction d'incidence. Ce détecteur annulaire plus

large placé en amont du détecteur champ clair et du détecteur annulaire en champ sombre (Figure II.6) permet de collecter, aux grands angles, les électrons dont la diffusion est incohérente à des angles compris entre 50 mrad et 250 mrad (Figure II.6). Ces électrons diffusés élastiquement sont utilisés pour la formation d'images appelées images HAADF (de l'anglais : High Angle Annular Dark Field). Dans ce mode les contrastes sont très majoritairement corrélés à la masse des éléments chimiques sondés, comme nous le verrons en section II.A.5. En effet, les électrons du faisceau incident subissent une déflexion induite par les éléments, et les colonnes atomiques de l'échantillon.

Les détecteurs annulaires concentriques ne se font pas d'ombre entre eux, ainsi chaque prise de vue d'une même zone est généralement effectuée par deux, voire trois méthodes complémentaires, BF, ADF et HAADF.

La Figure II.7 présente deux images d'une même zone, une image STEM en champ clair (BF) en Figure II.7(a) et une image STEM en champ sombre (HAADF) en Figure II.7(c).

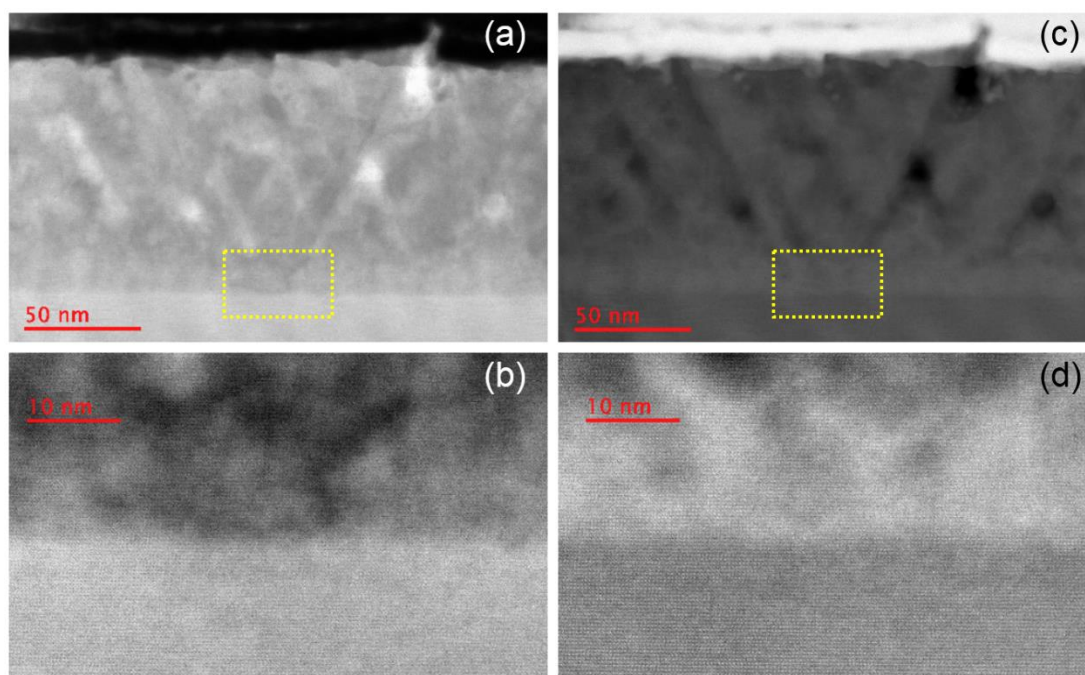


Figure II.7 : Images d'une mémoire de SrTiO_3 dans son état initial, composée d'une couche active de SrTiO_3 sur un substrat de SrTiO_3 dopé niobium en structure pérovskite. Les images (a) et (b) sont acquises en mode STEM en champ clair (BF). L'image (b) est un agrandissement de la zone encadrée sur l'image (a). Les images (c) et (d) sont aussi acquises en mode STEM mais cette fois-ci en champ sombre annulaire aux grands angles (noté HAADF).

Les colonnes atomiques apparaissent en sombre sur l'image en Figure II.7(b) et en clair sur la Figure II.7(d), ces images sont respectivement des images en champ clair et champ sombre. D'après les images présentées en Figure II.7(a) et Figure II.7(c), il pourrait apparaître raisonnable de penser que l'une est le négatif de l'autre. Or, ce n'est pas le cas, puisqu'en pratique les images STEM en champ clair (BF) sont sensibles aux taux de remplissage des couches électroniques des éléments sondés, ainsi qu'à d'autres contributions plus faibles, comme la diffraction ou bien l'orientation de la structure du matériau en raison de l'effet de canalisation [97], a contrario des images STEM en champ sombre (HAADF) dont le contraste est principalement régi par la masse des éléments sondés. Il est à noter que le contraste des images HAADF peut également être affecté en moindre mesure par les lignes HOLZ, qui seront abordées un peu plus en détails en section II.A.5 de ce chapitre. Ces deux modes « champ clair » et « champ sombre » ne sont donc pas l'inverse l'un de l'autre, car leur contraste respectif ne représentent pas les mêmes propriétés du matériau.

II.A.4. Instruments et conditions d'analyses utilisées

Ces travaux de thèse ont été menés sur la Plateforme de NanoCaractérisation (PFNC) de Minatec (CEA – Grenoble). Cette plateforme rassemble de nombreux instruments de pointe partagés par différents laboratoires de recherche. Parmi les microscopes électroniques en transmission disponibles sur la plateforme, quatre TEM ont principalement été utilisés.





Constructeur	FEI	FEI	FEI	FEI
Modèle	Tecnaï G2 F20	Titan Osiris	Titan Themis	Titan Ultimate
Photo				
Type de source	FEG	XFEG	XFEG	XFEG
Monochromateur	Non	Non	Non	Oui (≥ 0.18 eV)
Tension d'accélération	200 kV	80 kV – 200 kV	80 kV – 200 kV	80 kV – 300 kV
Correcteur d'aberration sphérique	Non	Non	Oui	Oui (condens. de type DCOR) de marque CEOS + img
Caméra	CCD 2k x 2k	BM Ultrascan 2k x 2k	4k x 4k CMOS	2 Caméras 2k x2k (pré et post filtre) + FluCam
Spectromètre de pertes d'énergie	Filtre Gatan Quantum (STEM – EELS)	Filtre Gatan Quantum (STEM – Fast Dual EELS)	Filtre Gatan Quantum (STEM – Fast Dual EELS)	Filtre Gatan Quantum (STEM – Fast Dual EELS)
Détecteur de rayons-x		« Super X » 4SDD (Bruker)	« Super X » par Bruker	
Autres types d'analyses possibles	TEM, STEM (BF/DF et HAADF)	TEM, STEM (BF/DF et HAADF)	TEM, STEM (BF/DF et HAADF), holographie, tomographie, précession	TEM, STEM (BF/DF et HAADF), holographie, tomographie, précession

Tableau II.1 : Caractéristiques des microscopes électroniques à transmission utilisés durant cette thèse.

Le Tableau II.1 reprend les caractéristiques de chacun des microscopes utilisés lors de mes travaux de thèse.

II.A.5. Contraste et résolution spatiale

Le contraste élevé et la résolution spatiale atomique du TEM sont les principales caractéristiques qui font de cet instrument un outil de prédilection pour imager les dispositifs de microélectronique. Cette section a pour objectif de présenter la façon dont sont déterminées ces caractéristiques.

Comme expliqué précédemment, lors de l'utilisation du microscope en mode TEM champ clair, l'échantillon est homogènement « éclairé » par le faisceau électronique.

Le contraste de l'image, obtenue lors d'une telle acquisition, est lié à la déflexion subie par les électrons et induite par les atomes de l'échantillon, mais aussi à la diffraction dans le cas d'un échantillon cristallin.

D'après la loi de Rutherford, la probabilité qu'un électron soit diffusé aux grands angles est proportionnelle à Z , Z étant le numéro atomique de l'atome du matériau analysé. La valeur de l'intensité du signal électronique en HAADF est modulée par l'angle de collection, de l'ordre de 20 mrad. On considère en général l'intensité comme étant proportionnelle à Z^β avec β compris entre 1,6 et 2, en fonction des conditions d'imagerie. Ainsi les images prises dans ce mode STEM HAADF auront un contraste essentiellement chimique, puisque les éléments les plus lourds apparaîtront plus brillants. Mais le contraste est également affecté au second ordre par l'épaisseur de l'échantillon, puisque plus l'échantillon est épais, plus il y aura d'interactions. Il est alors possible de considérer que l'intensité du faisceau est proportionnelle à $t.(Z^\beta)$, t étant un coefficient lié à l'épaisseur de l'échantillon. Nous avons donc :

$$I \propto t.(Z)^\beta \quad \text{avec} \quad \begin{cases} I \equiv \text{intensité du signal HAADF} \\ t \equiv \text{épaisseur locale de l'échantillon} \\ Z \equiv \text{le numéro atomique de l'élément} \\ \beta \equiv \text{un facteur correctif } (1,6 \leq \beta \leq 2) \end{cases} \quad \text{Équation II.1}$$

Il est à noter que des lignes HOLZ peuvent se former lorsque les disques de diffraction étudiés sont associés à une zone de Laue d'ordre supérieure ou égale à 1, et ces lignes atténuent la luminosité globale du disque de diffraction d'ordre 0. Les lignes HOLZ sont causées par l'intersection du disque avec la sphère d'Ewald surtout lorsque l'écart aux conditions de Bragg varie très rapidement lors du déplacement dans les disques de diffraction [98]. Les lignes HOLZ reflètent le caractère tridimensionnel de la diffraction.

De façon générale, on peut chercher à exprimer la résolution spatiale d'un microscope électronique en transmission comme étant liée, en première approximation à la longueur d'onde des électrons. En utilisant dans un premier temps la loi de Broglie pour exprimer la longueur d'onde des électrons :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e V e}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} h \equiv \text{la constante de Planck} \\ m_e \equiv \text{la masse de l'électron} \\ e \equiv \text{la charge de l'électron} \\ V \equiv \text{la tension d'accélération} \end{cases} \quad \text{Équation II.2}$$

Il est à noter que la longueur d'onde est d'autant plus faible que la tension d'accélération est élevée, et donc la résolution s'accroît. Cependant, les dommages sur l'échantillon sont plus importants, lorsque la tension augmente. La vitesse des électrons dans le microscope atteint 70% de la vitesse de la lumière avec une tension d'accélération de 200 kV, et il faut alors considérer les effets relativistes :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \times \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{e \cdot V}{2m_e c^2}}} \quad \text{Équation II.3}$$

A 200 kV et à 300 kV (deux valeurs de tension couramment utilisées), λ vaut respectivement 2,51 pm et 1,96 pm. En pratique cette résolution n'est pas atteinte à cause des aberrations des lentilles magnétiques, et la résolution des images est alors limitée par les correcteurs d'aberrations, monochromateurs, et autres options, disponibles notamment sur les microscopes de la plateforme de nanocaractérisation. Il est par exemple, possible d'atteindre des résolutions de 0,1 nm sur les FEI Titan Themis et FEI Titan Ultimate utilisés dans le cadre de cette thèse.

Le mode d'observation TEM donne une résolution spatiale très élevée (davantage que dans le mode STEM), dès lors que l'on est capable d'interpréter correctement les figures d'interférences. Cependant, le mode STEM permet d'observer des échantillons plus épais, rend l'analyse chimique plus facile, et surtout, donne des images directement interprétables, puisqu'en STEM, il n'y a pas de distorsions des faisceaux défléchis par l'échantillon, et donc pas de nécessité de simulation numérique, a contrario du mode TEM [99–101].

II.A.6. Interactions entre le faisceau et l'échantillon

L'interaction du faisceau électronique du microscope avec l'échantillon peut nous donner plus d'informations que de « simples » images, notamment des informations sur la chimie du matériau à étudier. Et ceci en prêtant attention à la longueur d'onde du faisceau électronique et non plus uniquement à son amplitude.

Les principaux paramètres qui caractérisent la diffusion des électrons dans l'échantillon sont l'angle de diffusion des électrons, l'énergie perdue suite à l'interaction avec l'échantillon, et les éventuelles particules créées (comme des photons X par exemple). Les interactions sont partagées en deux catégories distinctes

Chapitre II - Techniques de caractérisation conventionnelles adaptées aux mémoires résistives interactions élastiques et inélastiques. La Figure II.8 représente schématiquement les différentes interactions susceptibles de se produire lorsqu'un échantillon est analysé dans un TEM.

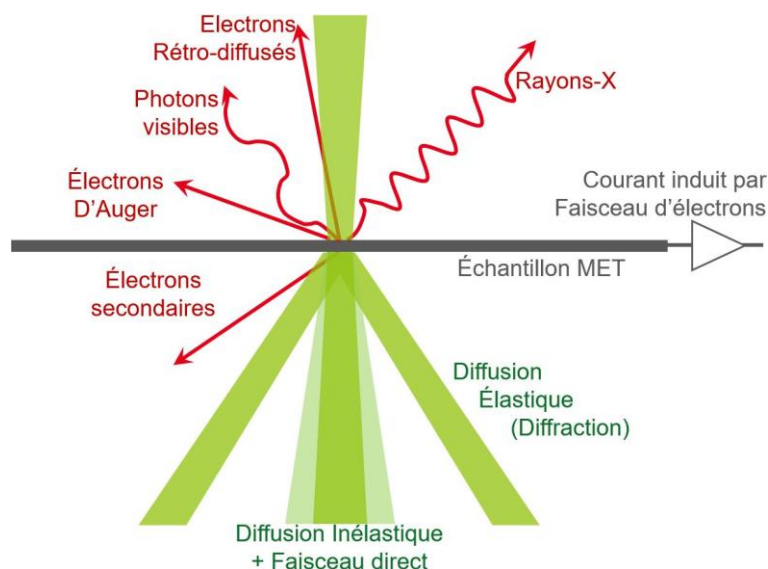


Figure II.8 : Représentation schématique des particules résultantes de l'interaction du faisceau incident avec l'échantillon.

Deux analyses de détection d'éléments chimiques existent. L'une se base sur l'étude des rayons-X ainsi émis (souvent par l'intermédiaire de leur spectre énergétique), et l'autre sur l'analyse des pertes d'énergie subis par les électrons du faisceau incident. Ces analyses sont respectivement la spectroscopie de rayons-X à dispersion d'énergie (ou EDXS) et la spectroscopie de pertes d'énergie électronique (ou EELS). Nous expliquerons en section II.A.7 comment ce type d'analyse permet l'identification des éléments chimiques présents dans l'échantillon, grâce à ces analyses des interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon.

II.A.6.a. Ionisation des niveaux électroniques par le faisceau incident

La Figure II.9 présente la façon dont les électrons du faisceau incident interagissent et excitent les atomes de l'échantillon. Ici, un électron de cœur d'énergie E_1 (par exemple sur la Figure II.9, sur le niveau K d'énergie) est excité vers un état inoccupé d'énergie supérieure. Cet état d'énergie supérieure est, suivant la structure électronique analysée, ou bien un état énergétiquement localisé, ou alors un état délocalisé du continuum, comme le montre la Figure II.9.

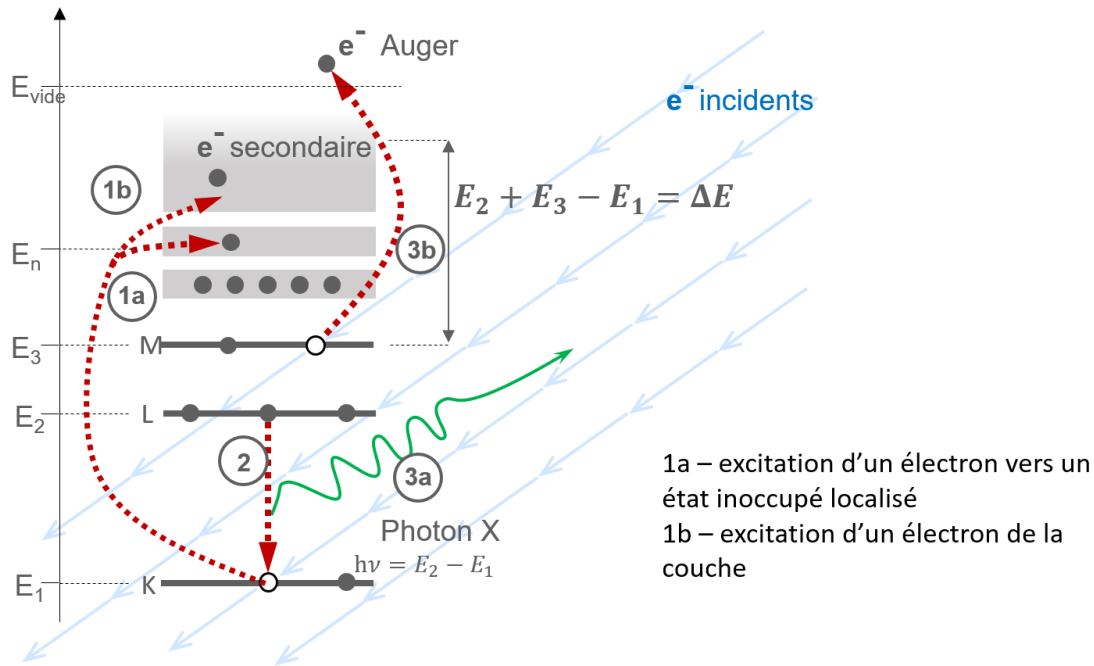


Figure II.9 : Représentation des phénomènes physiques lors de l'interaction entre les électrons du faisceau du microscope et les électrons des éléments chimiques analysés. Les transitions (1a) et (1b) sont respectivement énergétiquement localisées et délocalisées dans le continuum. L'excitation d'un électron par transfert d'énergie par un électron incident est suivie d'un phénomène de désexcitation de l'électron ionisé qui, ici, engendre l'émission d'un rayon-X. Les transitions (2), (3a), et (3b) représentent respectivement celle du niveau d'énergie L au niveau K, l'émission photons X et l'émission d'un électron Auger.

L'atome est alors ionisé et l'électron arraché du cœur devient un électron secondaire. Les électrons incidents perdent de l'énergie lors de ce phénomène d'excitation. Ces pertes d'énergie des électrons incidents peuvent être mesurées à l'aide d'un spectromètre situé à l'extrémité du système optique électronique. Ce spectromètre se positionne dans l'alignement central de l'axe optique, sous l'emplacement du détecteur d'image en champ clair (BF). Cette méthode analytique est appelée spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (généralement noté EELS).

II.A.6.b. Désexcitation des atomes

Sur le niveau d'énergie E_1 (correspondant au niveau K sur la Figure II.9), l'état électronique devenu « trou » est très rapidement réoccupé (en 10^{-15} s) par un électron d'une couche supérieure d'énergie E_2 (sur le niveau d'énergie L dans la Figure II.9). L'énergie $E_2 - E_1$ est évacuée soit par l'émission d'un photon X, soit par l'émission d'un électron d'Auger, comme représenté en Figure II.9. Ce processus de désexcitation se répète ainsi de suite jusqu'à la désexcitation complète de l'atome. Ces deux phénomènes, l'émission d'un photon X et l'émission d'un électron d'Auger, ont chacun une probabilité non nulle de se produire. Ils correspondent à des différences d'énergie

Chapitre II - Techniques de caractérisation conventionnelles adaptées aux mémoires résistives caractéristiques entre deux ou plusieurs niveaux électroniques d'un atome et contiennent donc une information atomique spécifique. Dans un TEM, les photons X sont analysés à l'aide de détecteurs X à dispersion d'énergie. La spectroscopie Auger, quant à elle, n'est généralement pas utilisée en microscopie électronique en transmission, puisque les détecteurs nécessaires à ce type d'analyse nécessitent d'être proches de l'échantillon, or, le peu d'espace disponible autour de la pièce polaire du MET, est déjà occupé par les détecteurs de rayons-X, ne laissant aucun espace disponible aux détecteurs dédiés à l'analyse Auger. Les énergies cinétiques des électrons Auger émis sont caractéristiques des éléments présents dans les premiers 5 nm à 10 nm de l'échantillon. La spectroscopie d'électrons Auger permet ainsi d'accéder à une composition élémentaire, ce qui fait en quelques sortes doublon avec les analyses EDXS et EELS aisément disponibles sur la majorité des TEMs. La spectroscopie Auger est donc plus souvent utilisée en microscopie à balayage sous ultraviolet dans un instrument plus adaptée à être équipé de cette caractérisation de surfaces.

Nous décrivons donc dans la section suivante le fonctionnement, l'intérêt, et les limitations de l'analyse EDXS (de l'anglais « Energy Dispersive X-rays Spectroscopy »). Ensuite, viens la section II.A.8 concernant l'analyse chimique par EELS (de l'anglais « Electron Energy Loss Spectroscopy »), prédominante dans ce travail de thèse.

II.A.7. Spectroscopie EDX

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (ou EDXS) analyse donc les distributions en énergie des photons X émis, qui sont caractéristiques de chaque élément. Comme vu précédemment, ces photons X sont générés par l'échantillon lors de son irradiation par le faisceau d'électron. C'est en 1951 que Raimond Castaing présenta cette nouvelle technique d'identification des éléments chimiques, avec sa microsonde, et ceci sous la direction d'André Guinier.

II.A.7.a. Instrument de mesure : les détecteurs

Comme le montre la Figure II.10, le détecteur de rayons X utilisé dans cette thèse, se présente sous la forme de quatre panneaux. Ce détecteur est installé sur trois des microscopes électroniques utilisés dans mes travaux de thèse, à savoir les microscopes

fabriqués par FEI : Titan Themis, le FEI Tecnaï Osiris, et le FEI Titan Ultimate. Ce système de détection est fabriqué sous le nom de « super-X » par Bruker. Les quatre panneaux du détecteur sont disposés au niveau des pièces polaires du microscope, autour de l'échantillon, comme représenté en Figure II.10.

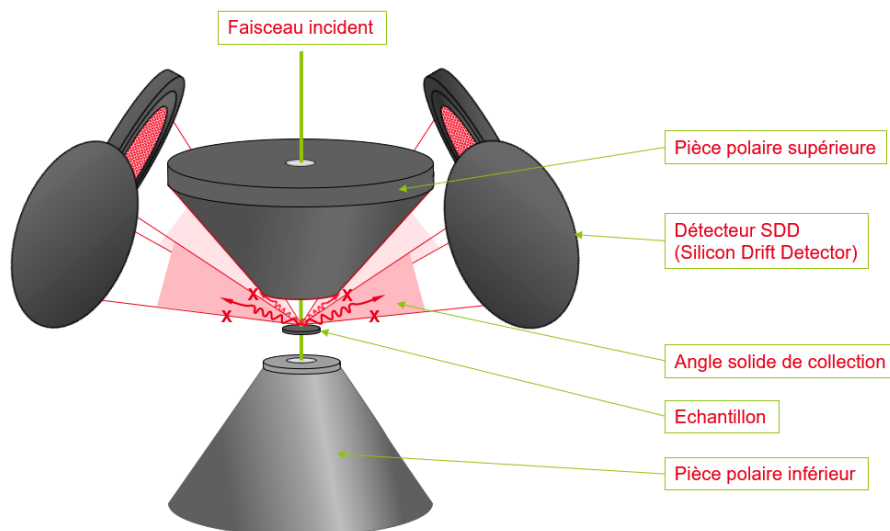


Figure II.10 : Schéma de principe de la spectroscopie X à dispersion d'énergie

Ces détecteurs de nouvelle génération sont basés sur la technologie SDD (de l'anglais « Silicon Drift Detector »). Les photons X percutant le détecteur, sont convertis en charge électrique via un processus d'ionisation sur la surface semi-conductrice. Une fois ces paires électron-trou créées, un gradient de champ électrique leur impose un mouvement, les faisant dériver vers des transistors à effet de champ (aussi appelé « FET » de l'anglais « Field Effect Transistor »). Ainsi, le signal peut être acquis et traité de façon numérique [102–104].

Donc quand un photon X arrive sur le détecteur, l'énergie qu'il fournit va créer une série d'ionisations qui se manifestent par la création de paires électron-trou dans le semi-conducteur du photodétecteur. La charge électrique ainsi créée va être directement proportionnelle à l'énergie du photon X incident. Le signal, amplifié et traité par un analyseur multicanal, sera retransmis à un système informatique qui le représentera sous la forme d'un spectre. L'acquisition du signal de chaque élément se fait en parallèle, de ce fait, il est techniquement difficile de différencier l'énergie de plusieurs photons acquis simultanément. Ce phénomène fait alors apparaître des pics d'empilements. Ce type de pic est positionné à une énergie égale à la somme de deux transitions connues.

II.A.7.b. Le spectre EDX

Le spectre obtenu est constitué de familles de pics superposées à un fond continu de faible intensité [105]. On observe des séries de pics représentant les raies caractéristiques d'un élément et qui correspondent aux transitions électroniques entre les couches atomiques (K, L, M). Ce sont les transitions électroniques que nous avons décrites en section II.A.6.a.

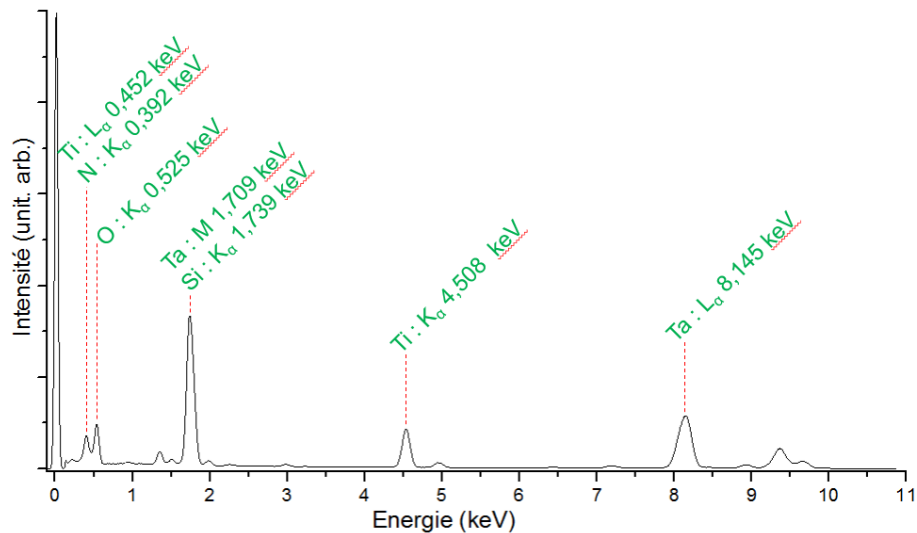


Figure II.11 : Spectre EDXS représentant les seuils caractéristiques du Titane (L_α, K_α), de l'oxygène (K_α), Azote (K_α), Silicium (K_α) et Tantale (M, L_α).

Dans chaque série, on distingue les raies des niveaux d'origine des transitions en leur apposant des indices (K_α, K_β...). Par convention, les pics n'ayant pas d'indice sont ceux dont la résolution énergétique ne permet pas de distinguer les différentes raies qui les constituent tant elles sont proches, généralement ces pics contiennent les raies α, β et γ. Par ailleurs le fond continu est dû au rayonnement X créé par le ralentissement des électrons incidents dans le champ coulombien des noyaux atomique.

En EDXS, il est possible de détecter tous les éléments à partir du béryllium ($Z = 4$). Cependant, l'analyse des éléments légers est souvent compliquée, car, comme l'illustre la Figure II.12, l'intensité des raies caractéristiques dépend en partie du numéro atomique Z . Pour les éléments légers le taux d'électrons d'Auger émis est plus élevé que celui de l'émission de photons X [98]. Par exemple, pour provoquer l'émission d'un seul photon K du carbone ($Z = 6$), il faut ioniser 1000 atomes de carbone en moyenne. Alors que, dans le cas du germanium ($Z = 32$), il suffit d'en ioniser seulement deux.

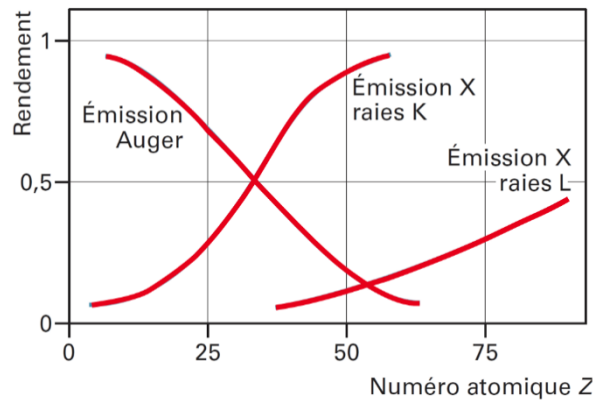


Figure II.12 : Graphiques représentant le rendement d'émission de photons X et d'émission d'électrons d'Auger, en fonction du numéro atomique Z. Graphique extrait de [98].

Pour l'analyse d'éléments très légers, l'EDXS est donc moins adaptée que l'EELS qui collecte presque tous les électrons incidents ayant subi une perte d'énergie du seuil correspondant.

Le domaine énergétique étudié lors d'une acquisition EDXS (0 keV à 60 keV) est plus large que celui de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons EELS. Cependant la résolution en énergie est bien moins bonne, typiquement 130 eV pour une raie à 10 keV. Cette technique ne donne donc pas d'information sur les liaisons électroniques entre les atomes mais se limite seulement à la détection des éléments chimiques. Généralement, les concentrations détectables sont de l'ordre de 1%, et la résolution spatiale est de l'ordre du nanomètre, voire jusqu'à une résolution atomique avec microscope corrigé. Cependant, la précision de la composition chimique est de l'ordre de 10% dans des conditions normales.

II.A.8. Spectroscopie EELS

Le principe de cette spectroscopie repose sur la quantification de l'énergie perdue par les électrons entre la source du TEM et le détecteur, du fait de leur passage au travers de l'échantillon (phénomène d'ionisation vu en section II.A.6.a). Cette spectroscopie fonctionne en analysant la perte d'énergie des électrons du faisceau incident qui ont été diffusés par l'échantillon de façon inélastique.

Cette section vise à présenter le principe de fonctionnement du spectromètre utilisé pour ce type de spectroscopie, puis à détailler l'origine, les caractéristiques et le format des spectres acquis, et enfin à décrire le protocole expérimental conventionnellement utilisé.

II.A.8.a. Instrument de mesure : Spectromètre

Comme le montre la Figure II.13, une fois l'échantillon traversé, les électrons diffusés de façon inélastique sont dispersés en énergie par un spectromètre, ici appelé prisme magnétique, pour être ensuite captés par une caméra CCD. L'angle de déviation imposé par ce prisme aux électrons étant directement proportionnel à leur vitesse respective, la position d'impact des électrons sur la caméra CCD donne donc directement une information quant à l'énergie que ceux-ci avaient au moment de l'impact sur le détecteur. Ce procédé nous permet finalement d'obtenir un spectre de perte d'énergie des électrons, et ceci en chaque point scanné de l'échantillon, puisque ce type d'analyse s'effectue en mode STEM.

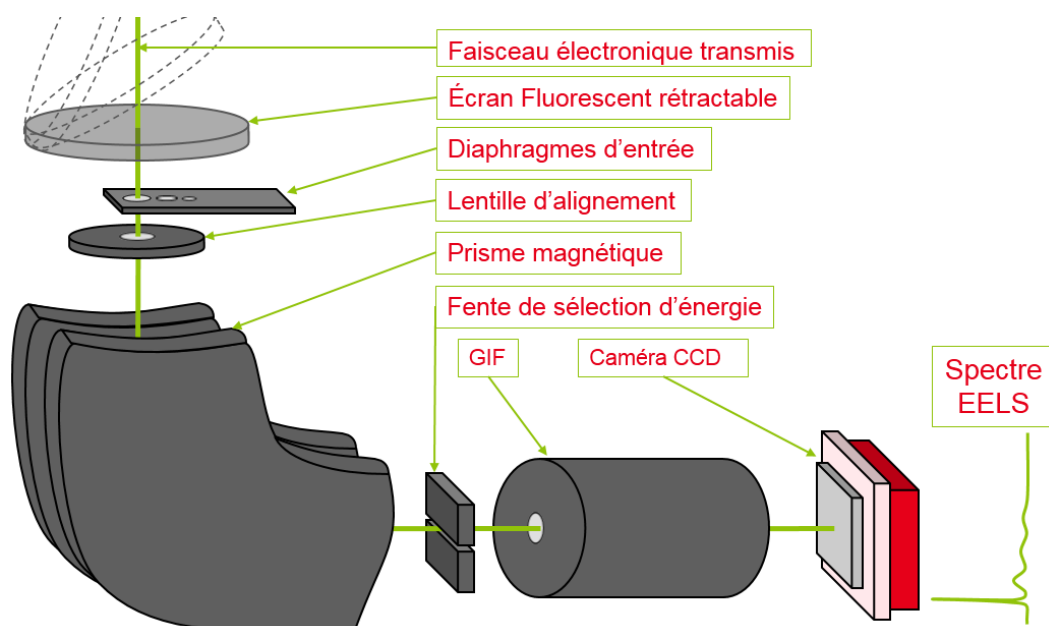


Figure II.13 : Schéma de principe d'une solution post-colonne pour filtrer en énergie les électrons transmis. Cette partie du microscope est appelée GIF de l'anglais « Gatan Imaging Filter ».

II.A.8.b. Le spectre EELS

Dans ce spectre de perte d'énergie, deux régions énergétiques sont habituellement distinguées : la région de pertes proches (ou encore pertes faibles) et la région des pertes de cœur. La distinction entre ces deux régions énergétiques est visible sur la Figure II.14. Ces deux régions se distinguent notamment par leur origine.

II.A.8.b.i. Les pertes faibles d'énergie

La première plage d'énergie est appelée pertes faibles et est notée LL (pour Low-Loss). Elle contient le pic de perte nulle ainsi que les énergies allant jusqu'à 50 eV environ. Ce pic de perte nulle est dû aux électrons qui ont été diffusés élastiquement par l'échantillon ou qui n'ont pas interagi avec celui-ci. La largeur à mi-hauteur du pic de perte nulle donne accès à la résolution en énergie de l'expérience EELS. Avec nos microscopes (Tableau II.1), la résolution en énergie est typiquement comprise entre 1,0 eV et 1,2 eV.

Les pics suivants, se trouvant après ce pic de pertes nulles, sont le reflet de la densité d'états liés entre la bande de valence et la bande conduction d'une phase donnée. Ces pics sont non seulement les signatures de transitions inter- (ou intra-) bande mais peuvent aussi avoir d'autres causes comme la création de plasmons. Ces plasmons résultent de l'excitation collective, par le faisceau électronique du microscope, des électrons délocalisés formant le nuage électronique du matériau. Ce nuage est constitué des électrons de conduction dans le cas des métaux, ou bien de la bande de valence dans le cas des matériaux isolants ou semi-conducteurs. Il est corrélé au caractère diélectrique du matériau.

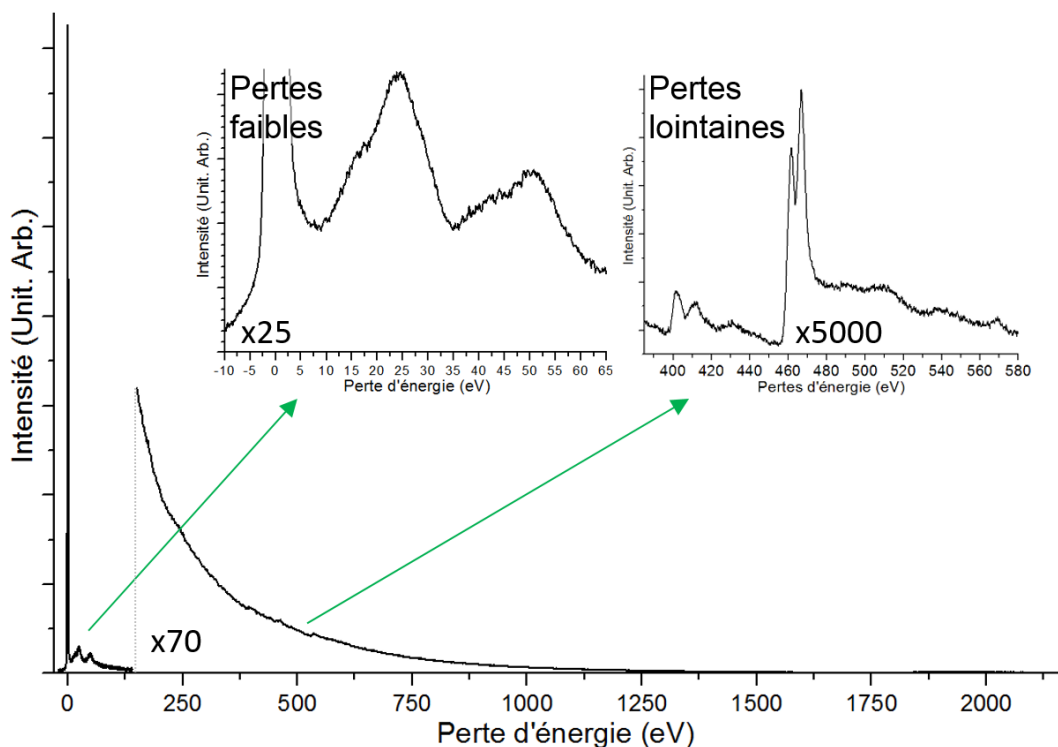


Figure II.14 : Spectre de pertes d'énergie d'une couche de TiN représentant les pertes faibles ainsi que les pertes lointaines.

Très sensible à la variation de la structure électronique dans la zone analysée, le spectre de pertes faibles, peut servir pour identifier rapidement une phase dans un échantillon multiphasé si les signatures de ces phases sont suffisamment différenciées [106].

II.A.8.b.ii. Pertes d'énergie de cœur

La région énergétique des pertes de cœur, notée CL (pour Core-Loss) contient la signature des électrons ayant perdu plus de 50 eV lors de leur diffusion inélastique dans l'échantillon. C'est dans cette seconde plage d'énergie qu'apparaissent les seuils d'ionisations caractéristiques de chaque élément chimique. La formation de ces seuils est la conséquence d'un phénomène d'ionisation des différents atomes constituant le matériau par les électrons du faisceau incident. Une partie des électrons incidents transmettent une quantité d'énergie donnée aux électrons de cœur des éléments de l'échantillon, de manière que ces derniers s'éjectent depuis leurs niveaux de cœur respectif vers le niveau de vide. L'énergie ainsi perdue par les électrons incidents correspond à l'énergie de liaison, définie et connue, pour chaque couche électronique de chaque élément. Ces seuils énergétiques situés dans la région de pertes de cœur permettent donc d'identifier les éléments présents dans l'échantillon.

Dans le spectre affiché en Figure II.14, elles apparaissent comme un saut d'intensité au-dessus d'un fond continu décroissant à partir d'une énergie qui est caractéristique du niveau d'énergie de l'électron de cœur qui est excité. Dans le cas de nos échantillons, il s'agira des électrons 1s de l'azote et de l'oxygène, correspondant respectivement aux niveaux notés N-K et O-K d'énergie 401.6 eV et 532 eV, ainsi que des électrons 2p du Ti correspondant au niveau Ti-L_{2,3} d'énergie 455.5 eV, Ces seuils d'ionisation sont notamment utilisés pour les analyses élémentaires quantitatives comme nous le verrons dans la section suivante.

II.A.8.b.iii. Structure Fine

Sur les seuils de pertes d'énergie de cœur il est aussi possible d'observer une structure fine. Cette structure fine, visible en Figure II.15, est le fruit de la dépendance énergétique des densités locales des états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi. Et elle dépend de l'élément sondé, de ses liaisons électroniques et de la symétrie cristalline. Dans le cadre de la spectroscopie de pertes d'énergie électronique (EELS) la structure fine est appelée ELNES, pour « Energy-Loss Near-Edge Structure ».

L'ELNES des seuils est donc dépendante du type de liaison, de la nature des éléments liés, de la phase cristalline locale, ainsi que du dopage. Sur la Figure II.15, la structure fine du titane n'est pas très bien définie. Ceci s'explique par le fait que ces spectres ont été acquis sur des zones amorphes de l'échantillon.

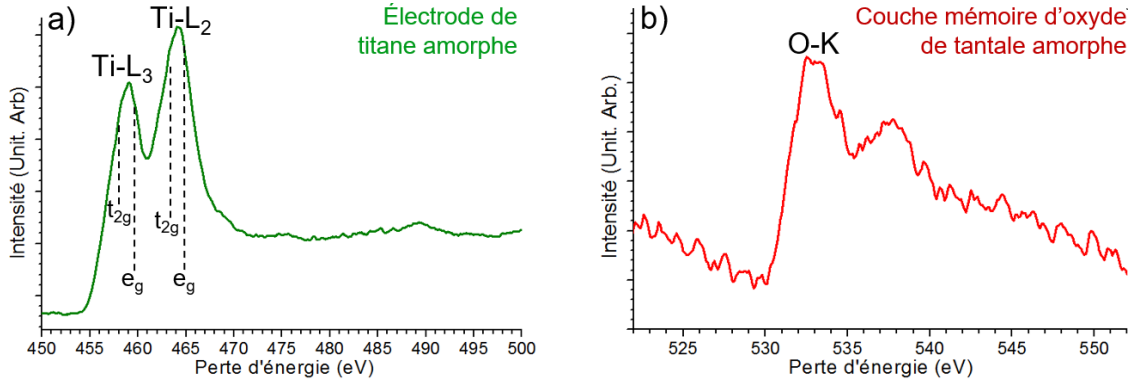


Figure II.15 : Seuils de perte d'énergie mesurés a) pour du titane observé au niveau de l'électrode supérieure d'un empilement mémoire et b) pour de l'oxygène observé au niveau de la couche active amorphe de Ta_2O_5 du même empilement mémoire.

La structure fine apporte alors des informations supplémentaires comme la valence de l'élément étudié, le type de liaisons électroniques de l'élément, ou encore, la nature des atomes auquel l'élément étudié est lié électroniquement. Par exemple, l'ELNES du seuil K de l'oxygène (souvent noté O-K) peut permettre de sonder les états inoccupés de caractère 2p de l'oxygène à partir des états 1s. Aussi l'ELNES du seuil L_2 , et L_3 du titane permet de sonder les états inoccupés de caractère 3d du titane à partir des états 2p [94,107].

Les structures fines des seuils de perte d'énergie peuvent parfois être précédés par des pré-pics se présentant sous la forme d'une pente plus ou moins raide située juste avant les seuils. Ces pré-pics sont considérés comme un artefact contenu dans le fond continu, et sont donc généralement supprimés avec le fond continu lors du traitement des images hyperspectrales, comme abordé en partie II.B.1.a.

II.A.8.b.iv. Format des données récoltées

Nous venons de voir que la spectroscopie de pertes d'énergie permet d'identifier les éléments de l'échantillon par leurs seuils respectifs. En utilisant ce type de spectroscopie en mode STEM, il est possible d'obtenir un spectre d'énergie en chaque point balayé par le faisceau d'électrons focalisé, comme schématisé en Figure II.16.

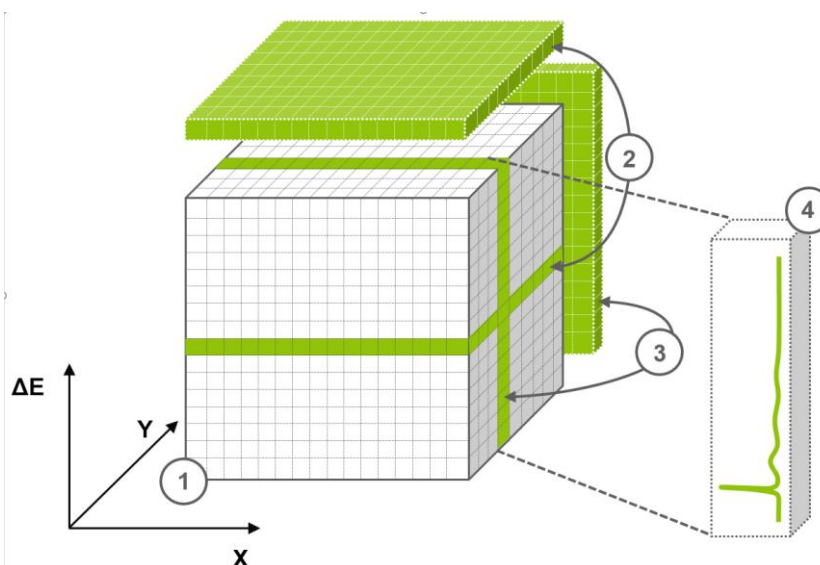


Figure II.16 : Représentation graphique d'un jeu de données EELS, appelé « DataCube » ou « spectre-image ». Ici l'image-hyperspectrale est annotée (1), une image à une perte d'énergie précise est annotée (2), une « tranche » d'image (dont 1 dimension est spatiale, et l'autre et énergétique) est annotée (3). Le spectre global de perte d'énergie d'un pixel précis est annoté (4).

Le type de données obtenu est alors appelé « image-hyperspectrale » contenant un spectre énergétique en chaque point de l'image. Ces images en 3 dimensions, peuvent également être nommées « datacube ». L'analyse EELS est plus efficace lorsqu'elle est utilisée pour la détection d'éléments légers. De plus, lors d'une telle analyse l'environnement chimique peut être analysé via la structure fine des pics (résolution en énergie < 1 eV).

II.A.8.c. Protocole expérimental

En pratique, lors d'une expérience de cartographie EELS, une première image STEM-ADF de la zone d'intérêt est acquise afin de se repérer sur l'échantillon à analyser (Figure II.17). Deux cadres apparaissent alors sur cette image. Le premier est appelé « Spectrum Image » (en vert), et il représente la région à analyser. Sur l'exemple de la Figure II.17, la région analysée correspond à un empilement mémoire à base de Ta_2O_5 dans son état de référence, c'est-à-dire vierge. Le second encadré se nomme « Spatial Drift » (en jaune) et il définit la zone de référence servant à compenser la dérive de l'image lors ce genre de cartographie pouvant parfois être longue.

La dérive est généralement induite par des jeux dans les mécanismes du porte-échantillon. Même infimes, ces jeux mécaniques peuvent apparaître extrêmement importants à l'échelle atomique. Pour procéder à la compensation de la dérive, une

image de la zone jaune est acquise à intervalles réguliers (et modifiables), puis le logiciel effectue une corrélation croisée, pour en déduire le décalage entre les deux images. Ensuite, ce décalage est compensé de façon électronique en modifiant le courant dans les lentilles. Typiquement, la compensation est souvent faite à la fin du balayage de chaque ligne de l'image spectrale.

Avant de commencer l'analyse, il est également nécessaire de fixer des paramètres comme le pas entre deux pixels consécutifs, la résolution spectrale, les fenêtres énergétiques sondées, mais aussi la période avec laquelle le microscope se réaligne sur la zone de référence encadrée de jaune et (notée « Spatial Drift »). Généralement, il est préférable qu'il n'y ait pas de recouvrement entre la fenêtre à cartographier, et la fenêtre de référence spatiale, de façon à limiter l'exposition aux électrons de la zone d'intérêt et ainsi limiter l'impact du faisceau électronique sur l'expérience. Pendant l'acquisition EELS, le faisceau d'électrons focalisé balaye la zone encadrée de vert, horizontalement et de haut en bas (sens de lecture).

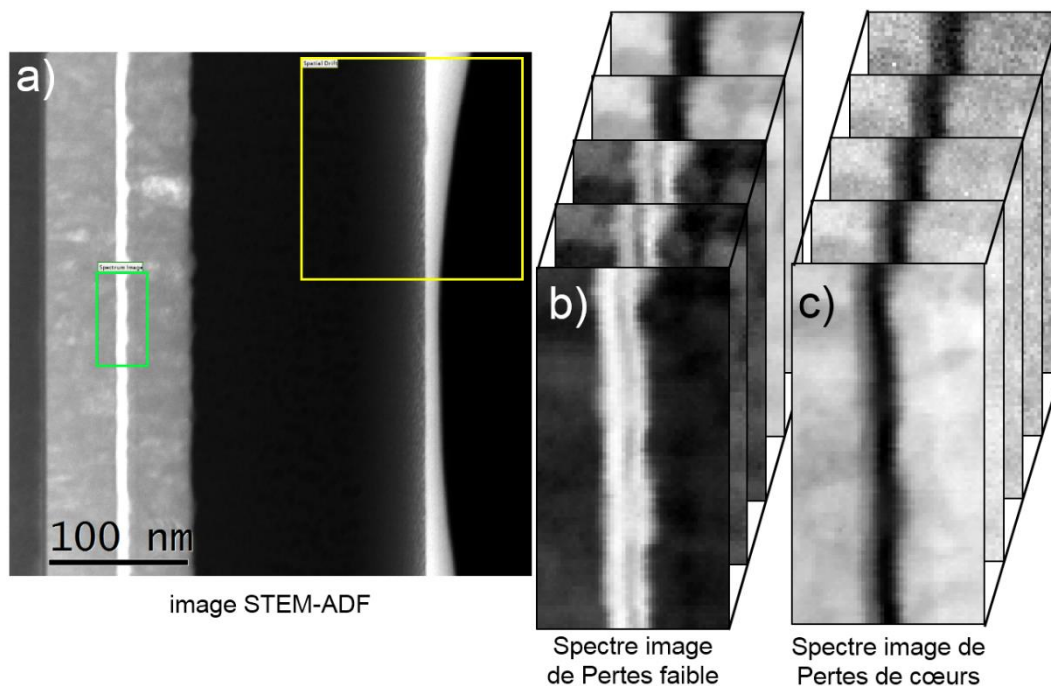


Figure II.17 : a) Image STEM-ADF de la lame TEM d'une mémoire de Ta_2O_5 avant la cartographie EELS. Le cadre vert délimite la région que l'on s'apprête à sonder. La zone encadrée de jaune correspond au repère d'encrage pour compenser la dérive pendant la cartographie. b) et c) sont respectivement les spectres images des pertes faibles (LL) et des pertes de coeur (CL). Ici, seules 5 images parmi les 2048 des datacubes sont représentées. Chacune correspond à une énergie différente dans le spectre.

La cartographie dans son ensemble se configure et se pilote entièrement via le logiciel constructeur « DigitalMicrograph® 3 » fourni par Gatan. Ce logiciel permet beaucoup

Chapitre II - Techniques de caractérisation conventionnelles adaptées aux mémoires résistives de combinaisons de réglages et de paramètres différents, mais il permet également d'intégrer des algorithmes. En effet, il est aussi possible d'écrire des scripts afin par exemple, de programmer une nouvelle méthode d'acquisition de cartographie EELS.

Ensuite une mise au point du spectromètre sur le pic de perte nulle est opérée. En pratique, pour les seuils éloignés du pic sans perte, il est préférable de faire une seconde mise au point du spectromètre plus précise sur un seuil de perte d'énergie bien connu et bien défini sur l'échantillon étudié. Cette seconde mise au point est faite lors des expériences présentées dans ce manuscrit de thèse. Elle permet d'éviter toute distorsion de « l'optique » du spectromètre.

De plus, il est à noter que le temps d'acquisition est également un paramètre important de la cartographie, pour l'utilisateur, mais surtout pour limiter la dégradation de l'échantillon. Or, comme nous l'avons vu en Figure II.14, les spectres EELS présentent une grande dynamique. Il peut y avoir de 4 à 5 ordres de grandeur de différences dans l'intensité du spectre EELS entre 0 eV et 10^3 eV. Il est donc nécessaire d'acquérir séparément les spectres de faibles pertes d'énergie (LL) et de pertes d'énergie lointaines (CL) afin d'optimiser la mesure de leur intensité. Comme décrit dans le Tableau II.1 il existe sur nos microscopes un mode Dual-EELS qui permet d'accélérer l'acquisition. Cette option permet d'acquérir le spectre simultanément dans deux domaines énergétiques différents en chaque point d'analyse. Comme illustré en Figure II.17, on acquiert simultanément un spectre-image noté LL pour les pertes faible et un spectre-image noté CL pour les pertes de cœurs.

Le temps d'acquisition optimal est déterminé au début de chaque analyse. Le rapport signal sur bruit est amélioré par une augmentation du temps de comptage. Ce dernier est cependant limité par la durée maximale qui peut être utilisée pour chaque pixel sans risque d'altérer ni l'échantillon, ni la caméra CCD. Pour ne pas saturer et endommager la caméra CCD, le spectre de pertes faibles qui est le plus intense est généralement obtenu avec un temps d'acquisition de quelques millisecondes.

II.B. Traitements et analyse de spectres images

Nous allons voir maintenant comment, une fois acquis, ces spectres peuvent être analysés et interprétés. La méthode d'analyse la plus conventionnelle et standard consiste à mesurer l'aire sous la courbe spectrale aux intervalles énergétiques correspondant aux seuils analysés. Pour ce faire, le logiciel est fourni par le constructeur du spectromètre de pertes d'énergie électronique, en l'occurrence Gatan®. Ce constructeur donne accès au logiciel DigitalMicrograph® au travers de la suite de logiciel Gatan Microscopy Suite 3 (GMS3) dédiée à l'analyse d'images, de vidéos, et de spectres, issus d'observations TEM. Cette méthode est très fréquemment utilisée par la communauté de spectroscopistes.

II.B.1. Analyse conventionnelle GMS3

Le traitement de données le plus couramment effectué a pour objectif de cartographier en deux dimensions les éléments chimiques présents dans l'échantillon. Le microscope électronique fonctionnant sur la projection d'une image, il est extrêmement difficile de caractériser l'échantillon dans la direction parallèle au faisceau électronique, c'est-à-dire dans l'épaisseur de l'échantillon. Nous allons détailler ici les phénomènes physiques en jeu et les équations qui les régissent, nous donnant la possibilité d'aboutir à une telle cartographie élémentaire.

II.B.1.a. Principe

Pour obtenir les cartographies de concentration élémentaire dans la région analysée, un traitement quantitatif [108] est appliqué à chaque spectre CL issu du spectre-image. Ici le spectre pris pour exemple est obtenu à partir d'une somme de pixels allant de l'électrode inférieure TiN à la couche active de Ta₂O₅ d'une OxRAM (Figure II.18). Le fond continu avant la distribution caractéristique des seuils peut être extrapolé, puis soustrait, de façon à ne garder que les intensités résultantes au niveau des seuils caractéristiques. Par exemple en Figure II.18, les fonds continus des seuils N-K, O-K et Ti-L sont présentés. L'intensité résultante de la soustraction de ce fond continu est notée I_c et permet d'estimer la concentration en azote correspondante moyennant la prise en compte de l'angle de collection des électrons expérimental (β).

Cependant, il est à noter que ce traitement conventionnel ne permet pas de distinguer les pré-pics lors de la suppression du fond continu. Il en résulte souvent l'apparition

d'un artefact sous la forme d'une « bosse », qui peut se confondre avec un seuil de perte d'énergie pour les spectroscopistes non-avertis [94].

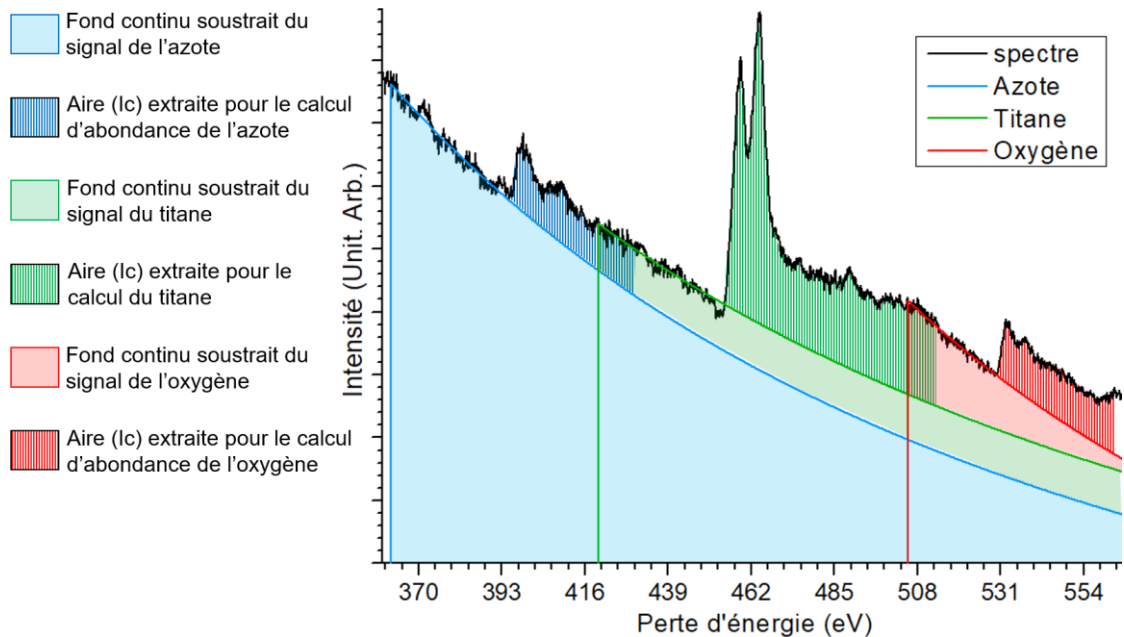


Figure II.18: Graphique représentant le spectre EELS d'une mémoire de TiN/Ta₂O₅-x/TiN auquel est superposé les extrapolations de fonds continus calculées par le logiciel DigitalMicrograph 3 pour les éléments N, Ti, et O.

En pratique, l'extrapolation se fait en utilisant une loi en puissance de la forme :

$$Fond_{ajust} = A \cdot e^{-r} \quad \text{avec } A \text{ et } r \text{ des constantes déterminées lors d'un ajustement par la méthode des moindres carrés} \quad \text{Équation II.4}$$

Sur la Figure II.18, il est possible de voir pour chacun des seuils, le fond continue ajusté avec l'Équation II.4, puis ensuite extrapolé à partir du seuil d'ionisation. L'intensité de la distribution caractéristique est intégrée sur une fenêtre en énergie Δ au-delà de l'énergie du seuil d'ionisation. De cette façon, l'intégrale $I_c(\beta, \Delta)$, qui est définie comme étant la différence entre l'aire du seuil analysé et l'aire sous la courbe ajustant le fond continue, représente indirectement la quantité de l'élément, comme présenté en Figure II.18.

En effet, la densité surfacique d'un élément chimique (atomes/nm²) peut être ensuite calculée à l'aide de la relation suivante :

$$N_k \approx \frac{I_c(\beta, \Delta)}{I_{LL}(\beta, \Delta) \cdot \sigma_c(\beta, \Delta)} \quad \text{avec} \begin{cases} N_k \equiv \text{densité surf. de l'élément } k \\ \sigma_c(\beta, \Delta) \equiv \text{section efficace d'ion.} \\ I_{LL}(\beta, \Delta) \equiv \text{intégrale du spectre LL} \\ I_c(\beta, \Delta) \equiv \text{Intégrale du seuil} \end{cases} \quad \text{Équation II.5}$$

La grandeur $\sigma_c(\beta, \Delta)$ est la section efficace d'ionisation partielle calculée pour une diffusion collectée avec un angle maximum β et pour une fenêtre en énergie Δ au-delà de l'énergie du seuil d'ionisation. Habituellement, les modèles utilisés pour ce calcul sont, le modèle hydrogéoïde pour les seuils K ou le modèle de Hartree-Slater pour les seuils K, L, M. Le terme $I_{LL}(\beta, \Delta)$ représente l'intégrale du spectre de pertes faibles jusqu'à la perte d'énergie Δ , en incluant le pic sans perte. Si l'épaisseur locale de l'échantillon (t) est connue, le nombre d'atome par unité de volume n peut être calculée simplement puisque :

$$n = \frac{N_k}{t} \quad \text{avec} \begin{cases} n \equiv \text{concentration volumique} \\ N_k \equiv \text{densité surf. de l'élément } k \\ t \equiv \text{l'épaisseur de l'échantillon} \end{cases} \quad \text{Équation II.6}$$

Ici, t s'exprime en unité de longueur (nm), N_k s'exprime en nombre d'atomes par unité de surface (nm⁻²), et n s'exprime donc en atomes par unité de volume (nm⁻³). Ce qui donne :

$$n \approx \frac{I_c(\beta, \Delta)}{I_{LL}(\beta, \Delta) \cdot \sigma_c(\beta, \Delta) \cdot t} \quad \text{Équation II.7}$$

Ce calcul est rendu possible grâce à l'acquisition simultanée du spectre de pertes faibles et celui de pertes de cœurs grâce au mode dual-EELS. En effet, le spectre de pertes faibles et le spectre de pertes de cœur sont acquis avec la même discrétisation en énergie, ce qui permet de calculer les différentes intégrales de façon cohérente. Grâce à cela, les intégrales I_c et I_{LL} peuvent être calculées de façon cohérentes. Ceci permet d'obtenir avec précision la valeur de Δ . Dans cette thèse, les cartographies élémentaires ont été déterminées de façon systématique de cette façon et représentent donc une concentration élémentaire volumique des éléments chimiques, comme par exemple en Figure II.19.

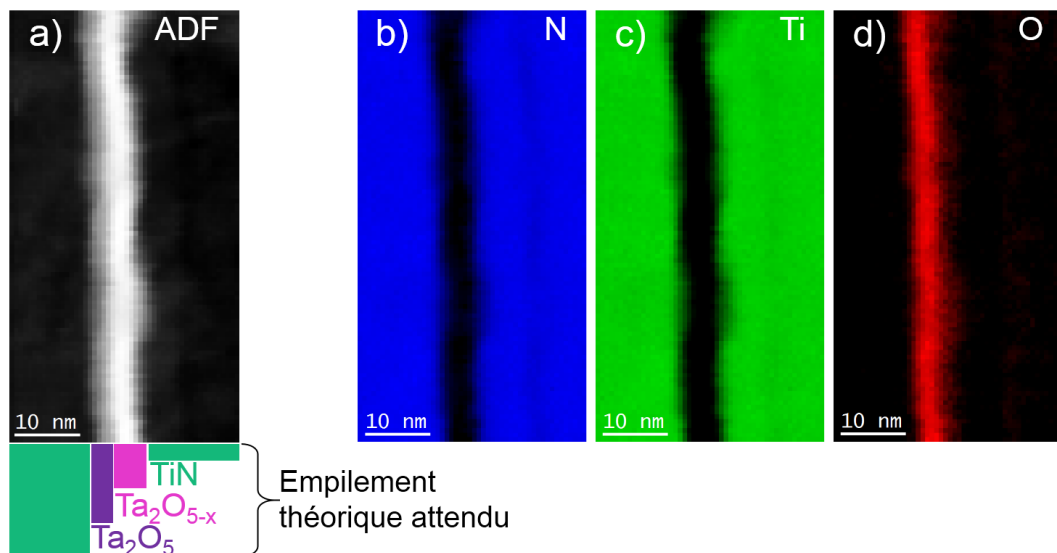


Figure II.19 : a) Image STEM-ADF prise au début de la cartographie EELS, les images b) c) et d) représentent respectivement les cartographies de quantification de l'azote, du titane, et de l'oxygène, obtenues via DM3 lors du traitement de données conventionnel.

Le traitement quantitatif présenté ici reste très opérateur-dépendant, notamment de par le choix des fenêtres énergétiques utilisées pour l'ajustement du fond continu et pour l'intégration du signal. Or, ce choix peut faire varier le résultat de la cartographie de façon non-négligeable. La précision du calcul de la section efficace est également limitée, notamment pour les seuils L (dans le cas du titane et du nickel) et M (dans le cas du tantale, du strontium, et du lanthane par exemple).

Pour ce travail de caractérisation, nous avons donc décidé d'appliquer un facteur correctif des intensités mesurées lorsque la concentration d'une phase est bien connue et qu'elle peut servir de référentiel. Par exemple, pour une électrode de TiN dont la fabrication est bien maîtrisée, il est possible de corriger les concentrations calculées des éléments Ti et N, à 50% chacune via un facteur correctif. Puis, de se contraindre à utiliser ce même facteur si l'élément apparaît à d'autres endroits de la cartographie. Ceci permet de quantifier ces mêmes éléments avec plus de précision dans les autres zones de la région d'intérêt, comme par exemple la couche active d'une mémoire résistive. Il est également possible de faire ce type de correction en ce référent au substrat, comme dans la section V.D.2 de ce manuscrit.

Cette méthode est appelée méthode des k-facteurs. Elle améliore la précision en respectant la stoechiométrie des échantillons analysés. Ces corrections ainsi que tous

les traitements, ont été réalisées à l'aide du logiciel Digital Micrograph 3 fourni par le constructeur Gatan®.

II.B.2. Estimation de l'épaisseur via le libre parcours moyen

Il est parfois utile d'obtenir une estimation de l'épaisseur de la lame mince en chaque point de la cartographie. L'analyse EELS permet aussi cela, en prenant en compte le spectre de pertes faibles contenant le pic de pertes nulles. Pour ce faire, on compare l'aire sous-tendue par l'ensemble du spectre EELS, hors pic de perte nulle, (noté I) à l'aire sous-tendue par le pic de pertes nulles (I_0). Elle permet de calculer l'épaisseur réduite t_r selon la relation suivante [94].

$$t_r = \frac{t}{\lambda} = -\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} t_r \equiv \text{épaisseur réduite} \\ t \equiv \text{épaisseur réelle de la lame} \\ \lambda \equiv \text{libre parcours moy. électr.} \\ I \equiv \text{aire sous le spectre EELS} \\ I_0 \equiv \text{aire sous le pic sans perte} \end{cases} \quad \text{Équation II.8}$$

Ici, λ représente le libre parcours moyen de diffusion inélastique des électrons dans l'échantillon, c'est-à-dire la distance moyenne que parcourt l'électron entre deux diffusions inélastiques considérées comme indépendantes, en référence à la statistique de Poisson.

L'épaisseur réelle t en chaque point de l'échantillon peut alors être approchée si l'on est en mesure de considérer un libre parcours moyen λ commun pour toutes les phases de l'empilement, ou bien pour chacune des phases séparément.

II.B.3. Analyse manuelle structure fine

Comme vu précédemment, la structure fine des seuils peut être extrêmement riche d'informations. Ici nous allons présenter la méthode généralement, utilisée pour caractériser de façon qualitative un changement de structure fine.

La Figure II.20 permet de caractériser la partie active de la mémoire résistive à base de tantale, mais ne permet pas d'observer une différence notable entre la couche de Ta_2O_5 et celle de Ta_2O_{5-x} . C'est pourquoi il peut être intéressant d'explorer les variations de structures fines des seuils.

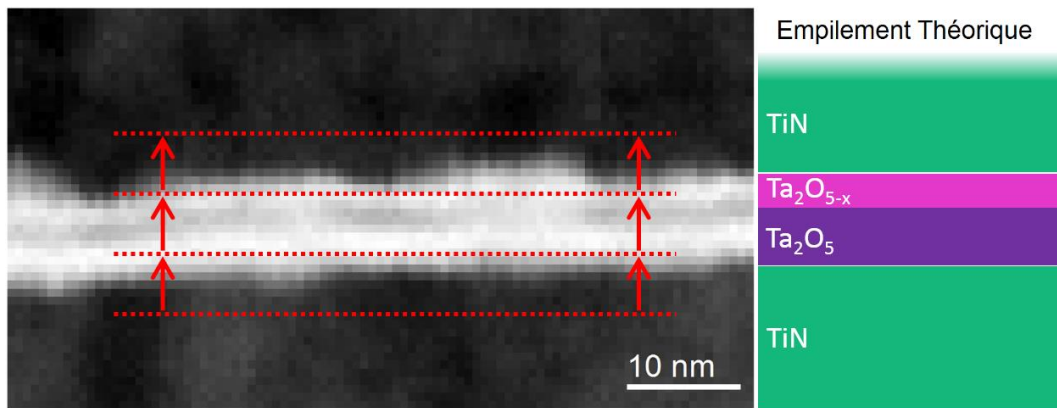


Figure II.20 : Spectre image d'une mémoire à base d'oxyde de tantale. Le spectre image affiché ici est l'intégration des images entre 392.9 eV et 938.2 eV inclus. Les lignes pointillées rouges représentent les segments d'intégrations de spectres utilisé pour une analyse qualitative des variations de structures fines. À droite l'empilement théoriquement déposé est indiqué.

L'analyse qualitative des variations de la structure fine des seuils permet ainsi d'accéder de façon qualitative aux changements de valence, de phase, de stœchiométrie, ou encore de dopage. Pour ce faire, il est nécessaire de comparer l'évolution du spectre EELS pixel par pixel. De manière à interpréter plus facilement ces variations il est préférable d'intégrer sur une ligne de pixels, comme sur la Figure II.20, ce qui atténue le bruit et améliore donc le rapport signal sur bruit.

En faisant ainsi, il est ensuite possible de comparer l'évolution du spectre EELS ligne par ligne, via un graphique, la Figure II.21 en est un exemple. Cette figure permet de visualiser un changement dans la forme du seuil de l'oxygène, entre la zone rouge et la zone bordeaux. Les spectres rouges sont ceux acquis dans la couche de Ta_2O_5 , et les spectres bordeaux sont ceux acquis dans la couche de Ta_2O_{5-x} .

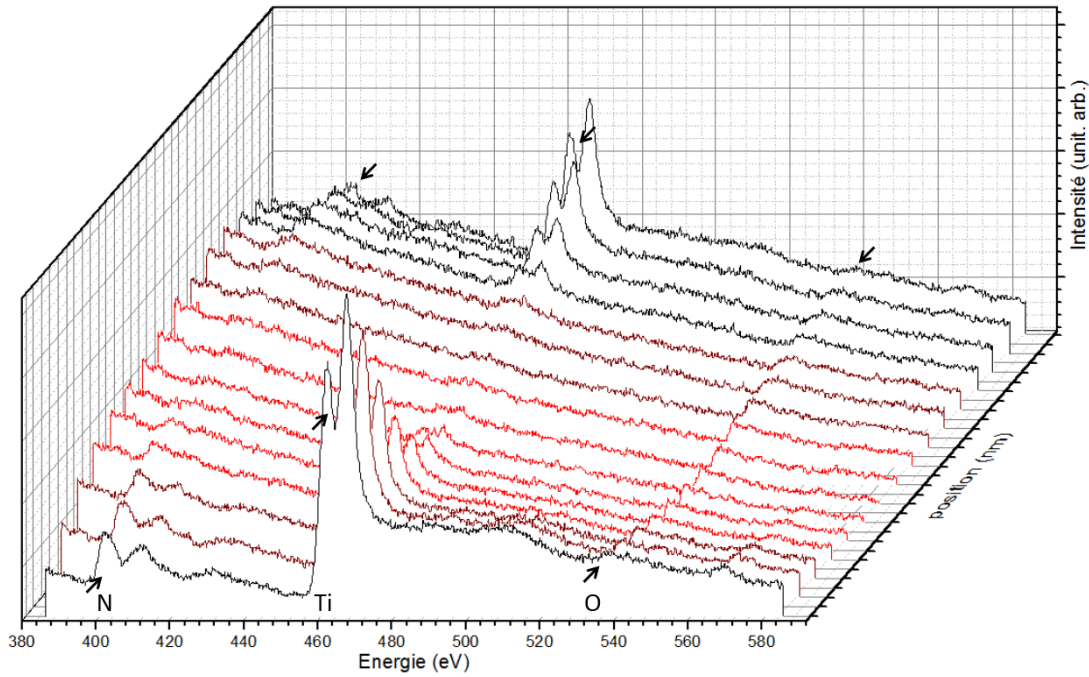


Figure II.21 : Évolution du spectre EELS des pertes de cœur, de l'azote, du titane et de l'oxygène, le long de la couche active d'une mémoire à base d'oxyde de tantale. Les spectres présentés ici sont ceux mesurés sur la même zone qu'en Figure II.20.

La Figure II.21, permet alors de distinguer de façon qualitative les zones correspondant, dans notre cas, à une valence très proche mais tout de même différente.

II.C. Préparation d'échantillon par Sonde Ionique Focalisée

Une contrainte majeure de cette technique d'observation réside dans la préparation des échantillons analysés dans la mesure où la qualité de l'échantillon analysé joue énormément.

La technique de caractérisation par TEM nécessite un échantillon de très faible épaisseur de façon qu'il soit partiellement transparent aux électrons. Les échantillons sont donc habituellement préparés sous forme de lame fine. De plus, la préparation nécessite de ne pas altérer l'échantillon, de telle sorte que l'échantillon soit observé tel qu'il est « réellement » dans son environnement, habituellement encapsulé. L'élaboration de ces lamelles est une pratique délicate bien distincte de la microscopie, c'est pourquoi une section de ce manuscrit sera consacrée à cette préparation primordiale.

La sonde ionique focalisée (souvent appelé FIB de l'anglais « Focused Ion Beam ») est un instrument extrêmement utilisé dans la microélectronique pour préparer les lames adaptées à l'analyse TEM [109]. Il est à noter que le FIB est un instrument très puissant et versatile. Pour les modèles les plus récents, il peut être utilisé seul pour caractériser des échantillons lorsqu'il est doté des modules nécessaires. Par exemple, à l'heure actuelle, des modules d'analyse chimique par EDXS peuvent être installés sur des FIB dotés d'une colonne SEM, et permettent de faire des analyses avancées.

Dans un premier temps nous verrons comment cet instrument fonctionne et ensuite nous aborderons le déroulement d'une préparation typique d'une lame TEM conventionnelle.

II.C.1. Principe de fonctionnement

II.C.1.a. Généralités

La machine que j'ai utilisée pour préparer les échantillons pendant cette thèse est le modèle STRATA 400S vendu par FEI. Elle utilise des ions gallium pour les gravures et amincissements. Cette machine présentée en Figure II.22 creuse et abruse la matière grâce à un faisceau d'ions focalisé.

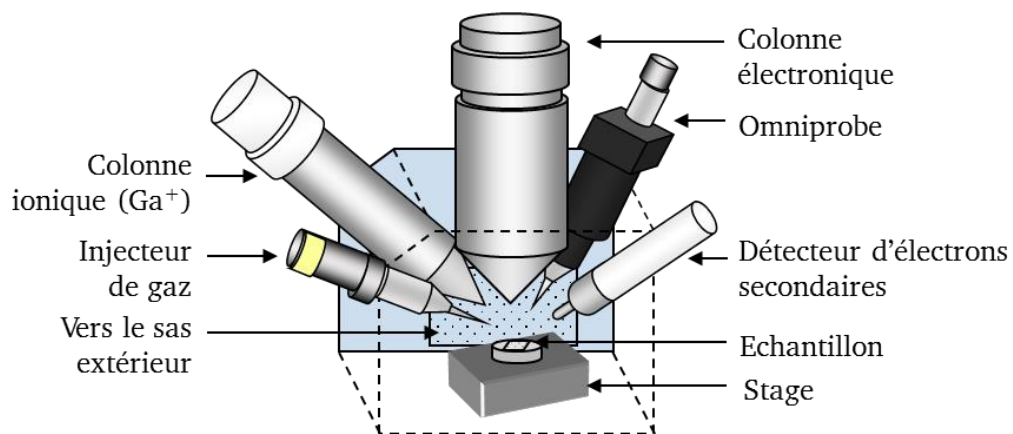


Figure II.22 : Schéma de disposition des instruments dans une sonde ionique focalisée (FIB)

Ces ions sont générés à partir d'une source de gallium liquide [110]. Dans cette source, le gallium est placé en contact avec une pointe de tungstène puis chauffée. Le gallium mouille alors le tungstène et un champ électrique intense provoque l'ionisation et l'émission, par effet de champ, des atomes de gallium.

L'intensité du faisceau ionique peut être modulée en fonction des paramètres de tension et de courant appliqués à la pointe de tungstène. Les ions sont ensuite

accélérés et focalisés dans la colonne du microscope [111]. Un système de lentilles électroniques et de diaphragmes permet de travailler avec différentes tailles de faisceau et de diriger ce faisceau ionique sur l'échantillon.

La chambre principale du FIB, ainsi que les différents modules de cet instrument sont maintenus sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar. L'échantillon est placé au point eucentrique des deux colonnes ionique et électronique, visible en Figure II.22, de façon à imager l'échantillon et à effectuer les gravures simultanément. Ce FIB est également muni d'un micromanipulateur (modèle Omniprobe 200).

II.C.1.b. Propriétés du faisceau d'ions

Le matériau est creusé à la condition que les atomes de l'échantillon reçoivent une énergie suffisante, par transfert d'énergie cinétique des ions. L'énergie dissipée sur les atomes de l'échantillon doit être supérieure à leur énergie de liaison de façon à rompre ces liaisons. Il faut également que, pour un atome incident, plus d'un atome soit éjecté. Le faisceau ionique abruse et creuse la matière, mais il modifie également les propriétés de l'échantillon, au moins en surface. En effet, comme le montre la Figure II.23 quelques ions qui le composent s'implantent dans l'échantillon. La profondeur de pénétration dépend fortement de la tension d'accélération utilisée, ainsi que de l'angle d'incidence des ions gallium [112].

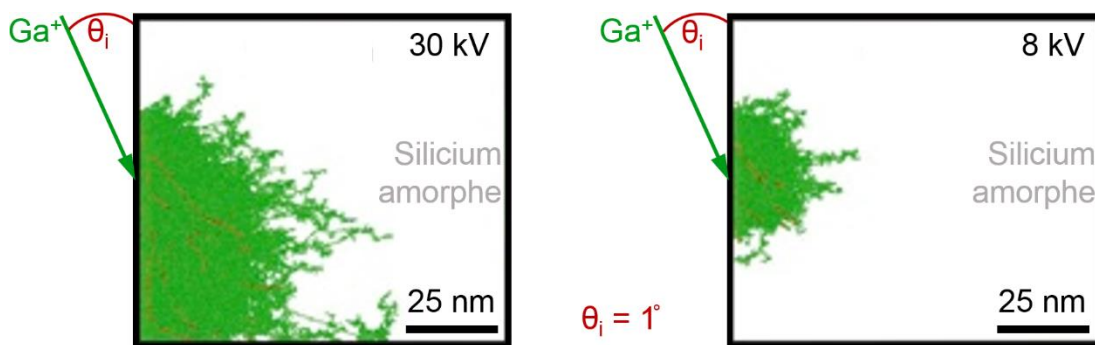


Figure II.23 : Simulation de l'implantation des ions Ga^+ dans du Silicium amorphe. a) simulation avec une tension d'accélération de 30 kV et b) de 8 kV. La tension d'accélération affecte la profondeur de pénétration des ions [112].

La profondeur de pénétration des ions gallium dépend aussi de la nature de l'échantillon. Les simulations présentées en Figure II.23 ne tiennent pas compte des effets de canalisation qui peuvent survenir lorsque les ions incidents sont alignés avec les directions cristallographiques principales. Pour les ions canalisés, la principale perte d'énergie est due aux interactions avec les électrons du réseau cristallin. Ce qui

peut avoir pour résultat que des ions incidents aient une profondeur de pénétration aussi importante que dans les matériaux amorphes [113].

De façon générale, une tension d'accélération élevée, donne accès à une grande précision mais induit également beaucoup de dégradation. *A contrario*, une faible tension d'accélération, réduit considérablement la netteté du faisceau d'ions mais, comme le montre la Figure II.23 réduit également les implantations dans l'échantillon [112].

Le courant du faisceau ionique joue aussi un rôle important sur la netteté, et l'endommagement de l'échantillon. Comme le montre la Figure II.24(b), le courant du faisceau impacte l'amorphisation de la surface ainsi que sa précision, en effet, la coupe effectuée avec un courant de 22 nA est bien plus large que celle a 28 pA, et les bordures de la coupe sont bien plus épaisses et grossières.

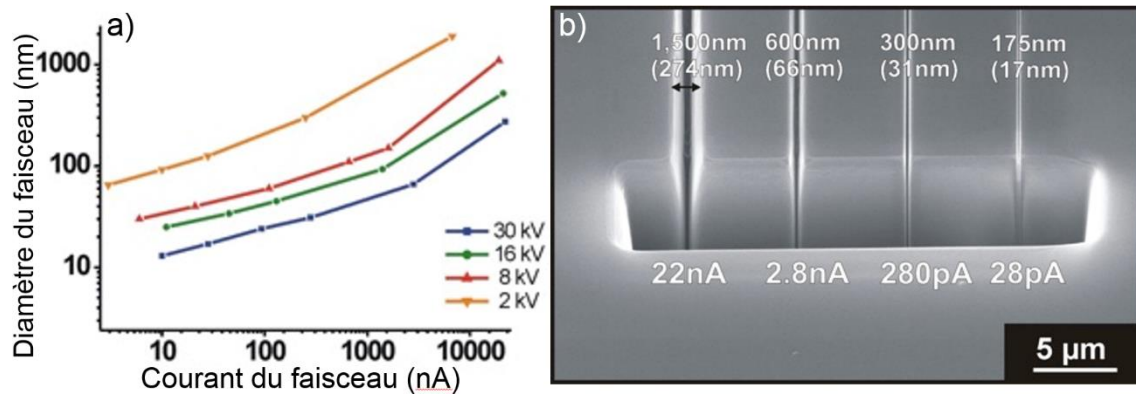


Figure II.24 : a) diamètre nominal du faisceau d'ions gallium en fonction du courant et de la tension, pour le FIB Strata 400S Dual Beam commercialisé par FEI b) image MEB de lignes de coupe effectuée à différents courant dans un substrat cristallin de silicium avec un faisceau d'ions gallium ayant une tension d'accélération de 30 kV. Figures extraites de [112]

Dans le cas des échantillons cristallins, le déplacement des atomes depuis leur position d'équilibre dans le cristal résulte d'une collision avec un ion Ga^+ du faisceau, ou bien plus généralement d'une collision en cascade dans le matériau [114].

Cependant, une attention particulière doit être prise quant à l'observation des échantillons polycristallins préparés en utilisant un amincissement FIB, en effet les ions gallium peuvent diffuser dans les joints de grains et modifier leurs propriétés [115].

II.C.1.c. Imagerie Electronique

Sur ce FIB « Dual Beam » Strata 400S, une colonne électronique permet d'imager en microscopie électronique à balayage (noté SEM de l'anglais « Scanning Electron Microscopy »). Ce module SEM permet de visualiser les découpes, gravures, et amincissement fait grâce aux ions, et ceci sans risque d'altérer l'échantillon. Ce type de FIB, équipé d'un faisceau d'ions et d'une colonne SEM, est dénommé « Dual Beam » par le fabricant. Bien qu'il soit possible de former une image en utilisant les ions secondaires, l'imagerie électronique est habituellement préférée, étant donné que cette méthode est non-abrasive, et que la qualité d'image est bien meilleure [116,117].

II.C.1.d. Dépôts de matière

Le FIB peut également déposer de la matière via des buses rétractables qui peuvent s'approcher de la zone d'intérêt et libérer un gaz. Ce système d'injection est appelé GIS de l'anglais « Gas Injection System », et se présente sous la forme d'une buse qui se positionne à environ 200 μm de la surface de l'échantillon. Ces buses peuvent contenir différents types de précurseurs gazeux inorganiques qui sont alors chauffés et diffusés au-dessus de l'échantillon sous l'effet du vide. Les molécules du précurseur s'adsorbent alors à la surface de l'échantillon. Ensuite, la fixation de ce dépôt de matière à la surface de l'échantillon peut se faire de deux façons : sous faisceau d'ions ou bien sous faisceau d'électrons [118].

Notons que le dépôt de tungstène permet également de créer des pistes électriques à la surface d'un échantillon.

II.C.1.d.i. Dépôts sous faisceau d'ions

Le dépôt sous faisceau d'ions est appelé IBID (de l'anglais « Ion Beam Induced Deposition »). La zone est sélectionnée, puis le faisceau ionique balaye la zone selon un schéma choisi au préalable. Les molécules du précurseur sont alors percutées et dégradées par le faisceau d'ions.

Le courant et la tension appliqués au faisceau d'ions autorise une grande modulation dans la vitesse de dépôt, qui peut être très rapide, de l'ordre de 10^2 s/ μm . Mais des ions

Chapitre II - Techniques de caractérisation conventionnelles adaptées aux mémoires résistives incidents ayant une trop grande énergie cinétique peuvent également ralentir le dépôt, en creusant aussi vite, voire plus vite, qu'ils ne déposent de matière.

II.C.1.d.ii. Dépôts sous faisceau d'électrons

Le dépôt sous faisceau d'électron est appelé EBID (de l'anglais « Electron Beam Induced Deposition »). De façon similaire à l'IBID, la zone est sélectionnée par imagerie électronique puis le faisceau balaye la zone selon un schéma choisi au préalable par l'utilisateur. Les molécules du précurseur sont alors chauffées et décomposées par l'action conjointe du faisceau primaire et des électrons secondaires.

Ce type de dépôt est bien plus lent que l'IBID, mais il est aussi bien moins abrasif. Il est généralement utilisé lorsque l'échantillon traité possède une région d'intérêt proche de la surface. Dans ce cas, il sert à déposer une fine pellicule protectrice à la surface de l'échantillon, de façon à préserver la région d'intérêt avant un dépôt plus important sous faisceau d'ions.

II.C.1.d.iii. Nature des dépôts utilisés

Le FIB utilisé dans le cadre de mes travaux de thèse comporte deux buses, chacune contenant un précurseur différent. Pour déposer du tungstène conducteur la buse correspondante projette un gaz de WCO_6 , tandis que pour déposer du SiO_2 une seconde buse projette un gaz de $C_6H_{24}O_6Si_6$. Le SiO_2 déposé est isolant, avec une valeur de conductivité donnée par le fabricant inférieure à $10^{-10}\Omega^{-1}cm^{-1}$.

Ceci permet de tracer, déposer, et former des circuits électriques sur un composant électronique entièrement connecté en coupant ou ajoutant des chemins de conduction, ou bien des couches isolantes.

Cependant, dans le cas de l'EBID comme de l'IBID, le dépôt de matière n'est pas limité strictement à la zone scannée sous le faisceau, mais aussi autour [119]. En effet, les ions gallium peuvent atteindre des distances éloignées de la surface visée. De plus, les électrons secondaires peuvent également être émis loin de la zone d'impact des électrons incidents, et chauffer le matériau, ce qui peut aussi dégrader le précurseur adsorbé en surface et déposer de la matière. Ces phénomènes peuvent créer un halo. Ces dépôts bavurés peuvent être responsables d'un courant de fuite dans le cas de dépôts de tungstène.

II.C.2. Préparation d'une lame TEM conventionnelle

La préparation d'une lame TEM au FIB se fait en plusieurs étapes. La première consiste à repérer la localisation de la région d'intérêt grâce au système MEB. Ensuite, si aucune couche isolante de protection n'a été placée au préalable sur la zone à analyser, un dépôt FIB d'isolant est effectué sur la région en question. Par-dessus cette couche protectrice, un dépôt FIB de tungstène de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur est effectué [120,121]. Une fois la zone à analyser correctement protégée, les premières cavités sont creusées de chaque côté de la future lame TEM. Le profil de ces cavités est schématisé en Figure II.25(a). Ensuite, le pied de la lame est découpé avec un angle d'incidence d'environ 45° par rapport à la surface de l'échantillon, cette découpe est schématisée en Figure II.25(b). L'étape suivante consiste à insérer un micromanipulateur dans la chambre à vide du FIB, afin d'accrocher la lame TEM lorsque la seconde extrémité de celle-ci est découpée.

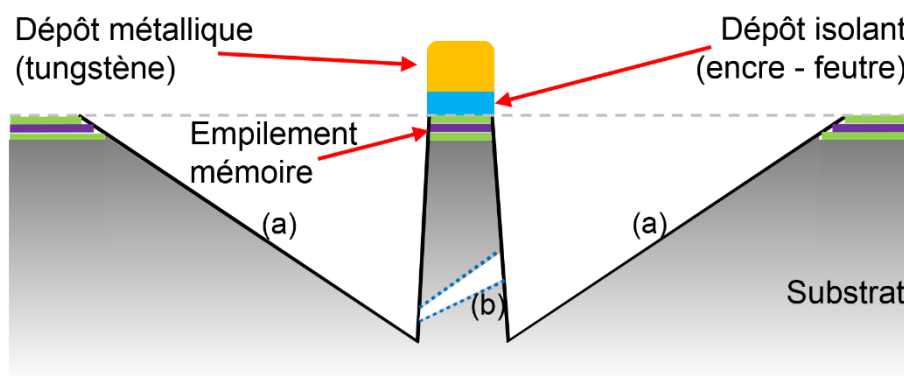


Figure II.25 : Schéma de l'extraction de la lame brute faite par FIB. La région d'intérêt est coupée du substrat en faisant (a) et (b) indiquent des coupes. Sur ce schéma la localisation et le dépôt de tungstène ont déjà été faits. La découpe (b) est faite avec un angle d'incidence d'environ 45° .

La Figure II.26 présente les principales étapes lors d'une préparation de lame TEM conventionnelle. La couche de protection déposée vise abriter la région d'intérêt du bombardement ionique lors de ces étapes de coupes et permet également de lisser les éventuelles aspérités de surface. Le premier dépôt protecteur isolant est généralement réalisé sous faisceau électronique de façon éviter la détérioration de la surface par le faisceau d'ions, mais peut également être fait par une marque de feutre avant d'insérer l'échantillon dans le FIB. En effet, le dépôt de matière sous faisceau ionique peut aussi altérer l'échantillon, au même titre que la gravure. Parmi les risques engendrés par ce type de dépôt nous pouvons citer l'implantation de gallium,

Chapitre II - Techniques de caractérisation conventionnelles adaptées aux mémoires résistives

une amorphisation de l'échantillon, mais aussi la compétition entre vitesse de gravure et vitesse de dépôt, qui peuvent varier et surprendre. Après ce premier dépôt, un second dépôt est effectué sous faisceau ionique pour déposer une couche plus épaisse, généralement de quelques micromètres. Ce dépôt vient générer des défauts, mais uniquement dans le matériau déposé précédemment sous faisceau d'électrons qui agit alors comme couche sacrificielle préservant ainsi l'échantillon.

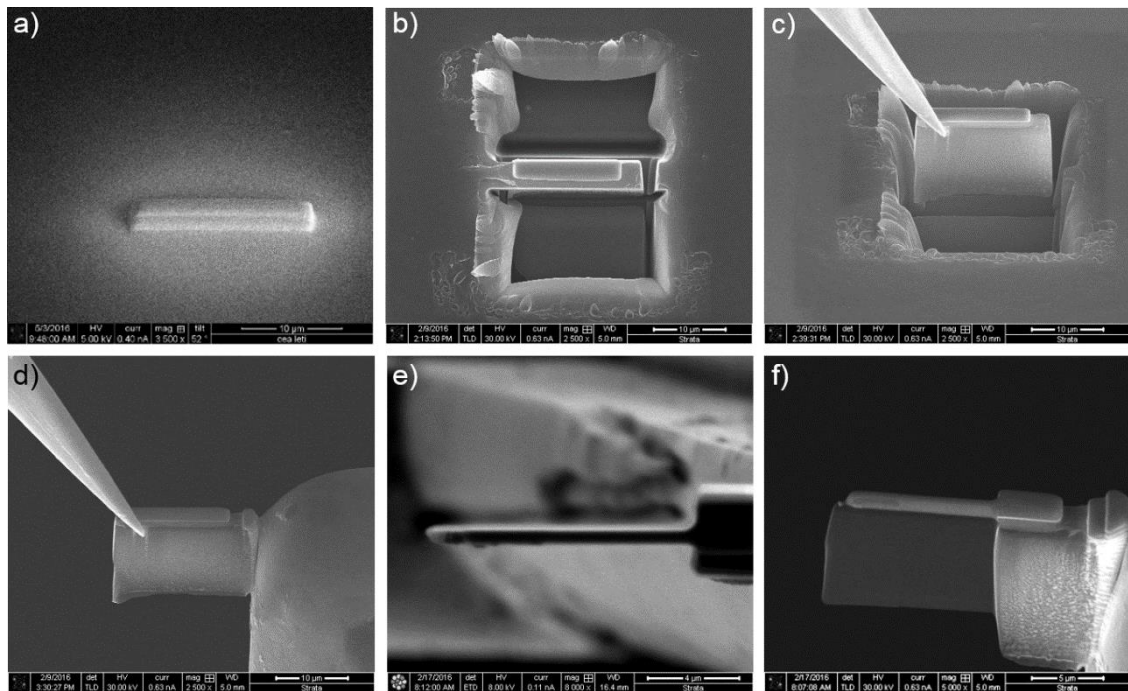


Figure II.26 : Présentation des principales étapes de préparation d'un échantillon pour la TEM au FIB. a) dépôt d'une couche de protection en Tungstène b) creusage de la surface de chaque côté du dépôt c) extraction de la tranche d'échantillon grâce au micro-manipulateur (Omniprobe) d) collage de celle-ci sur la grille TEM d) amincissement de l'échantillon, vue de haut grâce aux ions f) échantillon prêt à être observé au TEM

Ensuite, un prisme suspendu est gravé autour de la région d'intérêt précédemment protégée par les dépôts comme le montre la Figure II.26(b) avec une vue verticale à la surface de l'échantillon. Un des bords du prisme n'est pas totalement gravé afin de le maintenir. Un micromanipulateur visible sur l'image (c) de la Figure II.26 est ensuite approché du prisme, mis en contact, puis collé grâce à un dépôt très localisé. Après quoi la dernière partie reliant le prisme à l'échantillon massif est finalement découpée par gravure ionique. Le prisme est ensuite approché, à l'aide du micromanipulateur, de la grille TEM. Il est ensuite collé à la grille TEM par un dépôt métallique comme sur la Figure II.26(d) puis séparé du micromanipulateur par gravure FIB.

Le micromanipulateur de ce FIB est fourni par le constructeur « Omniprobe® ». Ce constructeur est également le fournisseur de toutes les grilles TEM conventionnelles en cuivre utilisées dans le cadre de mes travaux de thèse, ce type de grille TEM est visible en Figure II.27.

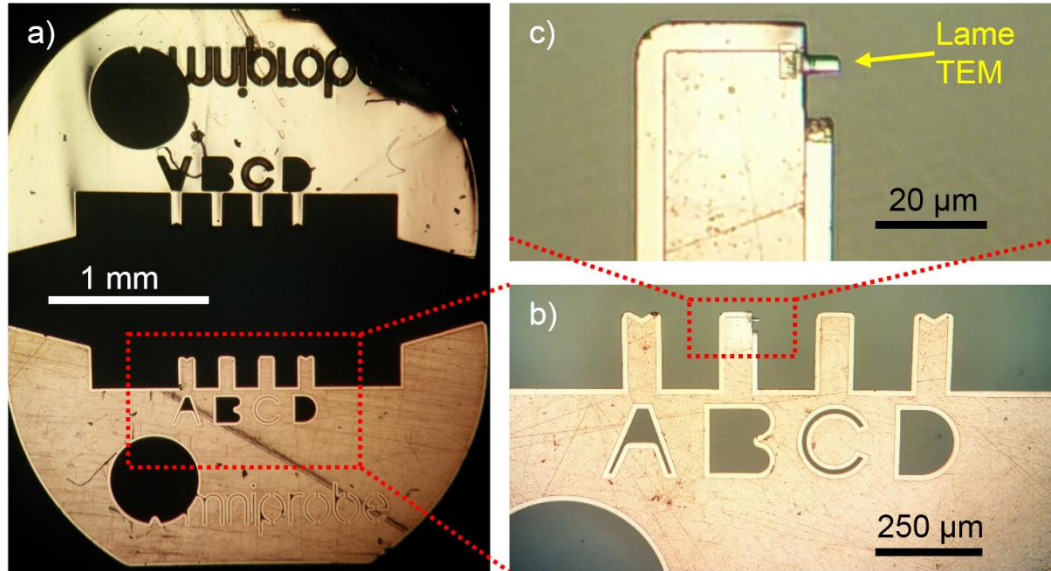


Figure II.27 : Grille TEM imagée au microscope optique. a) vue recto et verso d'une grille TEM conventionnelle en cuivre. Ce type de grille fait 3mm de rayon. b) vue des dents de la grille à un grandissement plus élevé. c) vue d'un échantillon TEM placé sur la dent « B » de la grille.

L'échantillon fixé sur la grille TEM est finalement aminci au niveau de la zone d'intérêt à l'aide du faisceau d'ions. L'épaisseur de la région d'intérêt doit être amincie autour de 100 nm pour permettre la transmission des électrons dans le TEM. Dans un premier temps, un amincissement rapide est réalisé avec des ions de haute énergie, ici 30 kV. Cette étape d'amincissement grossière est présentée sur la Figure II.26(e). Au fur et à mesure que la préparation progresse, l'accélération des ions gallium est réduite passant de 30 kV à 16 kV puis 8 kV et enfin à 5 kV. La vitesse de gravure est de plus en plus faible à mesure que la tension du faisceau diminue, de même, la profondeur de matériau endommagé en surface diminue également, chaque gravure enlevant ainsi la couche amorphisée par la gravure précédente.

Une fois l'épaisseur idéale atteinte, la lame TEM est « nettoyée » avec des ions de basse énergie accéléré à 2 kV. Cette dernière étape vise à minimiser la zone endommagée par les ions de plus haute énergie. Ce procédé de préparation est long, mais il permet d'obtenir une lame très mince et de très bonne qualité.

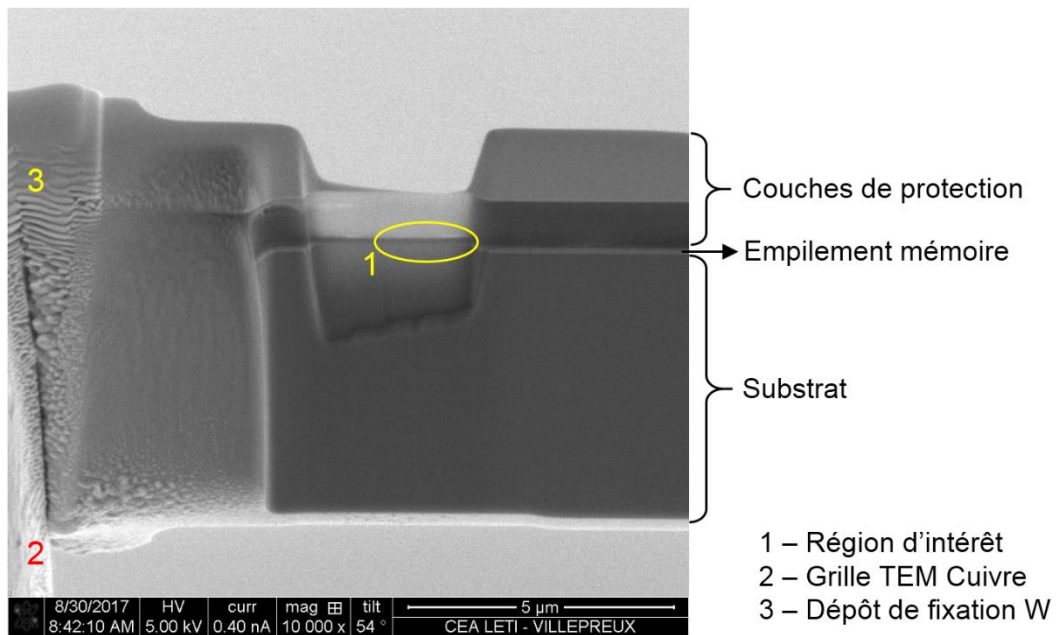


Figure II.28 : Image de microscopie électronique à balayage prise dans un FIB d'une lame TEM prête à être caractérisée. Cette lame TEM est un échantillon prélevé sur une OxRAM de Ta_2O_5 . Les couches de protections sont : une couche de feutre sur laquelle est déposée une couche de tungstène par faisceau d'ions, le substrat lui est en silicium.

II.D. Conclusion

Dans ce chapitre, le principe de la microscopie électronique en transmission est présenté, ainsi que l'état de l'art des caractérisations microstructurales et chimiques dans le domaine de la microélectronique. Les différents modes d'imagerie du TEM ont été également présentés. La spectroscopie de perte d'énergie a été détaillée, et sera utilisée dans les chapitres suivant de cette thèse.

Les techniques de sonde ionique focalisée ont également été présentées. Il est montré que le FIB apporte des spécificités nécessaires à la préparation d'échantillons pour le TEM en *operando*, comme la gravure et le dépôt localisé permettant, par exemple, de rajouter des contacts électriques, et la possibilité de manipuler l'échantillon via un micromanipulateur. Cependant, l'utilisation d'un faisceau d'ions de haute énergie présente quelques défis, à savoir l'amorphisation de l'échantillon ou l'implantation d'ions Ga^+ . Finalement la méthode de préparation conventionnelle est présentée dans ce chapitre, et sera la base de ce qui sera présenté dans les chapitre III, IV et V de ce manuscrit.

III. Développement des techniques expérimentales pour le TEM en *operando* électrique

Ce chapitre présente les outils et méthodes utilisés pour la caractérisation des mémoires résistives lors de leur commutation « *in-situ* » dans le TEM : les porte-objet, les méthodes de préparation et les méthodes d'analyse des données. Dans un premier temps les porte-objet dédiés seront présentés, puis nous comparerons les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux, aux regards des besoins. Dans un second temps nous approfondirons les méthodes de préparation d'échantillons au FIB mises au point pendant ces travaux de thèse, pour l'élaboration d'échantillons dédiés à la commutation électrique *en operando*. Enfin, une technique d'analyse des données, développée lors de la thèse, et permettant la détection rapide et fiable de changements de distribution élémentaire sera détaillée.

III.A. Porte-objet dédiés à la commutation électrique *en operando* dans le TEM

Grâce aux porte-objet TEM de nouvelles générations développés pour les mesures en *operando*, il est maintenant possible d'observer des échantillons en haute résolution dans un environnement liquide ou même gazeux [122]. Par ailleurs, les porte-objet en *operando* les plus récents sont désormais capables d'effectuer des observations en direct ou en *operando*, lors de commutations électrique et/ou thermique, et ceci avec une très faible dérive [122,123]. Ceci crée de nouvelles opportunités, en particulier dans le champ de la micro-électronique, comme par exemple, de faire des observations structurales et élémentaires en direct lors de la commutation d'un composant. Cette technique pourrait ainsi apporter des informations essentielles à la compréhension des phénomènes physiques en jeu à l'échelle nanométrique dans les composants.

III.A.1. Porte-objet à pointe dédié à la commutation électrique en *operando*

L'objectif de ces travaux de recherche est de cartographier les ions d'oxygène dans un TEM en *operando* lors de la commutation de mémoires résistives à base d'oxyde. Cette section III.A va s'attacher à présenter en détails les différents types de porte-objet utilisés.

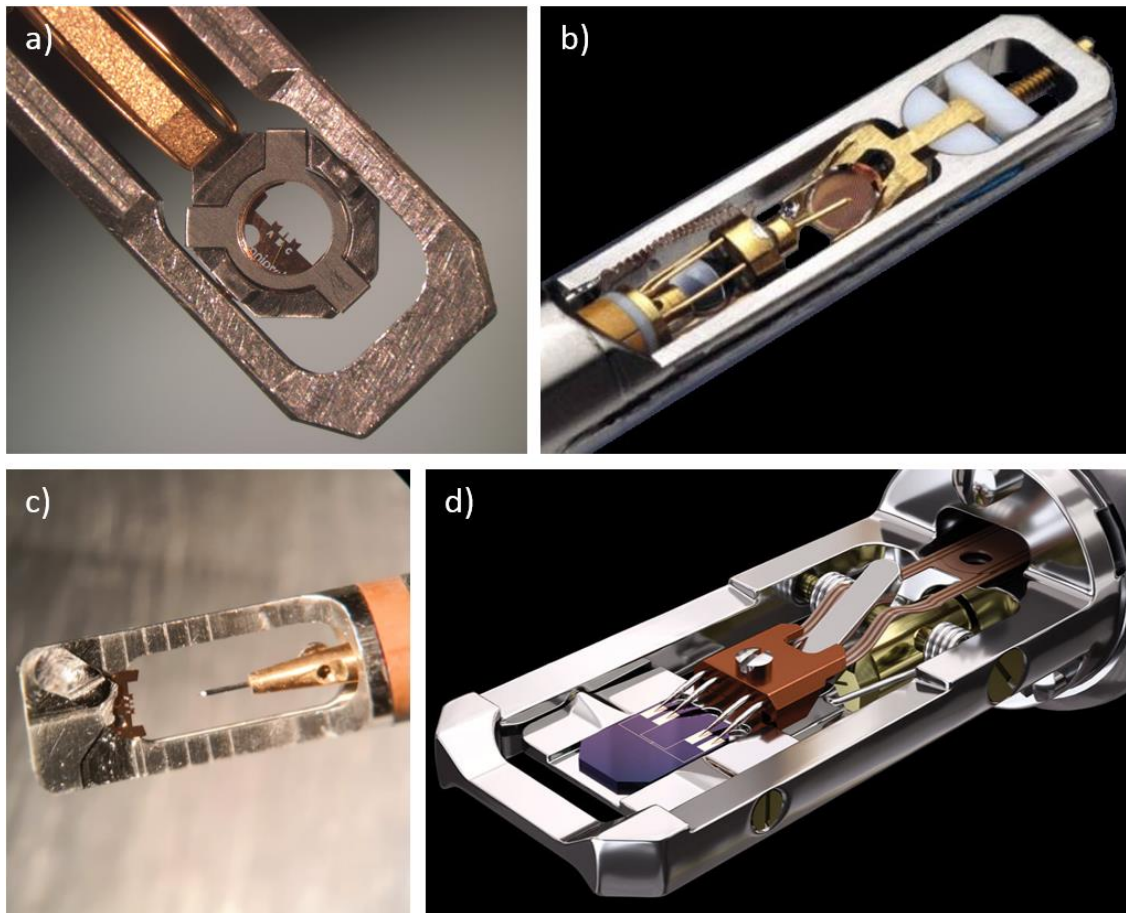


Figure III.1 : Présentation des différents porte-objet TEM utilisés dans cette thèse. a) Photographie binoculaire du porte-objet double tilt FEL, habituellement utilisé pour réaliser les analyses EELS classiques b) Photographie acquise via une binoculaire du porte-objet à pointe fabriqué par Nanofactory c) Photographie acquise via une binoculaire du porte-objet à pointe fabriqué par Hummingbird d) Reconstitution 3D du porte-objet à puce fabriqué par Protochips.

La Figure III.1 montre des images et photographies de l'extrémité de chacun des porte-objet destinées à s'introduire entre les pièces polaires du TEM. Dans un second temps, cette section conclura sur un comparatif entre les différents porte-objet, notamment en listant leurs avantages et leurs inconvénients respectifs.

III.A.1.a. Présentation du porte-objet de Nanofactory

Le premier porte-objet TEM *en operando* électrique a été créé et vendu par l'entreprise Nanofactory en 1999 et son fonctionnement était basé sur une pointe mobile, comme présenté en Figure III.2. Cette pointe mobile est déplacée par une pièce piézoélectrique. Avec ce système, la lame à observer est disposée sur une grille de cuivre TEM conventionnelle qui est connectée électriquement à la terre. La pointe est pilotée par l'utilisateur via un ordinateur de contrôle. Elle peut ainsi être déplacée jusqu'à se poser sur l'électrode de l'échantillon.

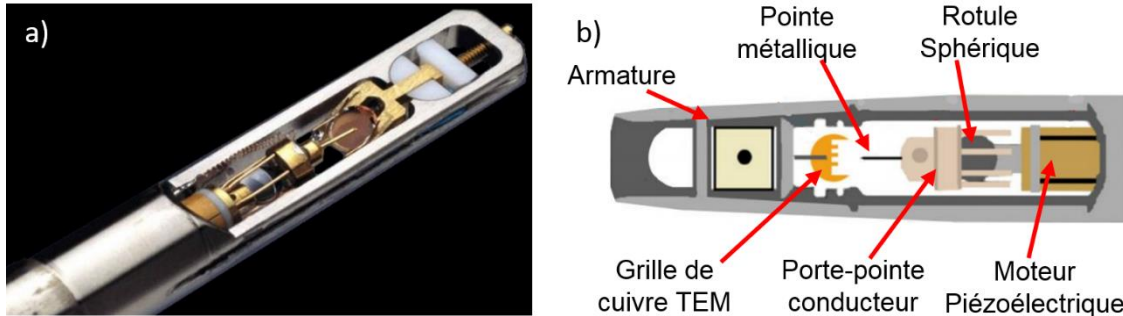


Figure III.2 : Deux représentations différentes de l'extrémité du porte-objet à pointe de Nano-factory. a) Photographie issue du siteweb de Nanofactory b) Schéma descriptif

Sur ce modèle les déplacements grossiers de la pointe permettant d'amener celle-ci à quelques centaines de nanomètres de la région d'intérêt, se font par à-coups. Le moteur piézoélectrique, visible en Figure III.2, transmet des à-coups au porte-pointe conducteur qui se translate ainsi de façon grossière mais rapide vers l'échantillon. Cette translation s'effectue entre les griffes du porte-pointe et la rotule sphérique (Figure III.2(b)). Ensuite, les mouvements d'approche nécessitant plus de finesse, sont toujours effectués à l'aide du moteur piézoélectrique, mais cette fois-ci sans à-coups.

Une fois le circuit électronique fermé par le contact de la pointe sur l'échantillon, il est possible d'appliquer une tension électrique sur la pointe, induisant un courant électrique dans l'échantillon, si ce dernier est conducteur.

III.A.1.b. Présentation du porte-objet de Hummingbird

Le fabricant Hummingbird Scientific a également conçu un porte-objet à pointe mais utilisant un système assez différent. Ce porte-objet prototype n'est pas encore commercialisé, mais nous avons pu l'essayer dans le cadre de mes travaux de thèse. Nous avons ainsi pu aider au développement de ce porte-objet en collaborant avec cette compagnie basée aux États-Unis.

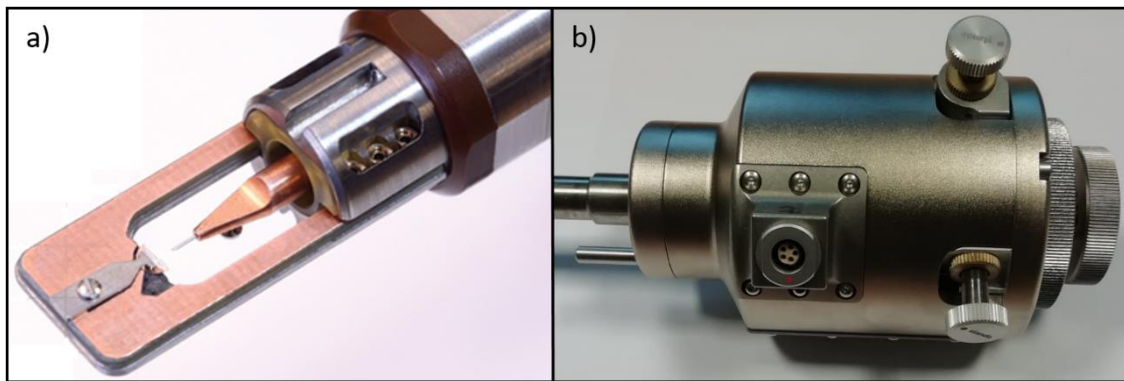


Figure III.3 : Photographies du porte-objet prototype conçu et fabriqué par Hummingbird Scientific. a) Photographie de l'extrémité du porte-objet issue d'un document interne à Hummingbird b) corps extérieur du porte-objet.

Les mouvements « grossiers » de la pointe de ce prototype novateur sont effectués grâce à des vis micrométriques manuelles. Ces vis micrométriques sont au nombre de 3 et sont visibles en Figure III.3(b), elles permettent des translations selon chacun des axes.

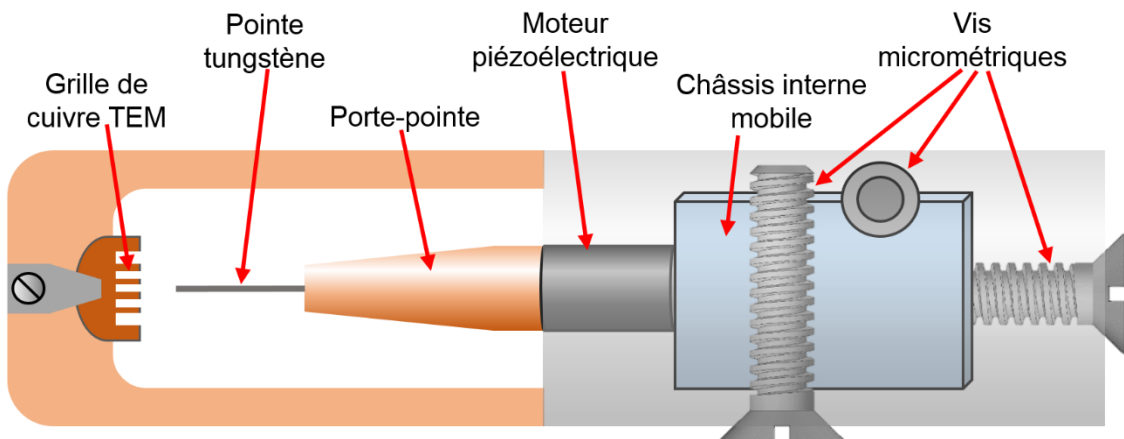


Figure III.4 : Schéma descriptif du porte-objet à pointe fabriqué par Hummingbird.

De plus, la conception de ce porte-objet est telle que le système de déplacement grossier, est disposé en amont du moteur piézoélectrique comme indiqué sur la Figure III.4. Ce montage permet de déplacer le moteur piézoélectrique ainsi que le porte-pointe selon 3 degrés de liberté, à savoir, des translations sur les axes x, y, et z.

L'utilisation d'une grille de cuivre TEM conventionnelle dans ce type de porte-objet rend son utilisation très versatile. Il est possible d'utiliser un même échantillon dans un porte-objet double tilt conventionnel, par exemple pour effectuer une analyse TEM classique, et vérifier l'état de la préparation FIB, ou faire une cartographie EELS conventionnelle de l'état vierge.

III.A.1.c. Difficultés induites et artefacts

Les artefacts et les difficultés rencontrés avec ce type de porte-objet à pointe, sont très principalement liés à leur forme de pointe. Cependant, le fait de fonctionner avec une partie mobile soumise au vide poussé du TEM et nécessitant une précision sub-nanométrique apporte également des contraintes.

III.A.1.c.i. Mouvements grossiers de la pointe

Le déplacement de la pointe entre sa position de repos et sa position en contact avec l'électrode supérieure de l'échantillon, peut s'analyser en deux parties distinctes : déplacement grossier et phase d'approche. La première partie vise à approcher la pointe jusqu'à une distance de l'ordre de 100 nm de l'échantillon. Ce premier déplacement peut faire jusqu'à 3 mm. Pour la seconde partie du déplacement, la « phase d'approche », la distance à parcourir est bien plus faible, mais ce déplacement doit répondre à d'autres contraintes. Les mouvements de la pointe doivent être extrêmement précis puisque la pointe est très proche de l'échantillon et le risque de collision est accru.

Analysons maintenant les difficultés trouvées pour chaque porte-objet :

Le système de déplacement grossier du porte-objet Nanofactory, est basé sur des « sauts » du porte-pointe et de la pointe. Ce système n'est pas ergonomique et il est difficile à appréhender. Le risque d'endommager, voire de casser, l'échantillon est donc très élevé pour les utilisateurs non aguerris.

Hummingbird utilise pour sa part des vis micrométriques pour le déplacement grossier, qui peut ainsi être rapide mais également très précis, ce qui permet de commencer la phase d'approche à seulement quelques nanomètres de l'échantillon. La possibilité de déplacer la pointe indépendamment dans les trois directions augmente considérablement la précision, et l'ergonomie. Avec ce système de déplacement par vis micrométrique, il est alors possible de profiter pleinement de la portée du moteur piézoélectrique, utilisé lors de la phase d'approche.

III.A.1.c.ii. Contraintes mécaniques et thermiques

Une autre problématique des porte-objet en *operando* TEM à pointe concerne la taille de la surface de contact avec l'électrode de l'échantillon, qui est très faible puisque le

Chapitre III - Développement des techniques expérimentales pour le TEM en operando électrique
rayon de courbure de la pointe est généralement de l'ordre de quelques nanomètres.
Pour ce type d'expérience en *operando* nous utilisons des pointes de tungstène comme
présentées en Figure III.5. Ces pointes sont à l'origine conçues pour des C-AFM
(Microscope à Force Atomique Conducteur).

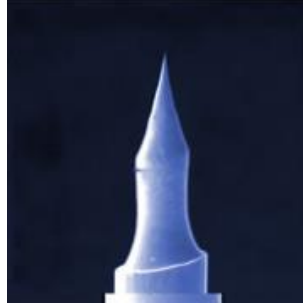


Figure III.5 : Image du type de pointe C-AFM utilisée, effectuée par microscopie électronique à balayage. [124]

Généralement une fine couche d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur se forme à la surface de la pointe lorsque le porte-échantillon est à l'air libre, de sorte que la résistance de contact entre la pointe et l'électrode de l'échantillon est élevée. Lorsqu'un courant circule, il se crée un fort effet Joule qui peut endommager l'échantillon de façon permanente.

Les Figure III.6 et Figure III.7 montrent respectivement des images TEM de la commutation en *operando* d'un échantillon monocristallin de TiO_2 puis une simulation de l'expérience correspondante.

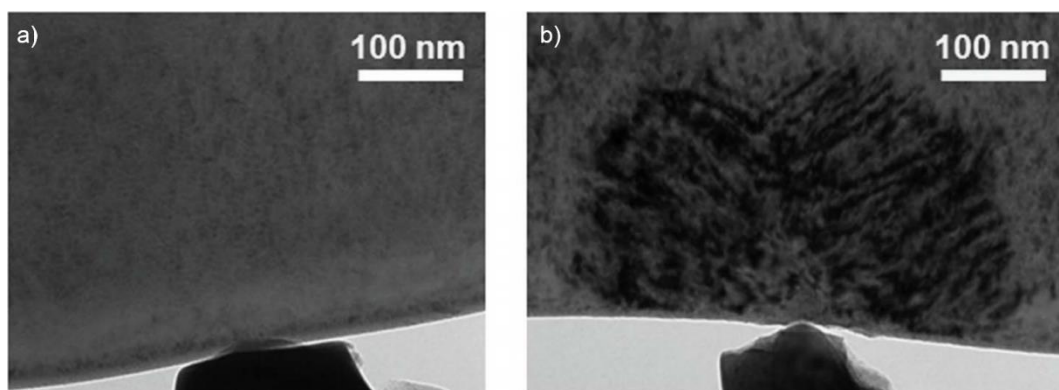
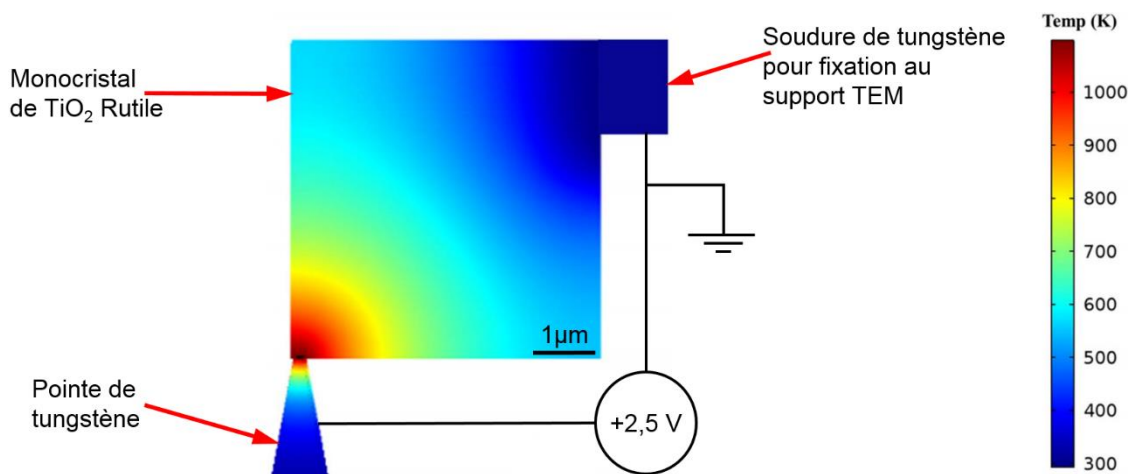


Figure III.6 : Images BF-TEM d'un monocristal de TiO_2 commuté par une pointe de tungstène, a) et b) sont respectivement les images de l'échantillon avant, et après commutation. Ces deux images sont issues de la publication : [125]

En utilisant un protocole expérimental basé sur un porte-objet à pointe, en l'occurrence le Nanofactory, les équipes de « Carnegie Mellon University » ont obtenu une hystérésis mémoire [126]. L'effet de la commutation sur l'échantillon de TiO_2 rutile est visible en Figure III.6. Il est possible d'observer sur la Figure III.6 les changements très importants de structure induits sur ce monocristal de TiO_2 . Pourtant, ces défaut ne devrait, *a priori*, pas apparaître, car lors de cette commutation, la variation de tension utilisée correspond à celle habituellement utilisée pour ce type de mémoire résistive. Et malgré l'acquisition d'une hystérésis sur la réponse électrique, ces monocristaux se révèlent être altérés de façon permanente, au niveau structural.

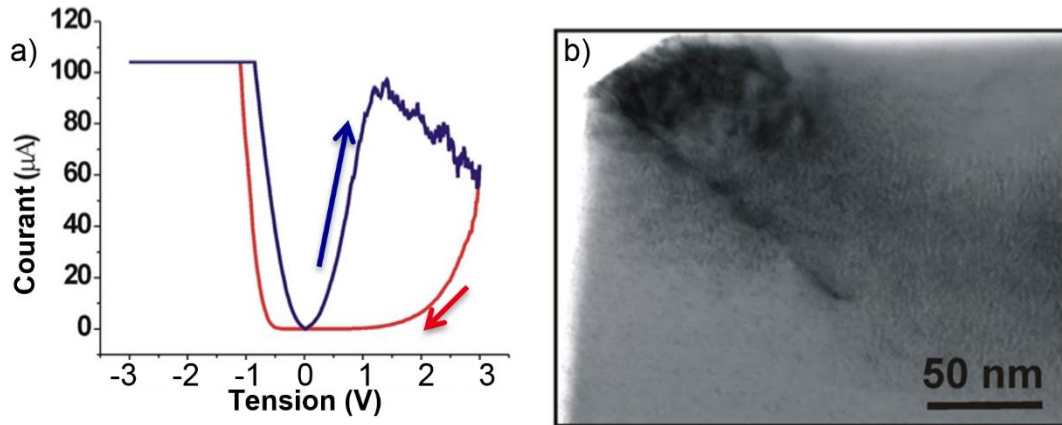
La Figure III.7 illustre le scénario expérimental simulé par les équipes de « Carnegie Mellon University » [125] sur le logiciel COMSOL MultiPhysics correspondant à l'observation en *operando* présenté en Figure III.6.

La simulation électrothermique dans l'état conducteur, visible en Figure III.7 montre que l'échantillon peut subir un échauffement très important au niveau du contact. D'après les auteurs de cet article, l'échauffement joue un rôle important dans le mécanisme de commutation de l'empilement mémoire tel qu'il s'établit dans cette configuration utilisée dans le TEM [127].



La Figure III.8 illustre une commutation en *operando* réalisée par David Cooper dans un TEM. Lors de cette expérience, le porte-objet à pointe de Nanofactory a été utilisé pour appliquer une rampe en tension sur la couche active monocristalline de SrTiO_3

Chapitre III - Développement des techniques expérimentales pour le TEM en operando électrique d'un échantillon mémoire. La couche active de cet empilement possède une structure cristallographique ordonnée censée favoriser une commutation filamentaire. La pointe de tungstène du porte-objet Nanofactory était directement mise en contact avec le monocristal de Nb :SrTiO₃.



On observe aussi que la structure cristallographique est également endommagée de façon permanente. Il semble donc bien que les porte-objet à pointe soient capables, via des artefacts thermiques, de changer la structure du matériau lors de la commutation de l'empilement mémoire [128].

Par ailleurs, lors de la commutation visible en Figure III.8 une bonne commutation est observée. Une hystérésis mémoire peut donc être observée, alors que l'échantillon a été altéré ou même endommagé de façon permanente. La courbe de courant en fonction de la tension appliquée ne semble donc pas suffisante pour déduire que l'empilement mémoire est en état de fonctionnement nominal.

De plus, il est important de noter qu'exercer une pression avec la pointe sur la surface de l'échantillon peut améliorer le contact électrique, mais peut également induire une contrainte mécanique. Or une forte contrainte mécanique augmente non seulement le risque de casser l'échantillon, mais peut également impacter le mécanisme de commutation des mémoires résistives [129].

Les commutations *en operando* observées dans cette configuration TEM expérimentale sont donc difficiles à interpréter et on peut se demander si les mécanismes impliqués peuvent vraiment être comparés à ceux qui sont mis en jeu dans le composant.

III.A.1.c.iii. Effets de pointe

La forme de la pointe apporte également une contrainte liée au champ électrique induit par la tension appliquée à la pointe. Ce phénomène est appelé : effet de pointe. Calculer le champ électrique en un point d'une surface conductrice quelconque ne peut pas simplement se faire en approximant cette surface par une sphère qui aurait localement le même rayon de courbure. Le calcul de l'intensité du champ électrique induit par effet de pointe requière donc une simulation numérique. Une étude théorique et expérimentale menée par Mingjian Wu au laboratoire CENEM de l'université d'Erlangen-Nürnberg présente justement la valeur des champs générés par la pointe d'un porte-objet TEM dédié à l'observation *en operando*. Cette étude a été réalisée en utilisant le porte-objet de NanoFactory surmonté d'une pointe de tungstène ayant un rayon de courbure de 20 nm à son extrémité.

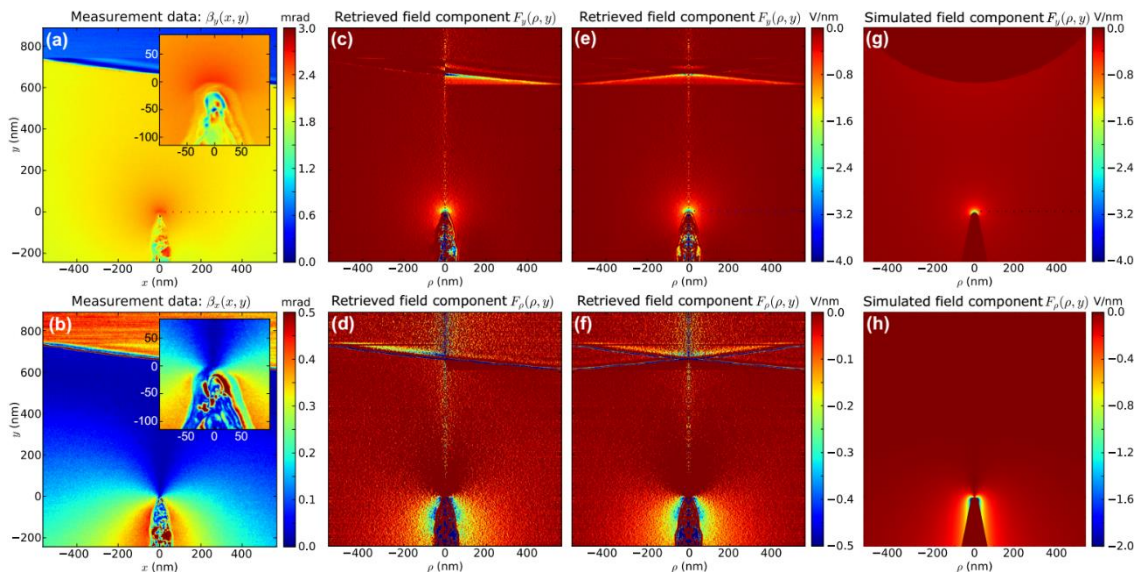


Figure III.9 : Cartographies de la déflexion du faisceau électronique du TEM, et de l'intensité du champ électrique induite autour de la pointe. Déflexion expérimentale du faisceau (a) $\beta_y(x,y)$ et (b) $\beta_x(x,y)$. Reconstruction de la cartographie des composantes axiale et radiale du champ électrostatique $F_y(\rho,y)$ et $F_\rho(\rho,y)$ directement dérivées des cartographies de déflexion en (c) et (d) et après symétrisation en (e) et (f). Les lignes verticales sur (c), (e),(d) et (f) sont des artefacts de reconstruction. Figure et légende adaptées de l'article [130]

La Figure III.9 est tirée de la publication correspondante à cette étude [130] et représente l'intensité du champ électrique généré par la pointe, par une échelle de couleur. Les cartographies Figure III.9(a) et Figure III.9(b) représentent les valeurs

Chapitre III - Développement des techniques expérimentales pour le TEM en *operando* électrique de champ mesurées lors d'une expérience dans le TEM. Ces cartographies de valeurs d'intensité du champ ont été déduites de la déviation subie par le faisceau électronique du TEM utilisé en mode DPC-STEM (de l'anglais Differential Phase Contrast - STEM). Les auteurs en déduisent ainsi l'intensité du champ électrique axial et radial.

Les cartographies Figure III.9(g) et Figure III.9(h) présentent les valeurs de champ obtenues par simulation de l'expérience. Cette étude montre que l'intensité du champ électrique qui est induite par l'effet de pointe lors de l'utilisation du porte-objet peut être extrêmement importante, de l'ordre de 10^9 V.m^{-1} avec une cathode reliée à la terre, et située à 650 nm de l'extrémité de la pointe. Lors de cette expérience un courant électrique de l'ordre de $2 \mu\text{A}$ a été mesuré entre la pointe et la cathode, pour une différence de potentiel de 140 V.

Les effets de tels champs électriques à proximité de dispositif ReRAM ne sont pas très bien établis à l'heure actuelle. Cependant, il paraît peu probable qu'une telle intensité de champ n'affecte pas les éléments chargés du matériau, et notamment, les ions d'oxygène. Le champ électrique généré par une pointe chargée mal contactée à l'échantillon, pourrait donc induire des artefacts, éloignant encore les mécanismes de commutation observés en *operando* dans un TEM, de ceux mis en jeu dans la configuration d'un composant fonctionnel standard.

III.A.1.d. Adaptation des techniques de préparation d'échantillon à l'utilisation de porte-objet à pointe pour la caractérisation *operando*

Dans l'objectif de commuter en *operando* les mémoires résistives il est très important d'adapter la préparation des lames TEM aux contraintes de l'expérience et du porte-objet utilisé. Les porte-objet à pointe ont le grand avantage d'être adaptés à recevoir une grille TEM classique, de ce fait, les préparations d'échantillons ne sont pas très différentes des préparations faites habituellement au FIB pour les observations STEM EELS. Ainsi, les besoins auxquels doit répondre la préparation d'échantillons destinés aux porte-objet à pointe sont les suivants : la lame TEM doit pouvoir être contactée par le dessus au niveau de son électrode supérieure, le circuit électrique doit être isolé de l'extérieur, et ne laisser conduire le courant que par la couche active vers l'électrode inférieure. Pour mener à bien une telle expérience, il est absolument nécessaire de respecter ces critères, mais il est également préférable de limiter au maximum les artefacts présentés dans la section précédente.

Pendant mes travaux de thèse, j'ai également exploré une piste pour diminuer les artefacts thermiques et mécaniques induits par la pointe sur l'électrode supérieure. L'idée est d'utiliser un fil d'or taillé au FIB en tant que pointe, l'or est un matériau ductile, et très bon conducteur. Cette piste n'a pas pu être mise en œuvre lors d'une expérience réelle de commutation en *operando* par manque de temps. Cependant il pourrait être intéressant d'explorer plus en détails l'utilisation de pointes d'or lors de commutations en *operando* par porte-objet à pointe.

Lors de ces travaux de thèse, nous avons réalisé 4 types de préparations FIB distinctes, correspondant à 3 architectures d'échantillons différentes.

III.A.1.d.i. Préparation d'échantillon avec électrode localisée

Pour les échantillons dont l'électrode supérieure est déposée de façon localisée sur la couche active, la préparation d'échantillon la plus simple consiste à faire une lame TEM comme présentée en Figure III.10. Ce type de préparation présente l'avantage d'être plutôt facile et rapide, puisque la zone de contact sur laquelle la pointe viendra se poser est déjà créée et définie par l'architecture de l'échantillon.

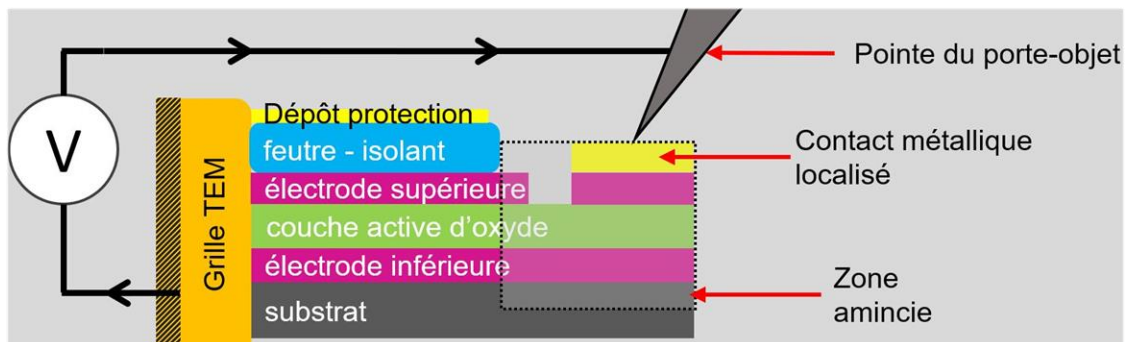


Figure III.10 : Schéma représentant la préparation d'une lame TEM, développée pour les échantillons possédant un contact métallique localisé déposé lors de la croissance de l'empilement mémoire.

Cette, préparation consiste à extraire une zone d'échantillon contenant le bord de l'électrode supérieure, qui pourra être contactée par la pointe du porte-objet lors de l'expérience. La protection de l'empilement mémoire par du feutre, permet de mettre à nue l'électrode supérieure lorsque la préparation FIB est terminée, simplement en passant l'échantillon au nettoyeur plasma, comme présenté en Figure III.11.

Cette préparation est très similaire aux préparations usuelles pour des échantillons destinés à une analyse TEM. Ce type de préparation ne permet cependant pas d'éviter les artefacts provoqués par la pointe et évoqués précédemment (effet de pointe, l'échauffement par effet Joule, ou contraintes mécaniques), puisque la région d'intérêt étudiée au TEM est directement sous la zone de contact de la pointe.

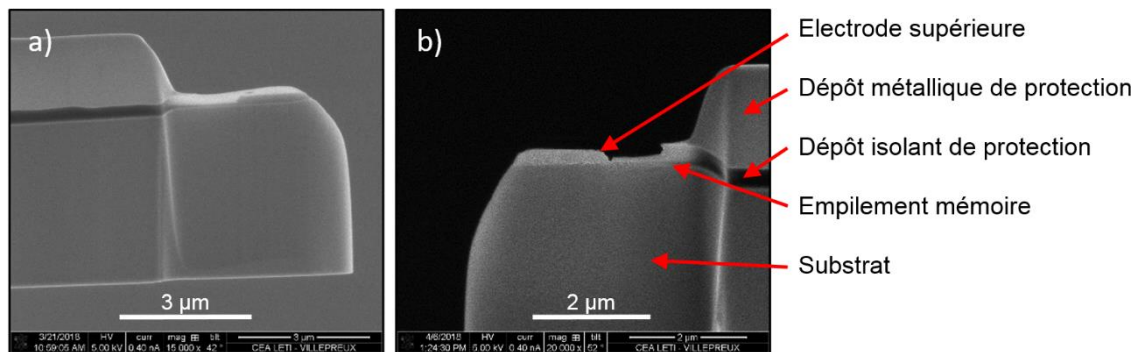


Figure III.11 : Images de microscopie électronique à balayage acquises dans le FIB (sonde ionique focalisée) d'une lame mince d'un échantillon mémoire à base de Ta_2O_5 . (a) l'extrémité de l'échantillon est encore recouverte d'isolant (b) vue opposée à l'image (a) après avoir retiré la couche protectrice d'isolant sur l'électrode.

III.A.1.d.ii. Préparation d'échantillon avec électrode localisée et contact conducteur déporté

Cette deuxième préparation est destinée à des échantillons à l'architecture plus spécifique, possédant un contact métallique déporté pour l'électrode supérieure. Sur la Figure III.12 le schéma présente la préparation effectuée sur ce type d'échantillons. Elle consiste aussi à extraire une zone d'échantillon contenant l'électrode supérieure et la zone d'intérêt.

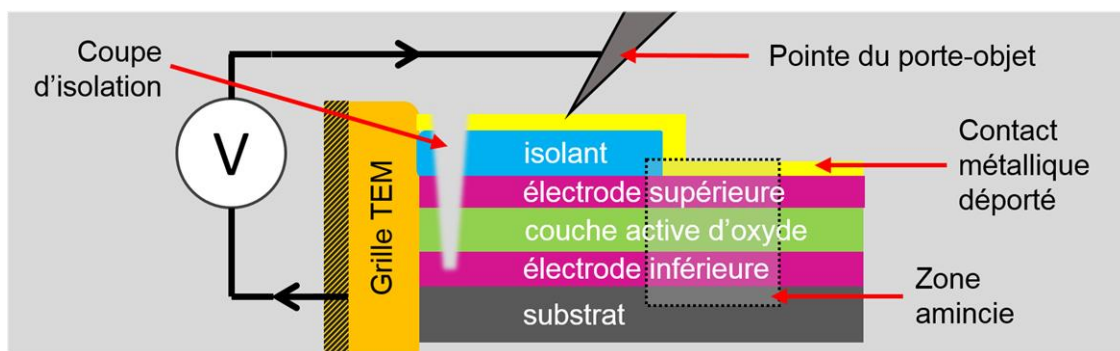


Figure III.12 : Schéma représentant la préparation de lame TEM, développée pour les échantillons possédant un contact métallique déporté au-dessus d'une couche isolante de l'électrode supérieure.

Cependant, il est nécessaire de créer une coupe d'isolation, visible sur la Figure III.13, qui permet d'éviter le court-circuit, entre le contact métallique et la grille de cuivre

TEM. Grâce au contact métallique déporté, la zone d'intérêt étudiée est éloignée de quelques dizaines de nanomètres, de la pointe.

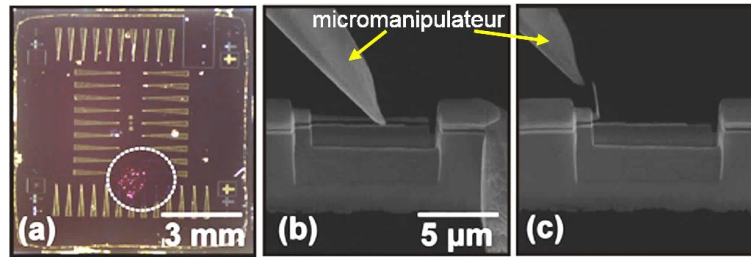


Figure III.13 : a) Photo prise à la binoculaire d'un échantillon mémoire basé sur une couche mince de SrTiO_3 . Les pointes visibles, sont des contacts d'or imprimés sur la couche supérieure d'isolant. b) et c) sont des images MEB acquises dans le FIB dual beam d'une lame TEM possédant un contact d'or déporté c) la couche protectrice de dépôt de tungstène est décalée en utilisant le micromanipulateur Omniprobe. Ces trois images ont été acquises par David Cooper au CEA.

Cette topologie permet le déport de la pointe, et de ce fait, réduit au maximum les artefacts induits par la pointe, comme les champs électriques intense, l'échauffement par effet Joule, ou encore les contraintes mécaniques [126]. David Cooper est à l'origine de ce type de préparation, notamment utilisée lors d'une observation TEM *en operando* publiée dans un article de 2017 [1].

III.A.1.d.iii. Préparation d'échantillon pleine plaque

Dans le cas plus classique d'échantillons pleine plaque déposés sur un substrat conducteur, la méthode que nous avons développée est basé sur une préparation conventionnelle. Ici, le principe est de poser la pointe directement sur l'électrode supérieure, en sectionnant les couches de l'empilement mémoire de façon à isoler ces couches mémoires électriquement. Par cette méthode nous créons plusieurs dispositifs indépendants (zones d'intérêt) à partir d'un seul empilement continu. Cependant, cette méthode nécessite un substrat conducteur, pouvant faire office d'électrode inférieure.

La Figure III.14 présente ce type de préparation permettant d'avoir plusieurs régions d'intérêts sur la même lame TEM. Ceci permet de commuter *en operando* plusieurs empilements mémoires en une seule séance de TEM. Cependant, cette méthode de préparation ne limite pas les artefacts dus à la pointe, puisque la pointe est en contact direct avec la zone d'intérêt. De plus, ce type de lame FIB est fragilisé par sa forme particulière, et devient davantage sensible aux contraintes mécaniques.

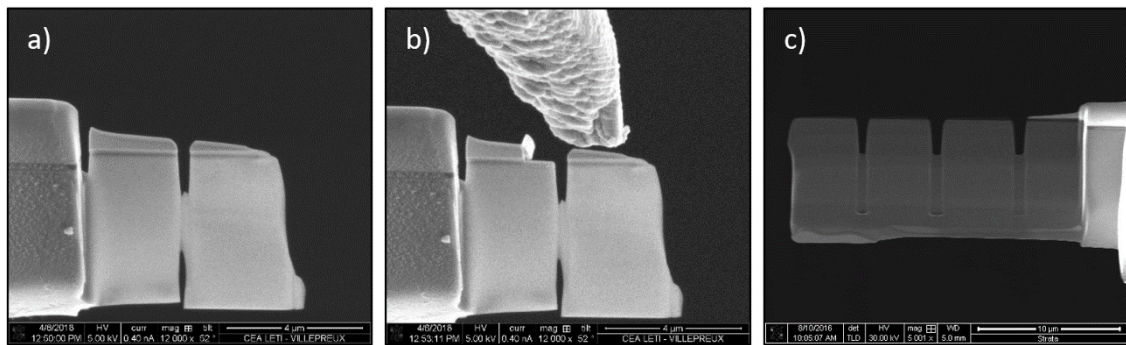


Figure III.14 : Images acquises dans le FIB par le détecteur d'électron. a) lame TEM préparée avec 2 régions d'intérêts démarquée et isolée. b) Retrait de la couche protectrice de tungstène déposée, grâce au micromanipulateur. c) lame TEM préparée selon la même méthode, avec 3 régions d'intérêt distinctes.

De façon à limiter au maximum les artefacts, nous avons développé une seconde méthode, également adaptée à ces échantillons pleine plaque, qui réunit les avantages des méthodes précédentes. Le résultat de ce second protocole de préparation est visible sur le schéma en Figure III.15.

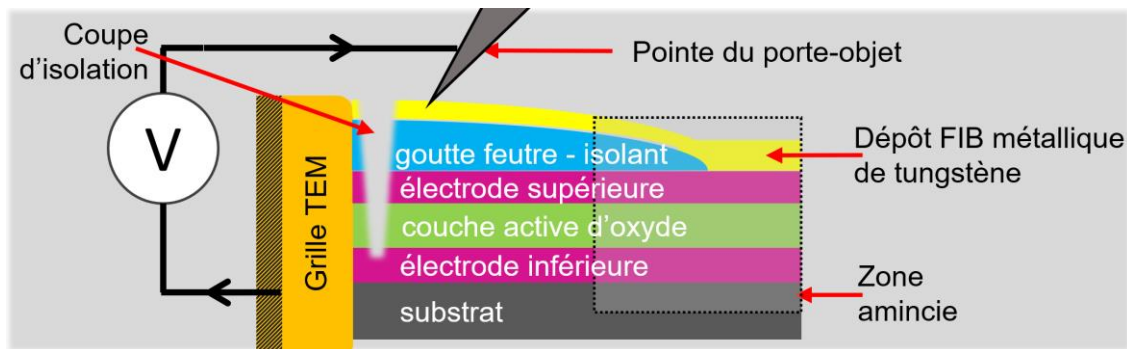


Figure III.15 : Schéma représentant la préparation de lame TEM développée pour limiter les artefacts dus à la pointe lors de la commutation en operando d'échantillons possédant un empilement mémoire continu sur toute la surface du substrat (échantillons pleine-plaque).

Il consiste à déposer une couche d'isolant (du feutre), et d'extraire la lame TEM à la bordure de cette couche de feutre. Un dépôt de tungstène est ensuite effectué, d'abord en utilisant un faible courant d'ions de l'ordre de 5 kV de façon à n'altérer ni l'électrode supérieure de l'échantillon ni la couche d'isolant. Puis les dépôts de tungstène sont effectués à l'aide d'un courant de faisceau qui est augmenté progressivement de manière à limiter au maximum l'implantation d'ions Ga^+ et de limiter la modification structurale de l'échantillon.

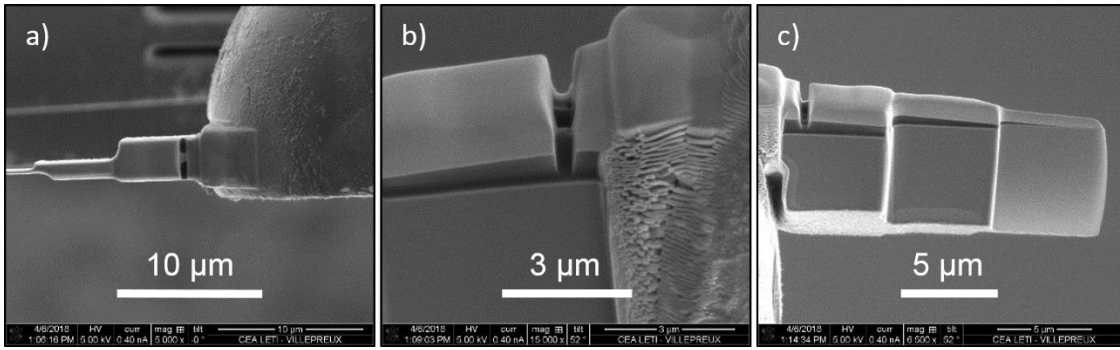


Figure III.16 : Ces trois images sont acquises dans le FIB par le détecteur d'électron. a) vue de dessus de la lame TEM b) vue de la coupe d'isolation c) vue de côté lorsque la coupe d'isolation est terminée

Comme le montre la Figure III.16, cette méthode de préparation offre une zone de contact large pour la pointe du porte-objet, ainsi qu'une zone d'intérêt amincie de façon optimale. Les artefacts sont alors limités par le contact déporté de la pointe.

III.A.1.e. Protocole d'approche de la pointe utilisé lors de commutations *en operando*

Cette section a pour objectif de présenter le protocole expérimental utilisé lors de la commutation d'un échantillon via le porte-objet TEM *in-situ* à pointe Hummingbird.

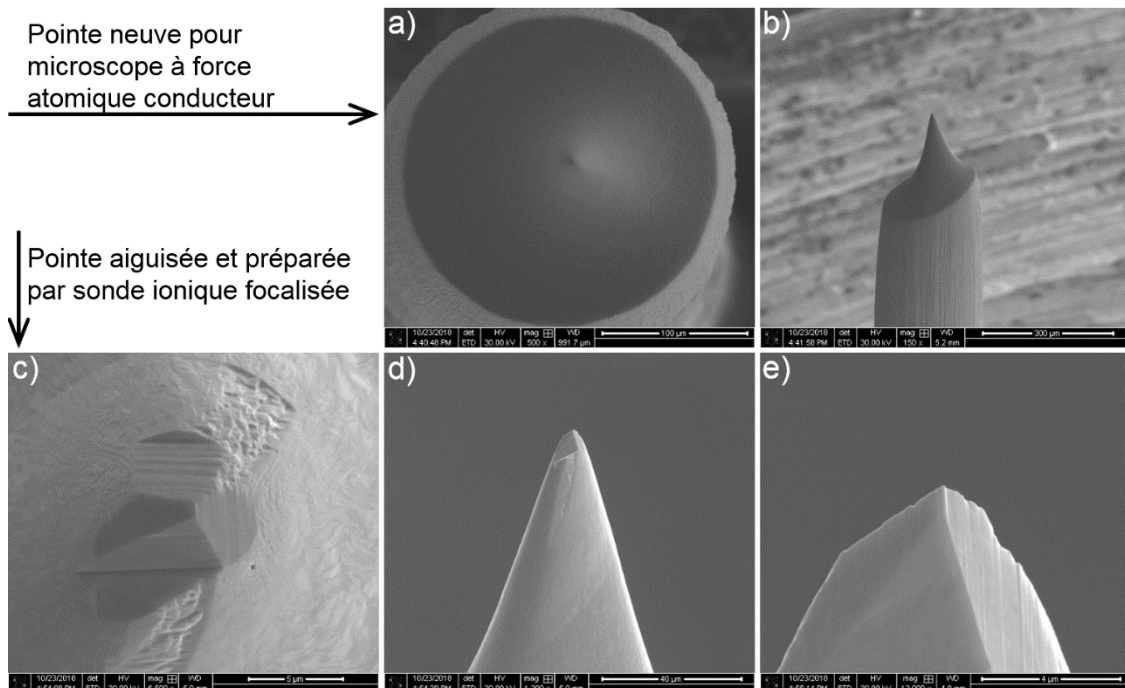


Figure III.17 : Image SEM acquises dans le FIB STRATA 400S, représentant la taille de la pointe. a) et b) présentent la pointe neuve les images c) d) et e) représentent la pointe taillée au FIB

Comme présenté précédemment, la pointe disposée dans le porte-objet est une pointe conductrice initialement conçue pour les microscopes à effet tunnel (STM). Une fois la pointe confrontée à l'air libre, une couche d'oxyde se forme généralement à la surface de cette pointe.

De façon à retirer la couche d'oxyde pouvant être présente sur l'extrémité de la pointe, celle-ci est taillée dans un FIB. Une fois la pointe aiguisée, le matériel expérimental en place et le porte-objet Hummingbird inséré dans le TEM, l'expérience peut démarrer.

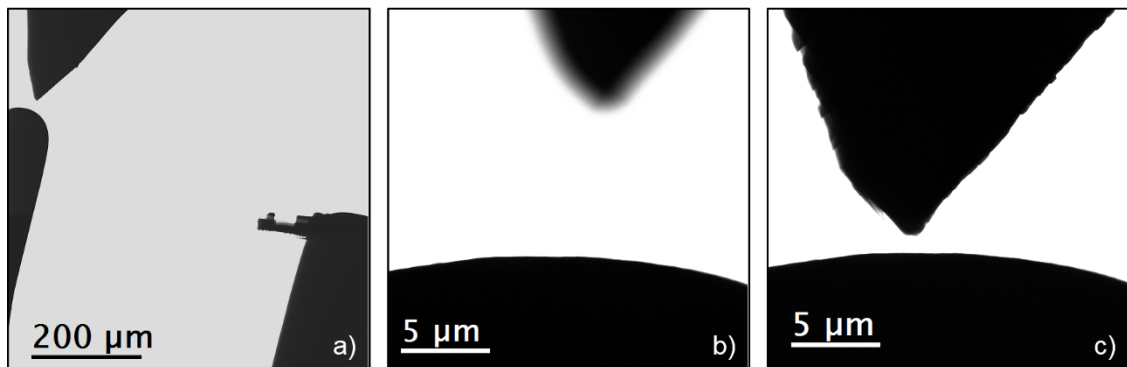


Figure III.18 : Images BF de la pointe conductrice du porte-objet Hummingbird dans le TEM lors de l'approche de la grille pour créer un contact ohmique avec la grille de cuivre. a) image de la pointe en approche de la grille cuivre, éloignée de l'échantillon b) mise au point de l'image sur la grille de cuivre TEM puis c) mouvement de la pointe en hauteur (le long de l'axe optique) jusqu'au focus de celle-ci.

L'étape suivante consiste à vérifier le bon fonctionnement électrique du système expérimental. Pour vérifier la bonne conductivité du système électrique, la pointe est contactée au support d'échantillon en cuivre. Pour déplacer la pointe, les mouvements horizontaux (en x et y) de la pointe sont clairement visibles par TEM, et les mouvements verticaux (en z) sont indirectement visible via la netteté de la pointe. En effet, comme le montre la Figure III.18, la distance focale étant relativement faible en mode STEM, il est alors possible de bouger la pointe verticalement de façon à réduire le flou de celle-ci de façon à l'approché de la grille de cuivre TEM. Lors de cette expérience de commutations électriques en TEM operando, la résistance mesurée du circuit électrique était de $5 \pm 1 \Omega$, ce qui est satisfaisant, puisque cette valeur est au moins 3 ordres de grandeur plus faible que la résistance électrique attendue du dispositif mémoire.

Ce premier contact électrique sur la grille de cuivre est également utile pour éliminer l'éventuelle couche d'oxyde pouvant se former à la surface de la pointe avant la mise en contact de l'échantillon mémoire sous forme de lame TEM. Cette étape est très importante car lorsqu'une couche d'oxyde se forme sur la pointe, celle-ci induit généralement une forte résistance, en plus d'un effet capacitif. La forte résistance peut alors entraîner un effet Joule au niveau de la zone de contact, ce qui fait fondre l'électrode supérieure de l'échantillon ainsi que la pointe. Ce qui implique souvent une très forte et soudaine hausse de courant au travers de la pointe, et donc une destruction immédiate de l'échantillon.

Dans le cas de cette expérience l'architecture de l'échantillon ne nous a pas permis d'effectuer un contact électrique déporté de l'électrode supérieure dans le FIB, la géométrie de contact utilisée est donc celle décrite en section III.A.1.d.i de ce manuscrit. La pointe est donc directement mise en contact avec la tranche de la lame TEM, c'est-à-dire à l'électrode supérieure de l'empilement mémoire.

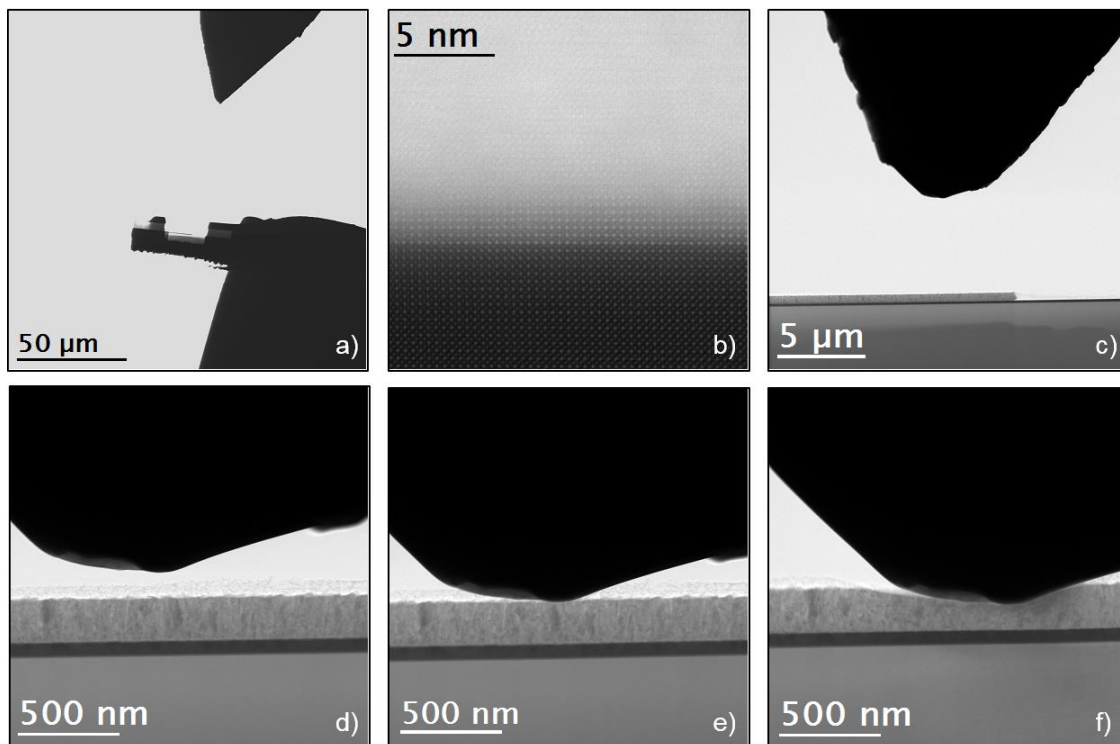


Figure III.19 : images STEM des différentes étapes au cours de l'approche de la pointe à l'échantillon a) image en vue large de la pointe proche de l'échantillon, b) mise au point sur l'échantillon à la résolution atomique c) approche de la pointe en utilisant l'élément piézoélectrique pour plus de finesse et de précision d), e) et f) représente les différentes étapes lors du contact de la pointe avec l'échantillon

Ensuite la pointe du porte-objet est approchée de l'électrode supérieure de l'échantillon. La Figure III.19 illustre les deux phases d'approche utilisée, l'approche grossière de la pointe, puis l'approche plus fine.

Comme le montre la Figure III.19, la pointe est d'abord approchée grossièrement de l'échantillon par le biais des vis micrométriques, jusqu'à quelques micromètres de la lame TEM. Ensuite, le focus est fait sur l'échantillon à la résolution atomique, de manière à déplacer précisément la pointe à la hauteur de la tranche de la lame TEM, la Figure III.19(b) illustre cette mise au point. Une fois la pointe approchée de quelques micromètres de l'échantillon et à la hauteur de l'électrode supérieure, comme illustré en Figure III.19(c), la seconde phase de l'approche commence. La seconde phase d'approche est effectuée par un élément piézoélectrique, dont le mouvement peut aller jusqu'à 1 μm de distance. Les images affichées en Figure III.19(d), (e) et (f) illustrent le déplacement de la pointe lors de cette seconde approche plus lente et plus précise.

III.A.2. Porte-objet à puce dédié à la commutation électrique en *operando*

III.A.2.a. Présentation

Parmi les porte-objet de nouvelle génération dédiés aux analyses TEM en *operando* certains ne fonctionnent pas avec une grille TEM conventionnelle mais utilisent une puce pour réaliser les contacts. Ils évitent ainsi les problèmes rencontrés avec les porte-objet à pointe.

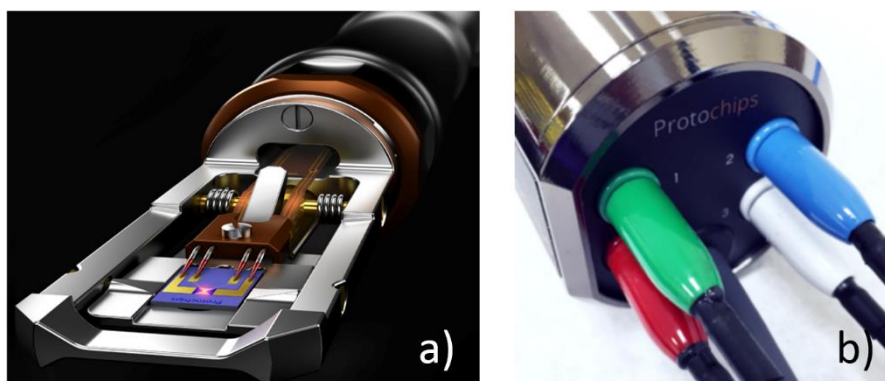


Figure III.20 : a) Représentation du porte-objet à puce dédié à la commutation électrique et thermique conçu et fabriqué par Protochips nommé « Fusion ». b) Partie arrière du porte-objet « Fusion » accessible depuis l'extérieur du TEM

Le porte-objet « Fusion » conçu et fabriqué par Protochips, utilise ce type de technologie. Il est présenté en Figure III.20.

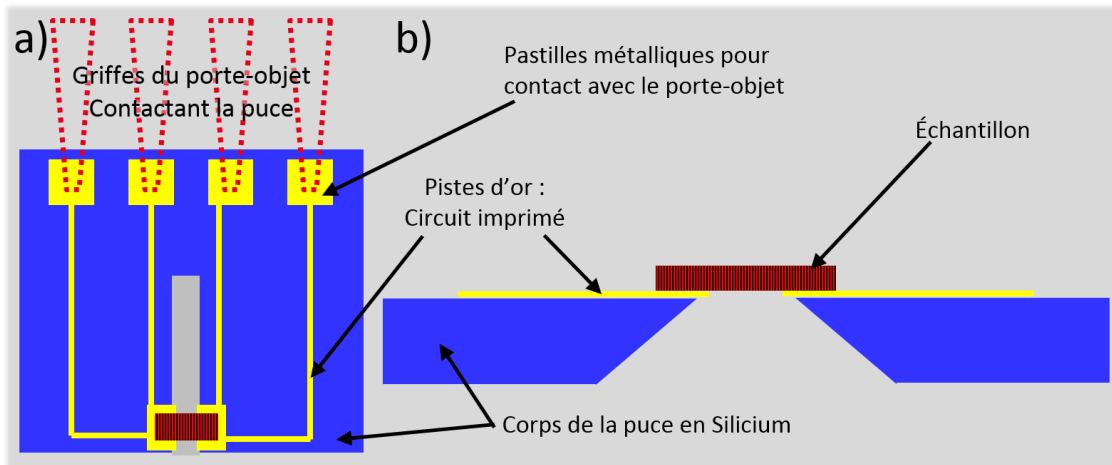


Figure III.21 : Représentation schématique du modèle de puce développé et utilisé lors de ces travaux de thèse. a) vue de dessus ; b) vue de côté (devant)

La puce est représentée en bleue sur le schéma de la Figure III.20(a). Les contacts électriques avec le porte-objet se font grâce à quatre griffes, ici représenté en rouge. Une fois la puce connectée au porte-objet, il est possible de relier les différents instruments de mesures et générateurs à l'échantillon, via quatre fiches bananes correspondant chacune à une griffe de contact sur la puce. Le modèle de puce présenté en Figure III.21 a été conçu pendant ma thèse, et a été produit par le fabricant Protochips. Nous avons collaboré à la réalisation de ce prototype avec l'objectif de faciliter la préparation d'échantillons, sans introduire d'artefacts supplémentaires lors de l'observation *operando*.

La puce est constituée d'un corps de silicium de 4 mm de large et de 3 mm de long, et elle est épaisse de 300 μm . Au centre de la puce se trouve une fente biseautée en forme de meurtrière de 1 mm de longueur et d'environ 25 μm de largeur de qui permet aux électrons du faisceau TEM de traverser librement l'échantillon. La conception et la fabrication de ces puces n'étant pas encore routinière, la largeur de la fente peut varier de $\pm 5 \mu\text{m}$ suivant les puces. L'échantillon doit être contacté et donc fixé aux deux bords de la fente.

III.A.2.b. Adaptation des techniques de préparation d'échantillon à l'utilisation de porte-objet à puce pour la caractérisation *operando*

Les spécifications de la préparation d'échantillons dédiée à ce type de porte-objet en *operando* sont multiples. Il s'agit de créer un échantillon dont les électrodes sont connectées directement à chacun des contacts de part et d'autre de la fente. Il faut également que le seul chemin possible pour le courant électrique passe par la région d'intérêt, et que cette région d'intérêt soit amincie de telle sorte qu'elle en devienne transparente aux électrons. Ceci sous-entend qu'il faut éviter au maximum les courts circuits, souvent créés par des redépôts parasites de métal creusé au FIB.

III.A.2.b.i. Préparation en Z

La première étape de la préparation consiste à extraire de son support une coupe transverse de l'échantillon à l'aide du FIB. Pour cela l'opération réalisée est très semblable à celle effectuée pour un échantillon « classique » présenté en partie II.C, la seule différence étant que le morceau extrait de l'échantillon doit être bien plus large du fait de la largeur de la fente, de l'ordre de 25 μm à 30 μm .

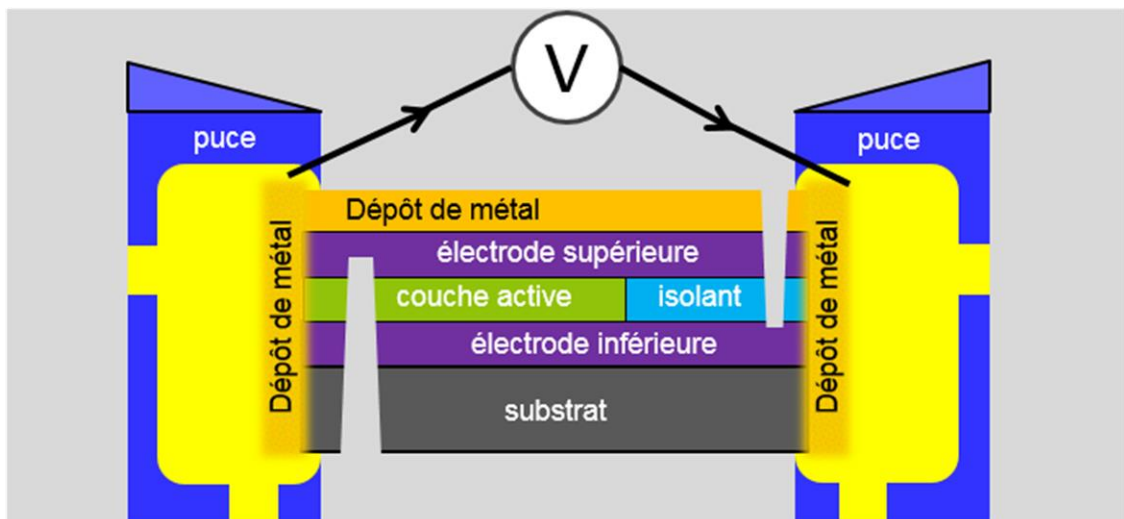


Figure III.22 : Schéma représentant la préparation de lame TEM vue de dessus, développée pour la commutation en operando en utilisant le porte-objet à puce de la marque Protochips.

La méthode de préparation développée et utilisée dans ce manuscrit de thèse est représentée par un schéma en Figure III.22. La particularité de cette préparation repose sur les coupes d'isolation effectuées, qui doivent être parfaitement isolantes électriquement. Or ce n'est pas évident du fait des redépôts. Le silicium est l'élément majoritairement arraché lorsque l'empilement étudié est déposé sur un substrat de silicium, puisque pour une lame TEM d'environ 6 μm de hauteur seuls 200 nm composent l'empilement mémoire au maximum. Or le silicium arraché du matériau

créé des redépôts parasites [131,132] qui sont conducteurs [114,117,131,133,134]. La forme biseautée de la fente contribue à limiter ces redépôts de silicium en limitant l'interaction du faisceau d'ions gallium du FIB avec la puce.

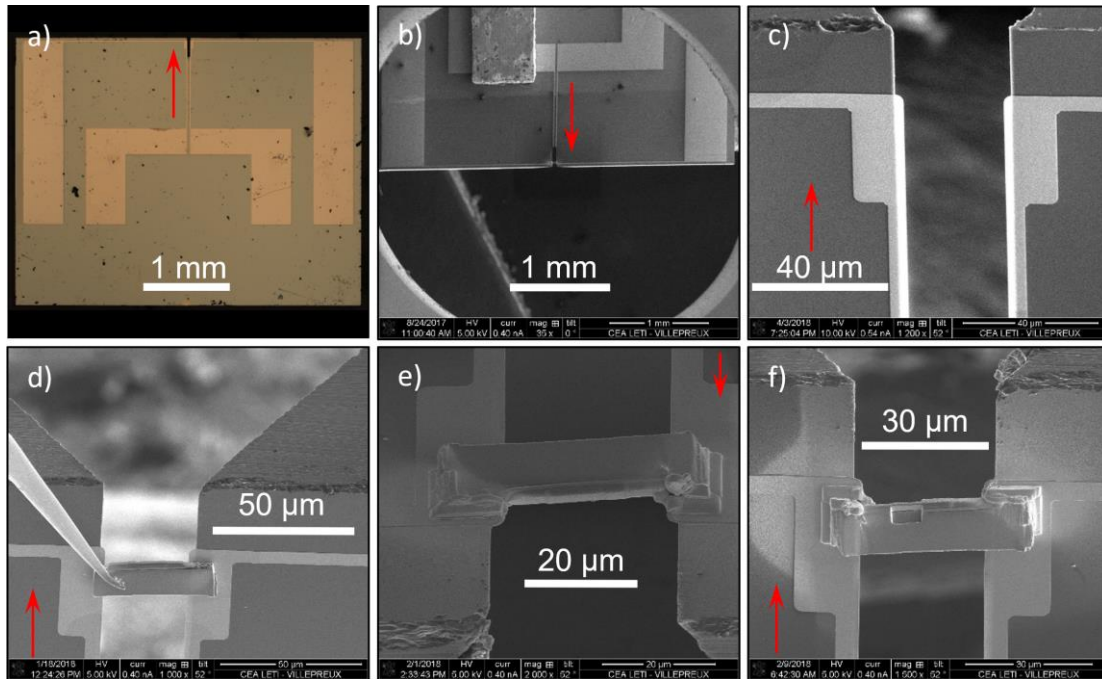


Figure III.23 : a) image de la puce acquise au microscope optique b) image de la puce pincée sur le porte-échantillon FIB c) image de l'extrémité haute de la fente et les deux contacts électriques de part et d'autre d) positionnement du morceau d'échantillon extrait e) Fixation de l'échantillon par dépôt tungstène f) début de l'amincissement de l'échantillon Les images b) c) d) e) et f) ont été acquises par le détecteur d'électrons dans le FIB. La flèche rouge est un repère visuel indiquant l'extrémité sur laquelle se trouve la fente accueillant l'échantillon.

Sur ce type de puce que nous avons développé, les contacts électriques sont disposés près du bord de la puce. Le positionnement et la fixation du morceau de l'échantillon extrait au FIB ressemble donc davantage à celui que l'on pratique habituellement. La Figure III.23 montre justement ces deux étapes lors de la préparation que j'ai réalisée.

Une fois l'échantillon fixé sur la puce, l'amincissement au faisceau d'ions peut commencer. La zone d'intérêt est affinée puis les fentes d'isolation électrique sont réalisées. Lors de la création de ces découpes, un nettoyage à faible tension d'accélération (de l'ordre de 5 kV à 8 kV) de chacune des facettes de la lame TEM est fait. Ce nettoyage a pour objectif d'enlever les redépôts de silicium qui pourraient s'être fixés sur les parois de la lame. Lors de cette préparation, il est primordial de faire les découpes d'isolation le plus loin possible de la région d'intérêt de façon à éviter d'altérer l'empilement mémoire.

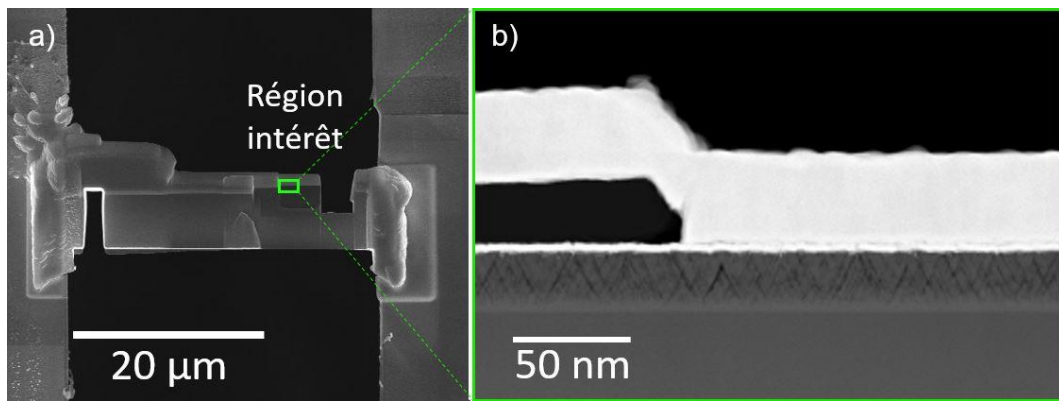


Figure III.24 : a) Image de l'échantillon après la préparation FIB. Image acquise via le MEB inclus dans le FIB. b) Image STEM de la région d'intérêt amincie.

Pratiquement au même moment, une préparation très similaire a été publiée dans le journal *Ultramicroscopy* par Thilo Kramer [53] pour l'observation *operando* de la commutation d'une mémoire. La Figure III.25 montre la préparation de l'échantillon présentée dans cet article. Cette lame TEM a été préparée sur un porte-objet TEM *en operando* « fait maison » [53].

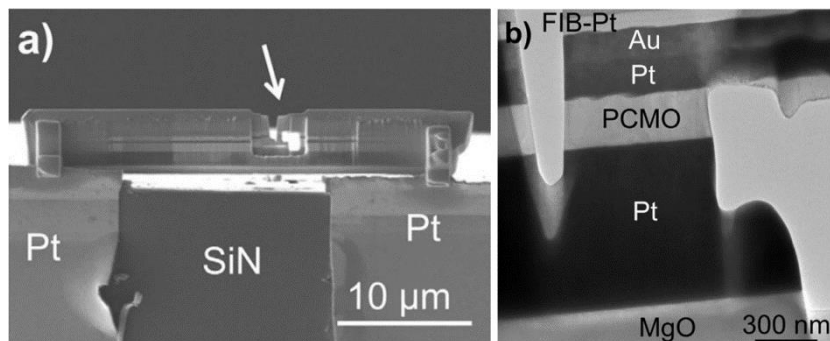


Figure III.25 : a) Image d'un échantillon préparé selon une méthode très similaire à celle que nous avons développée b) Image STEM de la région d'intérêt. Ces images sont tirées de [53]

Cette étude présente une préparation FIB très semblable à la préparation en Z que nous avons proposée et confirme que le développement des techniques d'observations *operando* correspond à un besoin réel.

III.A.2.b.ii. Autre piste de préparation d'échantillon avec époxy conductrice

Lors de ces travaux de thèse, nous avons exploré une seconde méthode de préparation d'échantillon, adaptée au porte-objet à puce. L'échantillon est orienté différemment par rapport à la méthode précédente, avec les interfaces désormais parallèles à la direction de la fente (Figure III.26).

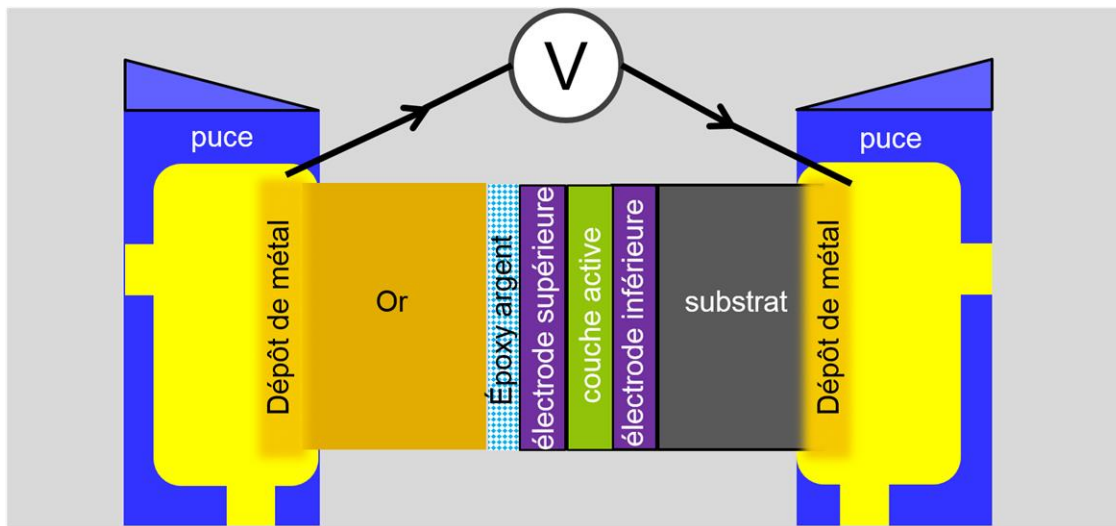


Figure III.26 : Schéma représentant la préparation de lame TEM explorée et basée sur l'utilisation de colle époxy conductrice à l'argent. Cette méthode a été développée pour la commutation via le porte-objet à puce de la marque Protochips.

Pour ce type de préparation FIB, l'échantillon doit comprendre un substrat conducteur (ou au moins dopé).

L'idée de cette préparation est d'utiliser de la colle époxy conductrice riche en argent, pour coller un morceau de métal très bon conducteur, au-dessus de l'électrode supérieure de l'échantillon. Il devient possible de pivoter l'échantillon de 90° et d'extraire un morceau dans lequel les couches de l'empilement mémoire apparaissent à la verticale. La lame TEM peut alors être connectée directement aux contacts électriques de la puce comme montré en Figure III.26 et Figure III.28.

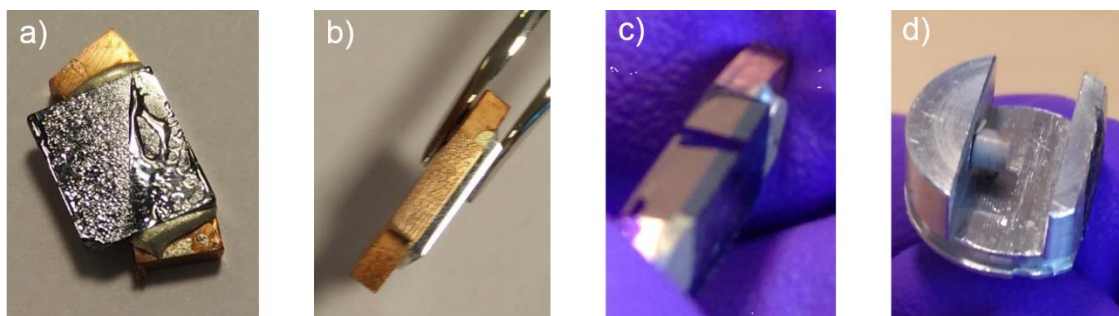


Figure III.27 : a) photographie du « sandwich » obtenu une fois la colle époxy séchée dans l'état b) vue de dessus du collage époxy séché et poli grossièrement c) vue de dessus de l'échantillon collé, une fois poli, du feutre est déposé par-dessus pour protéger l'empilement des premiers dépôts FIB d) support FIB utilisé pour maintenir ce collage à la verticale lors de la préparation FIB. Ici l'échantillon présenté est constitué d'un morceau de cuivre, d'une colle époxy à l'argent, et d'un empilement mémoire à base de Ta_2O_5 déposé en « pleine plaque ».

Pour faire ce collage, un morceau d'or est d'abord poli. Cette étape est effectuée en utilisant une polisseuse, avec des papiers de verre ayant un grain de plus en plus fin.

Une fois la surface du morceau métallique parfaitement lisse, la colle époxy est préparée, pour être appliquée directement sur l'électrode supérieure de l'échantillon. L'empilement obtenu, constitué de l'échantillon, d'une colle époxy conductrice et du morceau de métal, est ensuite comprimé par un étai, et soumis à des vibrations. Les vibrations permettent d'enlever avant le séchage de l'époxy les bulles éventuelles qui pourraient s'être formées. L'empilement mémoire collé grâce à la colle époxy au morceau de métal est visible en Figure III.27.

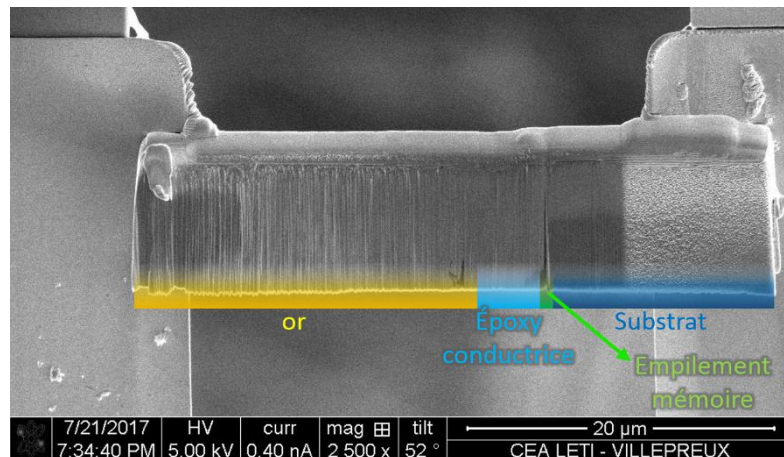


Figure III.28 : Image de l'échantillon collé à l'époxy conductrice (à l'argent) sur un morceau d'or. Cette image a été acquise via le détecteur électronique du FIB.

La Figure III.28 présente l'échantillon soudé aux deux contacts électriques de la puce avant amincissement FIB.

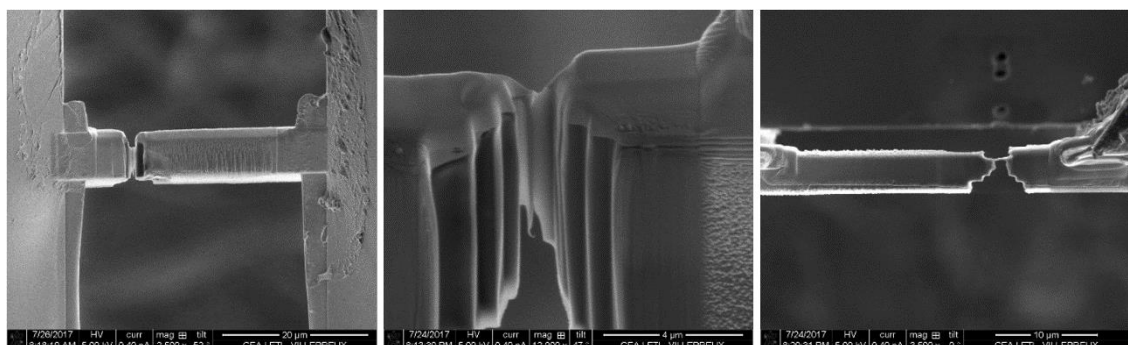


Figure III.29 : Images représentant différents stades de la préparation FIB d'un échantillon collé à l'époxy conductrice. Ces images ont été acquises via le détecteur électronique du FIB.

La Figure III.29, présente différentes étapes de l'amincissement. Ce protocole de préparation d'échantillon en *operando*, présente plusieurs avantages. Il ne nécessite pas de coupe d'isolation, ce qui évite une étape délicate. Il n'est pas non plus nécessaire d'enlever la couche amorphisée sur l'intégralité de la lame, mais seulement sur la région d'intérêt qui est très localisée.

J'ai exploré cette méthode pendant mes travaux de thèse, mais par manque de temps elle n'a pas pu être approfondie. Elle devrait être viable après quelques modifications, mais soulève encore quelques difficultés comme nous allons le voir maintenant.

III.A.2.b.iii. Technique de préparation supplémentaire

Au cours de mes travaux de thèse, une publication est parue concernant une méthode novatrice de préparation FIB dédiée aux échantillons sur puce de porte-objet TEM. Cette nouvelle méthode fait intervenir un astucieux porte-échantillon FIB biseauté, facilitant ainsi grandement la préparation d'échantillon dédiée au porte-objet TEM *operando* à puce, puisqu'ici le lieu d'extraction de la lame TEM est à quelques microns à peine de la puce. Ce type de préparation permet de ne pas rabattre le micromanipulateur puisqu'il est possible de positionner la crête du porte-échantillon à l'eucentrique. De ce fait, cette méthode est susceptible de réduire significativement le temps nécessaire à la préparation d'échantillon pour le TEM *operando*.

La Figure III.30 représente la méthode innovante de préparation FIB d'échantillon utilisant un porte-échantillon original biseauté à 90° d'angle développé par Alexander Zintler .

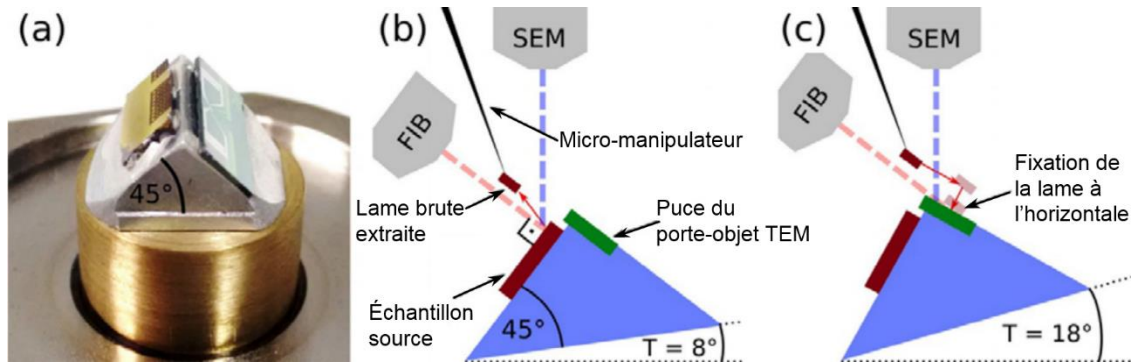


Figure III.30 : a) photo du porte-objet FIB dédié à la préparation à l'horizontale. b) et c) représentation schématique de la géométrie utilisée lors de cette préparation novatrice [135].

Cette méthode de préparation FIB participe activement à développer la technique de préparation d'échantillon sous forme de lame mince pour l'étude de la commutation électrique d'une mémoire en STEM EELS *operando* [135]. La préparation réalisée lors de cette étude a été faite sur une mémoire résistive à base de HfO_2 , à la suite de laquelle une série de commutations électriques a été exécutée sur l'échantillon (hors du microscope), de façon à vérifier le bon fonctionnement de la préparation.

III.A.2.c. Difficultés induites et artefacts

Ces deux types de préparation d'échantillons présentés pour le porte-objet à puce dans ce chapitre, présentent des difficultés car la préparation est particulièrement délicate et risquée.

Concernant la méthode de préparation en Z, les deux fixations par dépôt de tungstène effectuées à chacune des extrémités de la lame TEM sont rigides et induisent de fortes contraintes mécaniques dans la lame. La Figure III.31, illustre ces contraintes en montrant 2 échantillons différents ayant subi des délaminations à deux étapes différentes de l'expérience. Ce type de préparation est très délicat et demande des heures de manipulation au FIB, avec le risque de perte d'échantillon non négligeables.

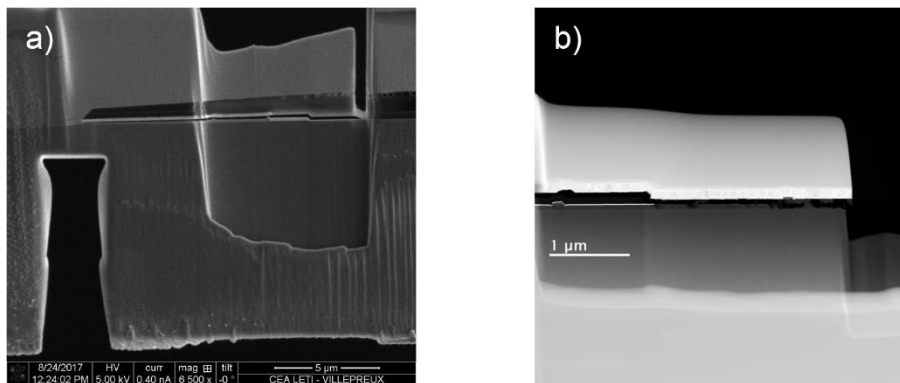


Figure III.31 : a) Image d'un échantillon mémoire, préparé pour être commuté via le porte-objet à puce Protochips. L'empilement mémoire est en grande partie délaminée. Cette image a été acquise via le détecteur électronique du FIB Dislocation b) Image STEM d'un échantillon mémoire dont l'empilement mémoire est également décollé de son substrat.

Ensuite, l'étape consistant à effectuer les coupes isolantes est elle aussi très délicate, puisque c'est à ce moment que les contraintes dans la lame TEM sont les plus susceptibles de se relaxer avec des risques de ruptures.

La seconde méthode de préparation à l'époxy conductrice souffre d'un problème majeur qui est la finesse, et donc la fragilité de l'échantillon au niveau de la région d'intérêt. Lors de la manipulation de la puce, une fois l'échantillon prêt à être observé au TEM, les vibrations sont susceptibles de rompre la lame au niveau de la zone d'intérêt. Le courant traversant la lame lors de la commutation en *operando* est également susceptible d'engendrer des ruptures.

Une seconde problématique rencontrée avec cette méthode est que la colle époxy semble être sensible au nettoyeur plasma. Ce qui rend le nettoyage de la lame TEM difficile avant l'observation en *operando*.

Cependant cette méthode est très rapide, puisqu'il est possible de coller à l'époxy, et de polir, une dizaine d'échantillon en quelques heures seulement. Ensuite, chaque lame extraite et préparée au FIB est très semblable à une lame classique, avec l'avantage d'avoir une zone d'intérêt très réduite. Tout ceci, rend la perte d'échantillons par dislocation peu contraignante.

Une dernière problématique plus globale mais peu dommageable concerne les puces elles-mêmes. En effet, ces puces dédiées à la microscopie *en operando* sont fournies par le constructeur. Leur prix est donc fixé par une seule compagnie. Leur livraison se fait en fonction des stocks disponibles, ce qui peut induire des délais problématiques, d'autant plus qu'elles sont à usage unique. Enfin, elles ne sont utilisables qu'avec le modèle « Fusion » de porte-objet de la marque Protochips, ce qui limite leur usage.

III.A.3. Bilan

Plusieurs méthodes de préparation d'échantillons pour l'observation en *operando* TEM de la commutation résistive ont été présentées pour 3 porte-objet différents. Ces méthodes tentent de recréer au mieux la réalité des commutations ayant lieu dans des empilements typiques de mémoires intégrées. Cependant, *a posteriori*, il paraît difficile de se rapprocher des conditions de commutation des dispositifs réels du fait des contraintes imposées par les analyses TEM en *operando*. Par exemple, la lame TEM doit être d'une épaisseur la plus fine possible, de façon à maximiser la transparence aux électrons. Les éventuels effets de surface sont donc bien plus importants que pour des mémoires industrielles. Le vide poussé de la colonne TEM pourrait également induire des artefacts, non présents lorsque l'empilement mémoire est encapsulé. Ceci est d'autant plus vrai qu'avec les portes objets à pointe le contact électrique est très différent de ce que l'on peut trouver dans des composants fabriqués pour l'industrie. De plus, les porte-objet à pointe peuvent échauffer l'échantillon et générer un fort champ électrique. Il semblerait que les porte-objet à pointe ont tendance à apporter des conditions de commutation davantage différentes des conditions « réelles » que les porte-objet à puce.

Le Tableau III.1 récapitule les avantages et inconvénients de chacun des trois porte-objet utilisés lors de mes travaux de thèse.

	Avantages	Inconvénients
NanoFactory (à pointe)	Préparation d'échantillon plutôt aisé, semblable à une préparation de lame TEM classique Possibilité de commuter des échantillons mémoires de toutes structures	Approche de la pointe difficile Présence d'artefacts liés à la pointe (pouvant toutefois être limités par une architecture constituée d'un contact électrique déporté)
Hummingbird (à pointe)	Préparation d'échantillon plutôt aisée, semblable à une préparation de lame TEM classique Approche de la pointe plutôt aisée grâce à la vis micrométrique Possibilité de commuter des échantillons mémoires de toutes structures	Présence d'artefacts liés à la pointe (pouvant toutefois être limités par une architecture constituée d'un contact électrique déporté)
Protochips (à puce)	Observation plutôt aisée, semblable à une observation classique Très peu d'artefacts induits par ce porte-objet	Préparation d'échantillon délicate et longue Préparation extrêmement difficile (voire impossible) sur des échantillons pleine-plaque

Tableau III.1 : récapitulatif des avantages et inconvénients de chacun des porte-objet TEM operando utilisé dans cette thèse.

Le porte-objet TEM *operando* à pointe de Hummingbird semble être très adapté à la commutation électrique de dispositif mémoire dans le TEM, comme le montre le Tableau III.1.

III.B. Algorithme de démixage hyperspectral basé sur VCA

Lors des expériences de commutation TEM *en operando*, une étape importante reste le traitement des images hyperspectrales. Cette section II.B présente d'abord les traitements de données conventionnels ainsi que les problématiques qui y sont associées. Ensuite la section III.B.3 présente les procédés de traitements alternatifs

déjà existants. Elle détaillera plus particulièrement l'algorithme développé et utilisé lors de mes travaux de thèse.

III.B.1. Traitements conventionnels des données EELS et problématiques associées

Pour discuter les problèmes soulevés par le traitement de données conventionnel via le logiciel Digital Micrograph, nous allons utiliser l'échantillon de Ta_2O_5 déjà présenté au chapitre II. Rappelons que l'on cherche à suivre l'évolution de la distribution des ions oxygène dans l'empilement mémoire, et ce dans les différents états résultant de la commutation électrique. Nous avons déjà identifié dans le chapitre II qu'il était nécessaire d'effectuer certaines corrections, cependant malgré ces corrections certains artefacts persistent.

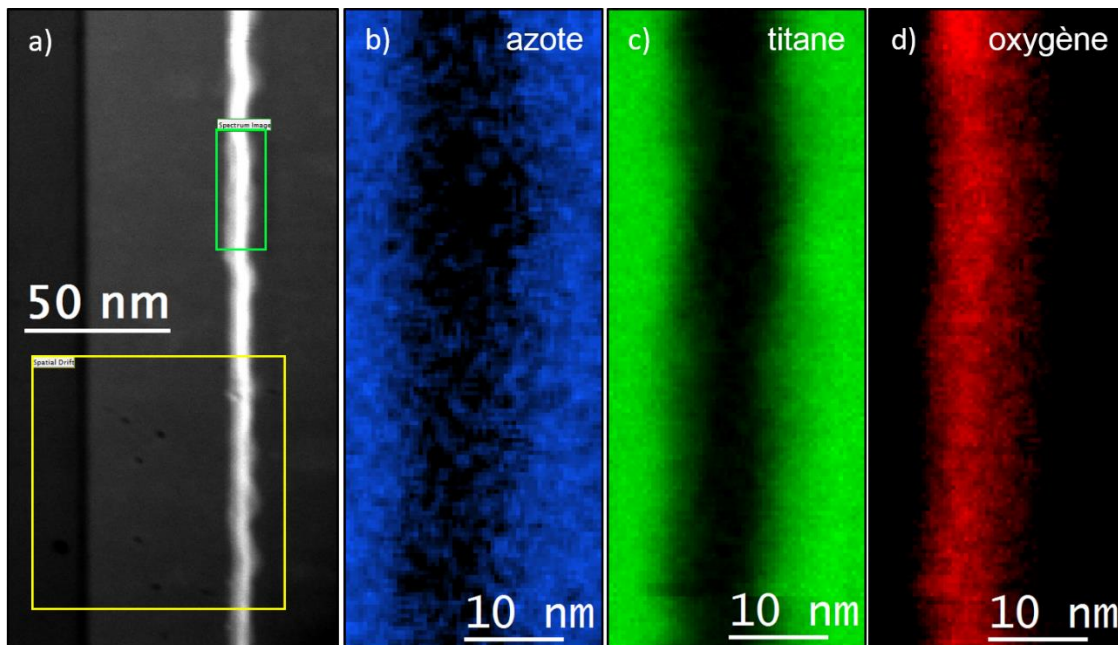


Figure III.32 : Expérience de cartographie EELS sur un empilement mémoire de deux couches Ta_2O_5 et Ta_2O_{5-x} . a) Image TEM en DF de la zone cartographiée, le cadre vert est centré sur la zone d'intérêt cartographiée, le carré jaune délimite la zone de repère pour contrer la dérive lors de l'expérience. b) c) et d) sont des cartographies élémentaires faites via DM3 des éléments chimiques respectifs : d'azote, de titane, et d'oxygène. Ces cartographies sont faites en mode « Nombre d'atomes par unité de volume ».

Un résultat de cette méthode d'analyse des spectres images est également présenté en Figure III.32, sur un échantillon mémoire en lame TEM constitué d'un empilement de Ta_2O_5/Ta_2O_{5-x} entre deux électrodes de TiN. C'est sur ce jeu de données que nous allons étudier les avantages et les inconvénients de ce traitement d'images hyperspectrales en particulier dans le cadre d'expérience de commutation par TEM *operando*.

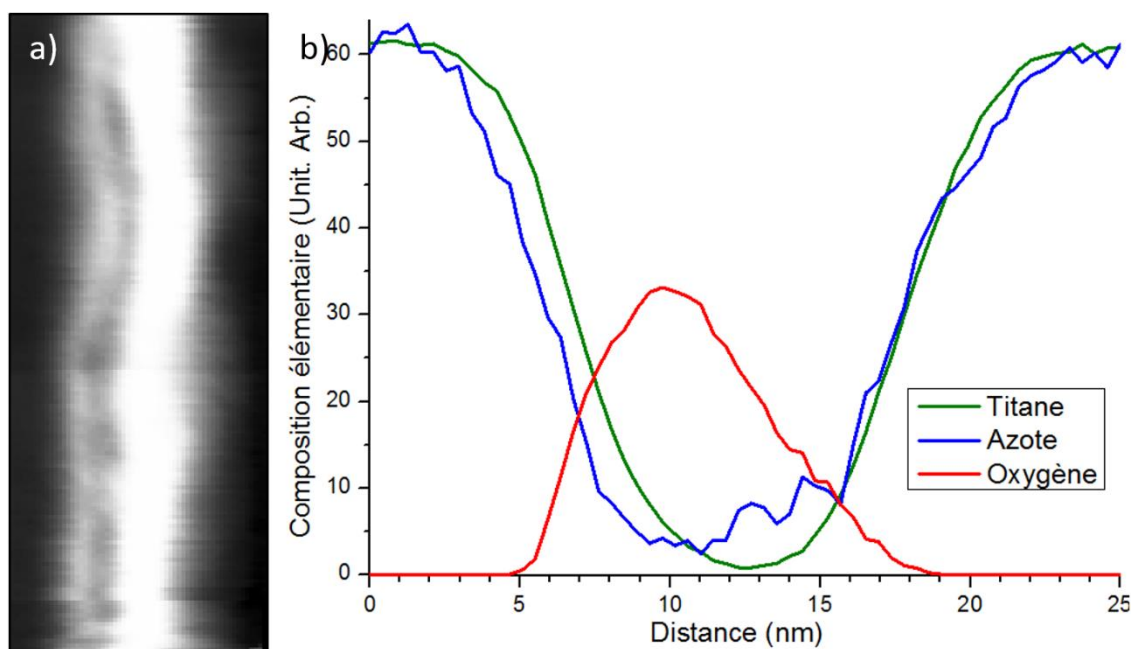


Figure III.33 : a) image TEM DF de la zone cartographiée b) Profils de quantification élémentaire issus des cartographies présentées en Figure III.32.

Une fois les cartographies effectuées il est possible de tracer le profil de distribution des différents éléments, comme ici en Figure III.33. Cependant il est difficile d'accorder une entière confiance à ce type profil, puisque la valeur obtenue par ce type de cartographie est souvent éloignée de la stœchiométrie réelle de l'échantillon [94,136]. Comme expliqué en section II.B.1.a, il est souvent nécessaire d'appliquer un facteur correctif à ce type de profil, pour approcher davantage la distribution « réelle » des éléments chimiques. De plus, lorsque l'échantillon présente des couches rugueuses, comme dans l'exemple Figure III.32, les profils seront évidemment sensibles à la zone à moyenner choisie par l'utilisateur pour afficher le profil de composition élémentaire.

Nous allons maintenant détailler point par point les paramètres qui influencent les résultats de ces cartographies et donc des profils qui peuvent en être extraits.

III.B.1.a. Dépendance à l'utilisateur

L'interprétation qualitative de ces cartographies peut donc être très difficile, puisque lors du traitement de données, les réglages choisis par l'utilisateur influencent les résultats de façon majeure. La Figure III.34 représente deux exemples de paramétrage différents. Les cartographies qui y sont montrées sont obtenues à partir des mêmes images hyperspectrales que pour la Figure III.32, seuls les paramètres changent.

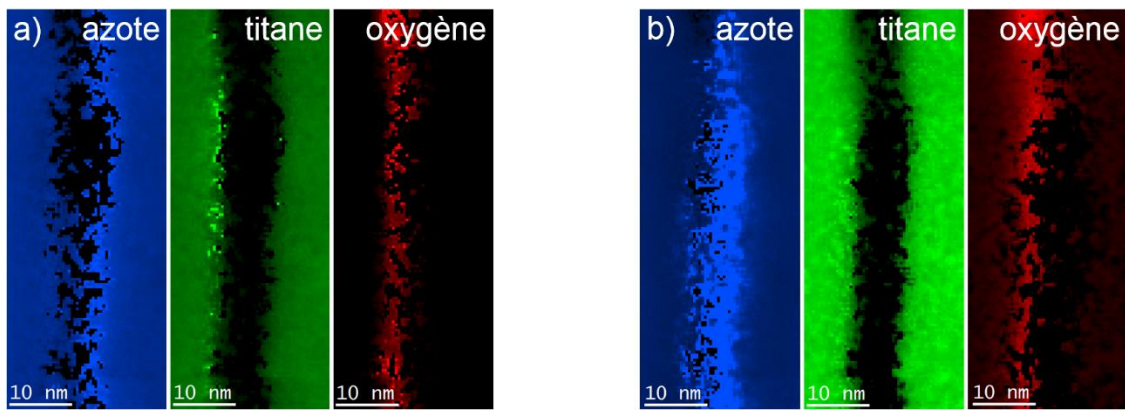


Figure III.34 : Exemple de cartographies, non-représentatives, obtenues par de mauvais paramètres de traitement de données. Ces cartographies sont obtenues à partir des mêmes images hyperspectrales (c-à-d des mêmes données brutes) que les cartographies présentées en Figure III.32. a) Changement de la fenêtre énergétique pour l'ajustement du fond continu, de seulement quelques canaux énergétique b) Utilisation des paramètres par défaut proposés par Digital Micrograph 3.

Ces réglages sont nombreux. Ils comprennent : le choix de la fenêtre d'énergie prise en compte pour calculer le fond continu de chaque seuil, le choix de prendre en compte la diffusion multiple, le choix de considérer la position d'un seuil à une énergie précise, la fenêtre énergétique prise en compte pour calculer le signal effectif du seuil, ou encore le choix de considérer des chevauchements éventuels de seuils.

Comme le montre la Figure III.34, un léger changement arbitraire dans l'un de ces paramètres peut avoir des conséquences extrêmes sur l'édition des cartographies élémentaires, aussi bien de façon quantitative, que de façon qualitative.

Cette forte dépendance aux choix de l'utilisateur rend la reproductibilité des expériences très difficile. Ainsi, reproduire un résultat de la littérature, ou bien simplement le comparer et l'étudier avec une cartographie EELS obtenue est peu représentatif. Il serait donc préférable de trouver une méthode de traitement de données qui puisse être systématique, de façon à analyser les images hyperspectrales, obtenues avant et après commutation de manière absolument identique.

III.B.1.b. Manque de reproductibilité et de fiabilité des cartographies

Le problème de fiabilité se pose donc pour les cartographies issues d'expérience de commutations en STEM en *operando*. Les cartographies des états « Haute Résistance » (HR) et « Basse Résistance » (BR) faites par le même utilisateur et issues de la même expérience en *operando*, avec les mêmes réglages d'acquisition du microscope, peuvent tout de même être altérées par des artefacts de traitements de données. Par exemple,

lors de la soustraction du fond : fixer une courbe décroissante à soustraire pour annuler le fond continu de la même façon sur les images hyperspectrales de chacun des deux états, a le mérite d'être une approche systématique. Mais cette méthode de soustraction du fond continu implique surtout de ne pas prendre en compte les éventuels changements dus à la commutation en *operando*, et donc de fausser les cartographies. Néanmoins la solution opposée consistant à soustraire à chacune des images hyperspectrales, leur fond continu respectif, ajusté sur une plage d'énergie fixée pour les deux datacubes, impliquera d'ignorer un éventuel changement de ce fond continu induit par la commutation électrique de l'empilement mémoire, ce qui reviendrait à effacer des données significatives.

Chacune de ces deux solutions pour traiter les deux spectres images de la même façon en utilisant DigitalMicrograph, présente des avantages et des inconvénients. Ce problème au sujet du fond continu est majeur dans ce type de traitement de données, puisqu'une faible variation de traitement induit une très grande variation sur le résultat des cartographies, comme le montre la Figure III.34.

Aussi, la précision des cartographies élémentaire de ne permet généralement pas de distinguer une différence notable de distribution d'ions d'oxygène entre les états HR et BR, comme nous le verrons dans le chapitre IV de ce manuscrit.

III.B.1.c. Absence d'information sur l'environnement direct des ions analysés

En outre, la méthode conventionnelle de traitement d'image hyperspectrale, n'exploite pas la structure fine des seuils d'ionisation des éléments, ce qui est regrettable.

III.B.2. Algorithmes de démixage hyperspectral

Une alternative pour traiter les d'images hyperspectrales est d'utiliser un algorithme de démixage hyperspectral. Comme le montre la Figure III.35, cette approche permet de distinguer les différents types de structure fine du seuil d'oxygène présents dans l'image hyperspectrale.

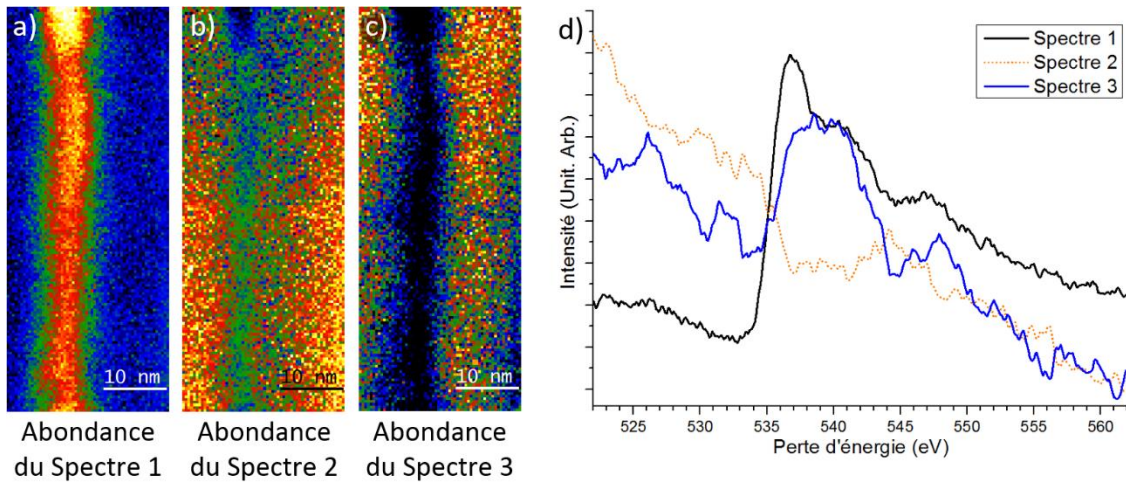


Figure III.35 : Démélange hyperspectral du seuil d'oxygène par l'algorithme VCA édité par José M. Bioucas-Dias et José M. P. Nascimento en 2005 [82].

Ce type d'algorithme ne nécessite pas de paramétrage particulier, et permet de mettre en évidence les faibles variations de structures fines dans les seuils des différents éléments chimiques. Il est donc un candidat favori à un traitement de données impartial et automatique, de façon à s'appliquer de façon exactement identique aux 2 états électriques comparés.

Il s'attache à résoudre une équation de la forme :

$$H = S * M \quad \text{avec} \begin{cases} S \equiv \text{Matrice de composantes spectrales} \\ M \equiv \text{Matrice de cartographies d'abondance} \end{cases} \quad \text{Équation III.1}$$

La résolution de l'Équation III.1 revient à trouver les composantes spectrales et les coefficients qui permettent de créer par une combinaison linéaire une image hyperspectrale la plus proche possible du datacube original. La résolution de ce problème, ce fait donc en deux étapes. La première étape est de trouver et de fixer une « bonne » valeur initiale pour une des matrices M ou S. La seconde étape est de résoudre le problème d'optimisation de cette combinaison linéaire complexe.

De plus, cet algorithme présente l'avantage d'être entièrement automatique, non-supervisé, ce qui permet de limiter au maximum la dépendance des résultats à l'utilisateur. Il est également important de noter que les algorithmes de démélange, tel que la VCA, ne permettent pas de quantifier la distribution des éléments chimiques pour le moment. De ce fait, ces algorithmes représentent une méthode de traitement complémentaire intéressante, mais ne remplacent pas la méthode de traitement conventionnel d'image.

III.B.3. Étapes dans le fonctionnement de l'algorithme développé et utilisé

La VCA, de l'anglais Vertex Components Analysis (ou Analyse en Composantes par Sommets) est un algorithme mis au point par José M. P. Nascimento lors de ses travaux de thèse de doctorat à l'université de Lisbonne, sous la direction de José M. Bioucas-Dias [82]. En bref, l'algorithme VCA cherche à identifier le polyèdre à faces planes à K sommets, tel que chaque sommet corresponde à un spectre et tel que le maximum de points du nuage de points soit inscrit dans ce polyèdre. Ensuite, les sommets de ce polyèdre font office de référence pour effectuer les combinaisons linéaires, des cartographies d'abondance. L'algorithme VCA constitue la première étape du traitement des images hyperspectrales. Il a pour objectif de trouver les spectres de références les plus adaptés à décrire les spectres de tous les pixels de l'image. Ensuite, un second algorithme, appelé SUnSAL (de l'anglais : Sparse Unmixing by Variable Splitting and Augmented Lagrangian), utilise les spectres résultant de la VCA pour reconstruire les cartographies d'abondance [75].

Cette section a donc pour objectif de présenter de façon qualitative et didactique le fonctionnement de ces deux algorithmes (VCA et SUnSAL) par étapes. Puis seront détaillées les adaptations originales que nous avons réalisées sur ces algorithmes ainsi que sur leur intégration dans le processus de traitements des images hyperspectrales obtenues par TEM en *operando*. Ces adaptations ont pour objectifs de permettre l'analyse des structures fines des seuils de perte d'énergie électronique, de façon à accéder à l'information concernant les liaisons électroniques des éléments chimiques étudiés.

III.B.3.a. Réécriture des données dans un espace minimisant la variance

La première étape de l'algorithme consiste à réécrire les données de façon à travailler dans l'espace des canaux d'énergie. Pour une meilleure représentation, cette opération s'interprète de façon géométrique comme suit : Les pixels sont représentés par des points dans un espace à N dimensions (N étant le nombre de canaux énergétique de l'image hyperspectrale), ainsi chaque point est placé dans l'espace \mathbb{R}^N , en fonction de la valeur d'intensité en chacun de ses canaux de ce pixel de l'image. Pour des raisons évidentes de représentativité, la Figure III.36 montre cette réécriture avec une image comprenant uniquement 3 canaux énergétiques.

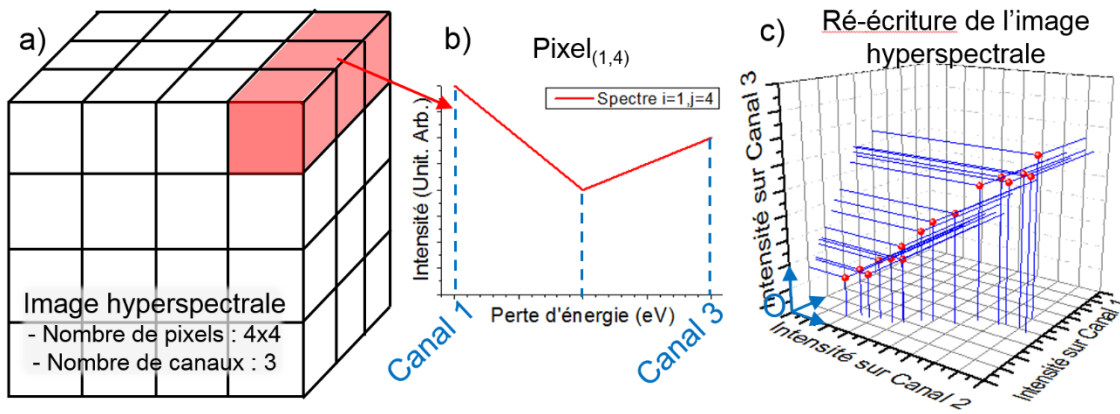


Figure III.36 : Représentation du changement d'écriture d'un datacube très simplifié. a) représentation schématique de l'image hyperspectrale 4x4x3. Le pixel de coordonnées (1 ; 4) est coloré. b) Exemple de courbe représentant le spectre de perte d'énergie du pixel (1 ; 4). c) représentation graphique de la réécriture de l'image hyperspectral dans l'espace des canaux.

Dans le cas général, l'espace des canaux a une dimension égale au nombre de canaux, et l'image hyperspectrale est représentée dans cet espace par un nuage de points composé d'autant de points qu'il y a de pixels dans l'image hyperspectrale traitée, comme le montre la Figure III.36. Pour une image typique de 70 pixels par 130 pixels, comptant 400 canaux centrés autour du seuil d'oxygène, la réécriture résulte en un nuage de (70x130=) 9100 points placés dans un repère à 400 dimensions.

Ensuite, le programme fait appel à un algorithme de Décomposition en Valeurs Singulières (souvent notée SVD) de façon à « initialiser » l'algorithme de VCA. Cette décomposition vise à représenter les pixels dans un nouveau sous-espace de façon à maximiser l'inertie des données (dispersion maximale) sur les axes principaux.

Le théorème de la décomposition en valeurs singulières s'énonce comme suit [58] :

Soit $A \in \mathbb{R}^{m \times n}$, alors il existe deux matrices orthogonales $U \in \mathbb{R}^{m \times m}$ et $V \in \mathbb{R}^{n \times n}$ telles que :

$$A = U \Sigma V^T \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A \equiv \text{matrice} \in \mathbb{R}^{m \times n} \text{ de rang } r \\ U \equiv \text{matrice des vecteurs propres de } A^T A \\ \Sigma \equiv \text{matrice diag } (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_p) \in \mathbb{R}^{m \times n} \\ V \equiv \text{matrice des vecteurs propres de } A A^T \end{cases} \quad \text{Équation III.2}$$

Avec $p = \min(m, n)$ et : $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_p \geq 0$. Les valeurs σ_i sont alors appelées valeurs singulières, et elles sont ordonnées de façon décroissante le long de la diagonale.

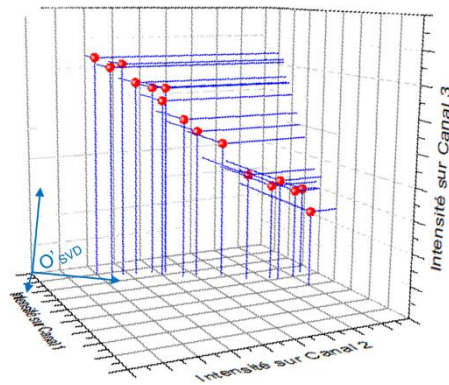


Figure III.37 : Représentation pseudo-réaliste du nuage de points représentant les pixels de l'image hyperspectrale, et le nouveau repère obtenu par décomposition en valeurs singulières, ici noté O' .

En d'autres termes, cette méthode revient à effectuer un changement de repère dans l'espace des canaux afin de se placer dans un nouveau système de représentation où le premier axe apporte le maximum de l'inertie du nuage, le deuxième axe le maximum de l'inertie non prise en compte par le premier nuage, et ainsi de suite. Cette réorganisation s'appuie sur la généralisation de diagonalisation de matrices carrées appliquée à la matrice de variance-covariance des données. La Figure III.37 illustre le résultat de ce changement de repère sur les données simplifiées exposées en Figure III.36.

Il est important de noter que cet algorithme fonctionne uniquement parce que considérer que le mélange est linéaire, revient à considérer qu'il est possible d'écrire les données sur un simplexe, c'est-à-dire sur la surface la plus simple dans un espace à N-dimensions. Les sommets qui délimitent les extrémités de ce simplexe sont alors les spectres de références que l'on recherche (d'où le nom de cet algorithme Vertex Component Analysis en anglais, pour Analyses en Composantes par Sommet).

Le programme codé par José M. P. Nascimento et José M. Bioucas Dias, calcule préalablement le rapport signal sur bruit des spectres, puis applique une Analyse en Composantes Principales (PCA) en cas de données très faiblement bruitées bien que ce seuil reste paramétrable. Dans le cas contraire, l'algorithme applique une SVD. Cette méthode de diagonalisation de matrice est très semblable à la SVD, et donne de meilleurs résultats en cas de faible bruit [82].

À la fin de cette première étape, l'algorithme possède donc en mémoire, la matrice U de changement de repère, et les valeurs propres du nuage de données, ordonnées par ordre d'« importance » dans la matrice notée Σ .

III.B.3.b. Optimisation des références et démixtes

Ensuite, l'algorithme de VCA entre en jeu, en utilisant les résultats obtenus précédemment par la SVD. L'algorithme VCA fonctionne de façon géométrique, et permet d'extraire les spectres dont l'image hyperspectrale est formée en se basant sur les projections orthogonales. Néanmoins, la VCA nécessite également un paramètre supplémentaire que ne lui apporte pas la SVD. Ce paramètre est le nombre de composantes à utiliser pour démixter les spectres de l'image hyperspectrale. De nombreuses méthodes mathématiques ont été développées pour déterminer ce paramètre de façon optimale, mais dans le cadre de mes travaux de thèses, ce paramètre est défini par l'utilisateur. Dans le cadre de ces travaux de thèse, le nombre de composantes est déterminé par les cartographies élémentaires et les connaissances a priori sur l'échantillon.

Cette étape de l'algorithme cherche à identifier un polyèdre à K sommets à faces planes, tel que chaque sommet corresponde à un point dans l'espace des canaux, et tel que le maximum de points du nuage soit inscrit dans ce polyèdre. Les sommets de ce polyèdre sont considérés comme les spectres de référence, utilisés ensuite pour calculer les combinaisons linéaires des cartographies d'abondance.

L'algorithme pivote le nuage de données en le plaçant dans le nouveau système défini par la matrice U , résultant de la SVD. Le nuage de point est ensuite projeté sur le sous-espace contenant les K premières dimensions de plus forts poids défini par la SVD (ou la PCA), K étant le nombre de composantes choisi par l'utilisateur. Lors de cette étape, les dimensions de l'espace dans lequel les spectres sont représentés sont donc drastiquement réduites.

Puis, un vecteur de dimension K est généré dans une direction aléatoire, de façon à initialiser l'algorithme, avec un sous espace de K dimensions sans prendre en compte la première composante de la SVD. En effet, ne pas prendre la première composante de la SVD en tant que signature spectrale, pour la première itération, permet de ne pas avoir un produit scalaire égal à zéro dès le début de l'algorithme ce qui pourrait engendrer des problèmes de compilation de l'algorithme. La probabilité de générer un vecteur de direction aléatoire étant exactement un spectre de référence, étant nulle, on s'affranchit ainsi de ce problème. De plus, générer un vecteur de direction aléatoire

Chapitre III - Développement des techniques expérimentales pour le TEM en operando électrique permet également de retrouver la composante la plus pondérée par la VCA, sans la prendre pour acquise depuis la SVD.

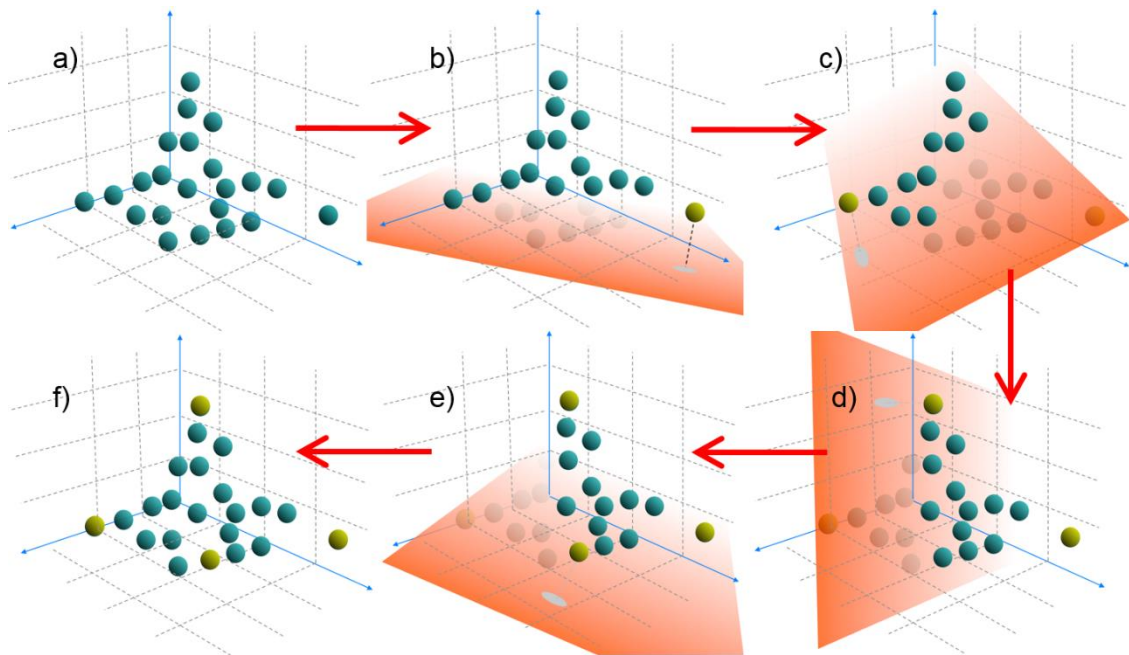


Figure III.38 : Représentation graphique des projections orthogonales du nuage de points sur les sous-espaces engendrés par les signatures spectrales déjà trouvées par l'algorithme [137]. Les points jaunes représentent les signatures spectrales de référence (ou sommet du simplexe). La projection de cette composante spectrale de référence sur le simplexe est représentée sous la forme d'une ombre grise.

La Figure III.38 représente les projections successives à chaque itération du nuage de données, représenté dans un espace à 3 dimensions. Le plan coloré en orange représente le simplexe sur lequel les pixels sont projetés de façon à déterminer le point du nuage qui est le plus éloigné et qui est donc défini comme étant le « pixel pur » contenant la signature spectrale de référence. Sur la Figure III.38 les pixels contenant les spectres de référence obtenus sont colorés en jaune, il y en a 4 dans cet exemple. Ces itérations successives sont semblables à celles réalisées par l'algorithme OST (pour Projection Orthogonale sur Sous-espace) édité par Harsanyi [138].

De manière algébrique, les projections du nuage de points sur un sous espace engendré, se traduisent par la pseudo-inverse de cette matrice. On utilise alors la relation suivante :

$$A^\dagger = U\Sigma^\dagger V^T \quad \text{avec} \begin{cases} A^\dagger \equiv \text{matrice pseudo inverse de } A \\ \Sigma^\dagger \equiv \text{matrice pseudo inverse de } \Sigma \end{cases} \quad \text{Équation III.3}$$

Ainsi, l'Analyse en composantes par Sommets (Vertex Component Analysis en anglais) tire son nom du fait que cet algorithme s'attache à trouver les sommets du simplexe dans lequel le nuage de pixel est inscrit par simples projections itératives.

Une fois cette partie du programme terminée, l'ordinateur a en mémoire les différentes signatures spectrales extraites par l'algorithme de VCA. Elles vont servir ensuite à calculer les cartographies d'abondances. Il est à noter qu'une récente étude propose un modèle de cofactorisation de matrices permettant de classer les composantes spectrales extraites selon ce que représente leur spectre respectif [71], cette solution pourrait, par exemple, faciliter l'interprétation physique de ces composantes spectrales.

III.B.3.c. Calcul des cartographies d'abondances des composantes spectrales

La dernière étape du programme a pour objectif de construire les cartographies d'abondance des signatures spectrales. Le but est de trouver le mélange linéaire des signatures spectrales contenu en chaque pixel de l'image hyperspectrale traitée [137]. En d'autres termes, on cherche à exprimer l'image hyperspectrale avec une équation de la forme :

$$\text{Spectre}(\text{Pixel}_{(i,j)}) = [\alpha_{(i,j)} \times m_a] + [\beta_{(i,j)} \times m_b] + \dots + [\delta_{(i,j)} \times m_d] \quad \text{Équation III.4}$$

$$\text{avec } \begin{cases} \text{Spectre}(\text{Pixel}_{(i,j)}) = \text{le spectre du pixel aux coordonnées } (i,j) \text{ de l'image} \\ \alpha, \beta \text{ et } \delta \equiv \text{les cartographies d'abondance de leur signature spectrale} \\ m_a, m_b \text{ et } m_d \equiv \text{les signatures spectrales trouvées précédemment par la VCA} \end{cases}$$

Résoudre cette équation revient à trouver les valeurs des facteurs $\alpha_{(i,j)} ; \beta_{(i,j)} ; \dots ; \delta_{(i,j)}$ et ceci pour toutes valeurs de i et de j [66]. Ces facteurs, sous forme de matrice, déterminés en chaque pixel de l'image, sont appelés cartographies d'abondances.

Sur les valeurs de ces cartographies, la physique nous impose plusieurs contraintes. Tout d'abord chaque abondance de chaque pixel doit être positive, de telle sorte qu'aucune signature spectrale ne soit soustraite lors de la combinaison linéaire de spectre. Ensuite, la somme des abondances est fixée à 1 dans chacun des pixels, de

Chapitre III - Développement des techniques expérimentales pour le TEM en operando électrique sorte que les pixels soient comparables entre eux, et que l'interprétation physique soit possible. Ces contraintes peuvent s'écrire de la forme :

$$\begin{cases} \alpha_{(i,j)} ; \beta_{(i,j)} ; \dots ; \delta_{(i,j)} \geq 0 \\ \alpha_{(i,j)} + \beta_{(i,j)} + \dots + \delta_{(i,j)} = 1 \end{cases} \forall i,j \quad \text{Équation III.5}$$

Résoudre ce type d'équation appartient à un autre domaine des mathématiques, puisque c'est un problème d'optimisation des écarts aux moindres carrés sous contraintes. Ce type de problème fait intervenir les notions de multiplicateurs de Lagrange [139,140]. Ces notions et les calculs spécifiques qui y correspondent ne seront pas abordés dans ce manuscrit.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'algorithme utilisé est SUnSAL (de l'anglais « Sparse Unmixing by variable Splitting and Augmented Lagrangian »). Cet algorithme a été édité par Jose M. Bioucas-Dias et Mario A. T. Figueiredo [141], et il contient plusieurs modes d'optimisation numérique des calculs de cartographies, dont un appelé FCLS (de l'anglais « Fully Constrained Least Squares »), qui prend en compte les contraintes physiques énoncées précédemment. C'est ce mode FCLS qui est utilisé systématiquement lorsque la VCA est appliquée dans le cadre de nos études.

Une fois cette dernière partie de l'algorithme terminée, le programme enregistre deux fichiers différents : un fichier contenant un tableau de valeurs représentant chacune des signatures spectrales extraites par VCA, et un second fichier contenant les cartographies d'abondance correspondant à chacune des signatures spectrales.

III.B.3.d. Intégration et adaptation de l'algorithme VCA au traitement de données dédié à la commutation TEM en operando

III.B.3.d.i. Préparation des datacubes en amont du démélange par VCA

L'intégration de ce type de programme dans le processus nécessite un traitement des images hyperspectrales en amont. En premier lieu les images CL doivent être filtrées, pour retirer les artefacts liés à la captation de rayons-X par la caméra CCD. Ensuite les images CL (pertes de cœurs) sont alignées avec leur pic de pertes nulles respectif contenu dans l'image LL (pertes faibles) correspondante.

Ensuite les opérations réalisées sont plus spécifiques à la préparation des images pour l'algorithme VCA. Elles ont pour but de faire ressortir les variations de forme du seuil

d'oxygène, qui sont responsables de la variance des données, de façon à ce que l'algorithme de VCA démélange au maximum les différentes structures fines de l'oxygène sans être « perturbé » par d'autres propriétés du spectre, comme la décroissance du fond continu par exemple.

La Figure III.39 illustre cette étape consistant en l'extraction du volume d'intérêt dans l'image hyperspectrale, de manière à se focaliser sur la structure fine des ions d'oxygène.

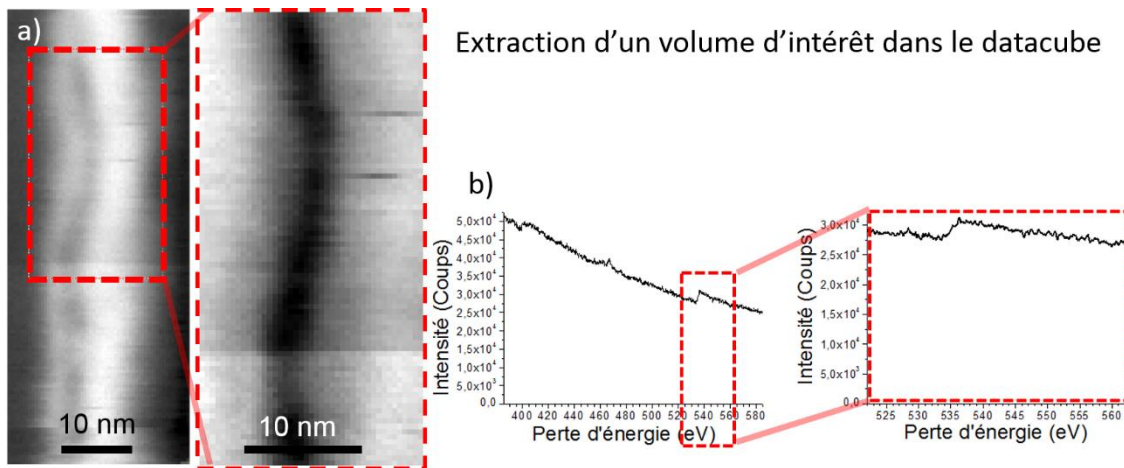


Figure III.39 : Première étape de la préparation du datacube pré-VCA, consistant en l'extraction du volume d'intérêt. a) projection sur le plan (x,y) du volume extrait b) représentation de la profondeur du volume extrait sur un seul pixel de la zone encadrée, dans la dimension des pertes d'énergie.

Dans le contexte de ces travaux de thèse, la fenêtre énergétique extraite est [- 10 eV ; + 30 eV] autour du seuil de l'oxygène, ce qui correspond à 100 canaux avant et 300 canaux après 532 eV avec la résolution énergétique de 0,1 eV que nous utilisons généralement, 532 eV étant la valeur théorique à laquelle se trouve le seuil de perte d'énergie de l'oxygène.

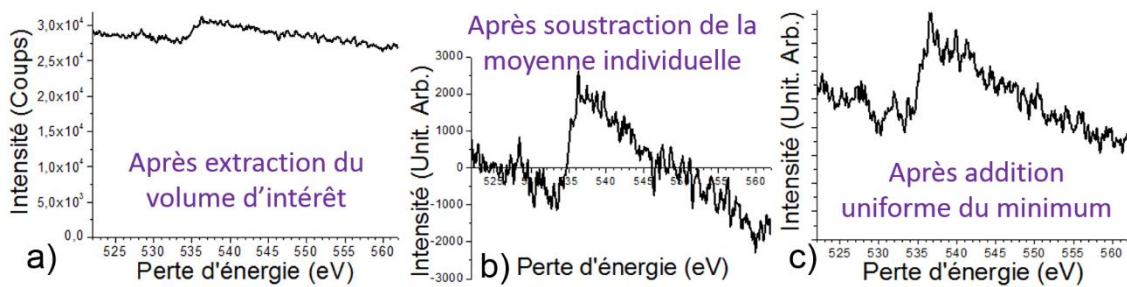


Figure III.40 : Mise à niveau des spectres de chacun des pixels. Ces trois spectres sont l'addition de 17 pixels d'une même zone de l'image hyperspectrale a) exemple de spectre après extraction du volume d'intérêt (défini par le datacube de 17 canaux par 400 pixels inscrit dans l'image hyperspectrale) b) exemple du même spectre après soustraction de la moyenne d'intensité respective de chacun des pixels c) exemple du même spectre après addition à tous les spectres du minimum d'intensité contenu dans le datacube à la suite de la soustraction

Ensuite, en chaque pixel de l'image, le spectre est « recentré » autour de l'axe des abscisses par soustraction de sa valeur moyenne sur l'intervalle énergétique retenu. De cette façon, on focalise l'algorithme sur la forme du seuil de l'oxygène et non pas sur les variations importantes d'intensité du fond continu [88]. Les scripts réalisant chacune de ces 3 opérations sont visibles en Script Annexe A.1, Script Annexe A.2 et Script Annexe A.3.

Puis, tous les spectres l'ensemble de l'image sont réhaussés du minimum d'intensité de l'image sur toute la zone analysée. Cette étape permet de s'assurer qu'il n'y a aucune valeur d'intensité négative dans l'image, ce qui rendrait impossible l'application du programme de démelange hyperspectral. La Figure III.40, montre les modifications subites par un spectre lors de ces différentes étapes.

Après ces étapes, lorsque les données sont réécrites en début de programme de démelange, la matrice de variance-covariance des données est désormais très majoritairement pondérée par les variations de structure fine de l'oxygène, ce qui a tendance à maximiser l'efficacité de l'algorithme de VCA dans le cadre de nos études.

III.B.3.d.ii. Adaptation du traitement de données aux datacubes acquis en *operando*

Dans l'objectif de comparer des images hyperspectrales acquises lors d'une observation TEM de commutation en *operando*, nous avons développé une méthode qui consiste à démelanger ces images avec les mêmes signatures spectrales. Pour ne pas privilégier une image ou l'autre et éviter d'introduire un biais dans le traitement de données, il est alors nécessaire de ne pas imposer de signatures spectrales, mais de les extraire des deux images simultanément.

Pour ce faire, les deux images hyperspectrales sont simplement assemblées en un seul datacube avant d'appliquer le programme de démelange spectral. L'algorithme édité est visible en Algorithme Annexe B.1.

Il est important de noter que cette méthode apporte des contraintes supplémentaires à respecter absolument pour que l'algorithme fonctionne correctement. Il faut notamment que l'ensemble des spectres des deux images hyperspectrales soient réhaussés de la même valeur, soit le minimum absolu sur l'ensemble des deux images, pour ne pas introduire d'artefact d'intensité. Il faut également impérativement que les images aient le même nombre de canaux énergétiques.

De ce fait, il est également préférable que la fenêtre énergétique soit exactement la même pour les deux images, sinon le risque est de faire apparaître un artefact lié au décalage spectral entre les seuils de perte d'énergie de chacun des datacubes. Il est également préférable que les deux images hyperspectrales contiennent le même nombre de pixels, pour ne pas donner plus de poids à une image qu'à l'autre.

III.B.4. Bilan

Le schéma présenté en Figure III.41 représente les différentes étapes dans le traitement global développé et utilisé dans le cadre de mes travaux de thèse.

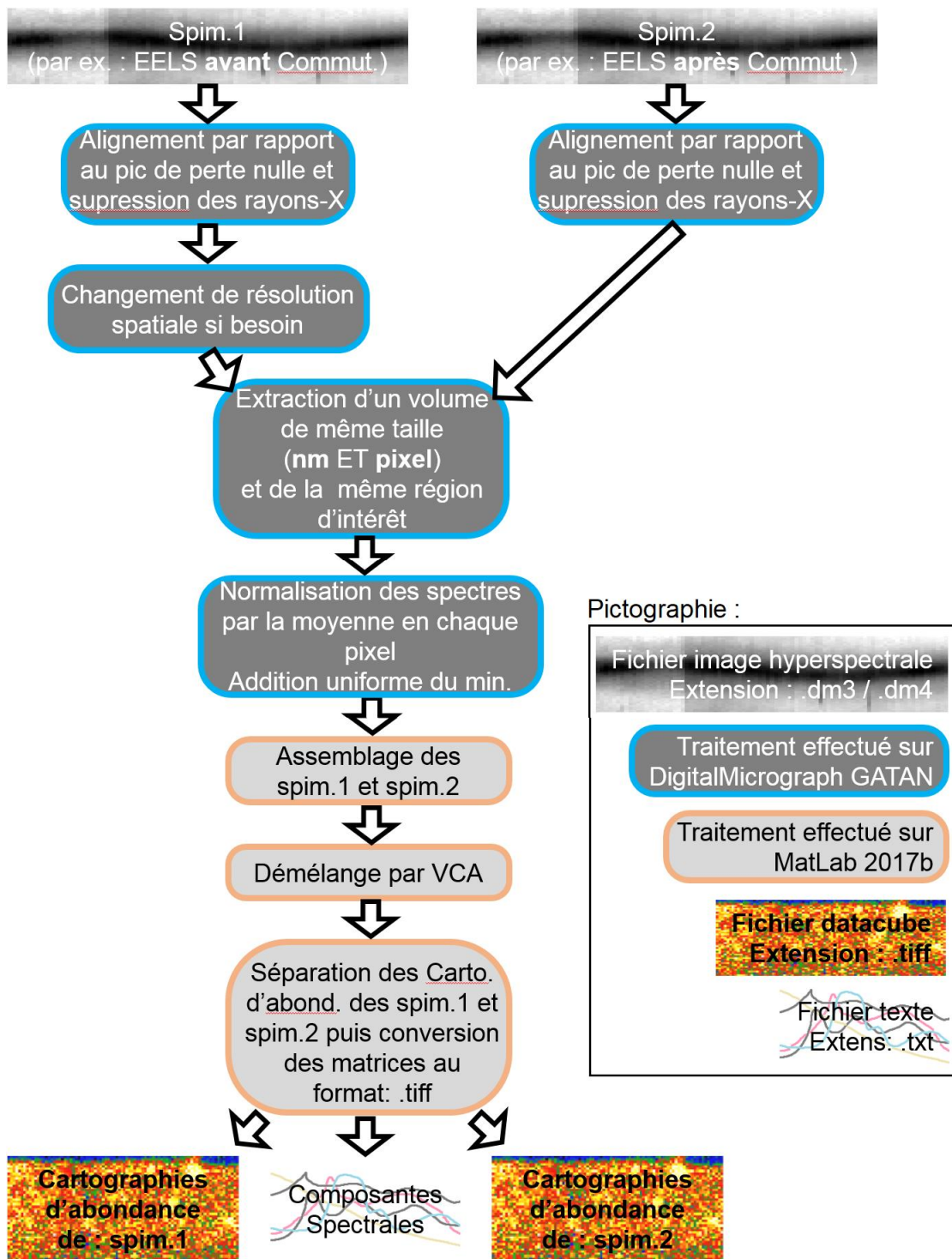


Figure III.41 : Schéma du flux de travail résumant l'intégralité du processus de traitement de données depuis les images hyperspectrales acquises (appelées ici « spim ») jusqu'aux cartographies d'abondance de composantes spectrales

Les scripts et algorithmes édités dans le cadre de ce traitement des données EELS sont visibles en Script Annexe A.1, Script Annexe A.2, Script Annexe A.3, Script Annexe A.4 et Algorithme Annexe B.1 de ce manuscrit.

Ce processus novateur de traitement de données est appliqué sur l'observation TEM en *operando* de commutations électriques d'un empilement mémoire de SrTiO₃ dans le chapitre IV, et d'un empilement mémoire de La₂NiO₄ dans le chapitre V de ce manuscrit.

III.C. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre III.A, nous avons présenté les différents porte-objet disponibles auprès des équipementiers pour effectuer des caractérisations TEM *operando*, sur des composants polarisés. Ainsi, ont été présentées les caractéristiques de deux porte-objet à pointe, chacun proposé par un constructeur différent NanoFactory et Hummingbird, et d'un porte-objet à puce, proposé par le fabricant Protochips.

Dans les chapitres suivants ces 3 porte-objet sont utilisés lors de différentes expériences de TEM *operando*. Dans le chapitre IV, deux expériences de commutation *operando* sur un échantillon mémoire à base de SrTiO₃ sont présentées utilisant respectivement le porte-objet à pointe de NanoFactory, puis le porte-objet à puce de Protochips.

La seconde partie de ce chapitre III.B décrit le procédé de traitement d'images hyperspectrales développé dans le cadre de mes travaux de thèse. Ce protocole d'analyse est dédié à la comparaison d'images hyperspectrales acquises lors d'expérience de polarisation électrique en TEM *operando*. Son objectif est de se concentrer sur l'analyse de la structure fine du seuil de l'oxygène en éliminant au maximum les biais qui pourraient être introduits involontairement par l'expérimentateur. Il se compose de plusieurs étapes effectuées sur le logiciel DigitalMicrograph, puis sur le logiciel MatLab 2017b. Toutes ces étapes sont représentées en Figure III.41. De plus, ce traitement d'image s'intègre parfaitement à l'analyse d'images hyperspectrales conventionnelle puisque ses premières étapes sont les mêmes que celles d'un traitement conventionnel, à savoir, la suppression des artefacts liés à la détection non-volontaire de photons X et l'alignement du pic de perte nulle.

Le chapitre IV a, notamment, pour objectif de mettre à l'épreuve ce procédé de traitement de datacubes via son application sur des données issues d'une expérience de polarisation électrique en TEM *operando* réalisées par David Cooper au début de ma thèse dans le cadre d'un autre projet. Ensuite, ce nouveau protocole de traitement de données EELS basé sur l'algorithme VCA, sera utilisé en association avec le traitement conventionnel d'images EELS présenté en section II.B.1 de ce manuscrit, de façon à apporter des informations complémentaires.

IV. Étude de la commutation électrique en TEM *operando* d'une mémoire de SrTiO₃

IV.A. Introduction

Ce chapitre présente l'application des méthodes novatrices décrites dans la section III.A.2.b.i au cas de 2 échantillons constitués d'un empilement mémoire à base d'une couche de SrTiO₃ : une première caractérisation sur une couche épitaxiale obtenue sur un substrat monocristallin de SrTiO₃:Nb, et une deuxième expérience *operando* sur une couche polycristalline. Ces matériaux ont été élaborés par Thomas Heisig au sein de l'équipe de recherche « Electronic Materials - PGI-7 » du laboratoire de Jülich [142].

L'étude présentée dans ce chapitre IV présente 2 objectifs principaux. Le premier objectif consiste à valider le bon fonctionnement du traitement algorithmique d'images hyperspectrales basé sur le protocole décrit en section III.B.3 de ce manuscrit. Le second objectif est de comprendre le rôle des ions et des lacunes d'oxygène lors de la commutation de ce type d'empilement mémoires, et ceci par le biais de l'observation des ions d'oxygène au cours de la commutation de l'empilement mémoire. Pour parvenir à ces objectifs les techniques expérimentales utilisées sont celles présentées en chapitre III, et développées spécifiquement pour les commutations électriques lors d'observations en TEM *operando*.

Ainsi, la première partie de ce chapitre IV présente les échantillons sur lesquels porte l'étude, ensuite la section IV.B.3 présente l'utilisation du nouveau protocole de traitement d'images hyperspectrales sur des données acquises lors d'une précédente expérience de polarisation électrique en *operando* dans un TEM. Puis, une nouvelle expérience effectuée lors de mes travaux de thèse, sur un empilement mémoire à base de SrTiO₃ polycristallin, est présentée en section IV.C de ce chapitre. Les résultats de cette seconde expérience sont présentés et discutés en section IV.D.

Les deux expériences de polarisation électrique en TEM *operando* présentées dans ce chapitre IV utilisent les protocoles expérimentaux décrits respectivement en section III.A.1.d.i et section III.A.2.b.i de ce manuscrit.

IV.B. Présentation de l'empilement mémoire à base de SrTiO₃ : en couche épitaxiale

IV.B.1. Croissance du matériau mémoire

Dans le cadre de cette étude, les dispositifs mémoires à base de SrTiO₃ ont été fabriqués par la technique de dépôt par ablation de laser pulsé (souvent notée PLD). La Figure IV.1 : représente schématiquement le dispositif utilisé pour la croissance de l'échantillon mémoire de SrTiO₃ [142].

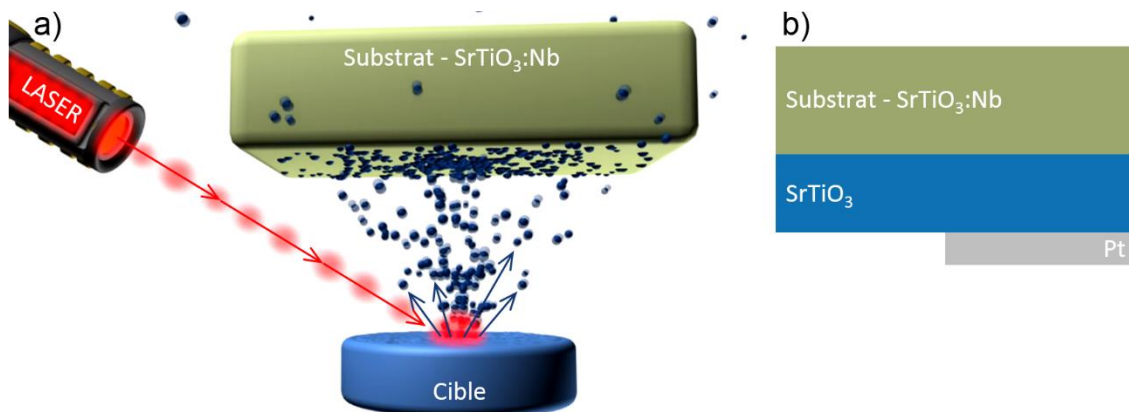


Figure IV.1 : a) représentation du procédé de fabrication de SrTiO₃ par Pulvérisation par Laser Pulsé (PLD) b) schéma de croissance d'un empilement mémoire de SrTiO₃.

La méthode de croissance par PLD consiste à bombarder une cible avec un laser de façon périodique. La cible est constituée d'un élément chimique qui vient alors se déposer sur un substrat positionné proche de la cible. Tout le système est disposé dans une chambre à ultravide, de façon à ce que les éléments éjectés de la cible ne puissent se fixer à rien d'autre que le substrat. La Figure IV.1 : (a) représente cette méthode de dépôt utilisée pour faire croître l'empilement mémoire que nous étudions.

Cette mémoire comprend un substrat de SrTiO₃ monocristallin dopé niobium en tant qu'électrode inférieure, une couche active de SrTiO₃ cristallin de 80 nm d'épaisseur qui présente une structure pérovskite et une relation épitaxiale avec le substrat, puis une couche de platine de 10 nm d'épaisseur comme électrode supérieure.

IV.B.2. Intérêts portés à cet empilement mémoire

Les mémoires résistives à base de SrTiO_3 font l'objet de nombreuses études [143–152,152,153]. Grâce à la collaboration avec l'équipe de recherche de Jülich (Allemagne), le Dr Cooper a réalisé des travaux de recherche préalables sur ce matériau au CEA-LETI (Grenoble), résumé sur la Figure IV.2 [1]. Cette observation TEM *operando* lors de la commutation d'un échantillon mémoire de SrTiO_3 épitaxial avait été faite en utilisant le porte-objet Nanofactory à pointe, présenté en section III.A.1.a. Nous allons d'abord présenter les résultats obtenus lors de cette étude et nous appliquerons ensuite notre méthode d'analyse sur ces mêmes acquisitions d'images hyperspectrale.

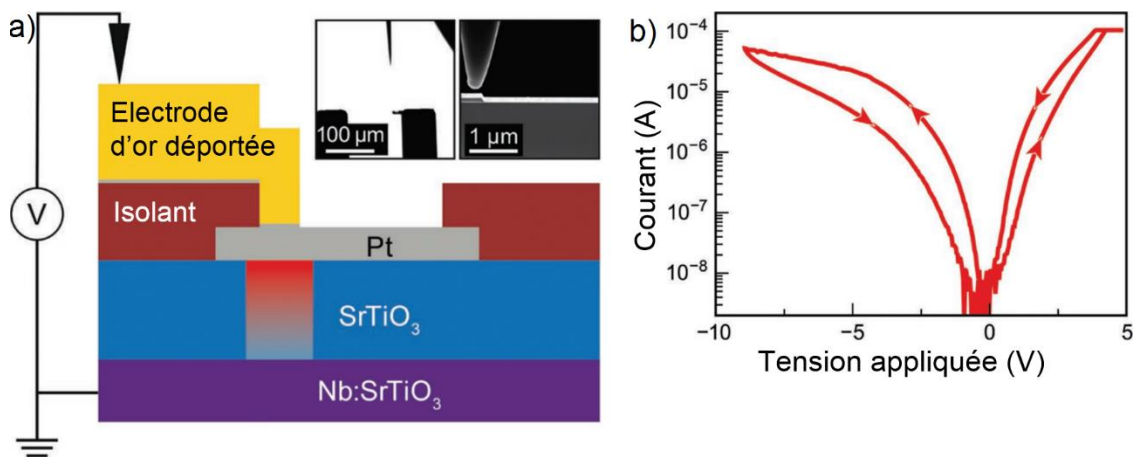


Figure IV.2 : Commutation électrique *operando* d'une lame TEM d'une couche de SrTiO_3 sur $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ réalisée au laboratoire CEA-LETI à Minatoc (Grenoble) avec un porte-objet à pointe Nanofactory. a) Schéma de la lame TEM b) la courbe de courant réponse mesuré en fonction de la tension appliquée. Cette figure est tirée de [1].

La Figure IV.2(a) représente une vue schématique du dispositif expérimental. Lors de cette expérience, la pointe conductrice du porte-objet s'appuie sur un contact déporté reposant sur une couche isolante, comme présenté en section III.A.1.d.ii de ce manuscrit de thèse. Ceci permet de minimiser les artefacts liés à l'échauffement de la zone de contact, ainsi que ceux liés aux contraintes mécaniques. Cette expérience est la première utilisant cette méthode novatrice de contact électrique par contact déporté en TEM *operando*. La courbe affichée en Figure IV.2(b) représente la réponse de l'empilement mémoire à une rampe en tension appliquée pour commuter ce dispositif mémoire dans le TEM en *operando* lors de cette étude.

Pour comprendre au mieux les mécanismes qui se déroulent à l'échelle atomique, David Cooper a utilisé la spectroscopie de perte d'énergie électronique (notée EELS). L'observation EELS allie une très bonne résolution spatiale, pouvant atteindre la résolution atomique, à une cartographie riche d'informations. Cependant l'intégration classique d'aire sous les seuils de perte d'énergie en EELS ne permet pas d'accéder à une mesure précise des changements éventuels d'environnement chimique des ions analysés, comme expliqué en section III.B.1 de ce manuscrit. Par exemple, l'étude des modifications d'oxydation pendant la commutation est impossible par traitement de données conventionnel. Pour répondre à cette problématique, lors de cette étude l'analyse de la structure fine des seuils en cartographies EELS, a été fait manuellement en Figure IV.3, qui correspond aux résultats publiés dans l'article présentant cette étude.

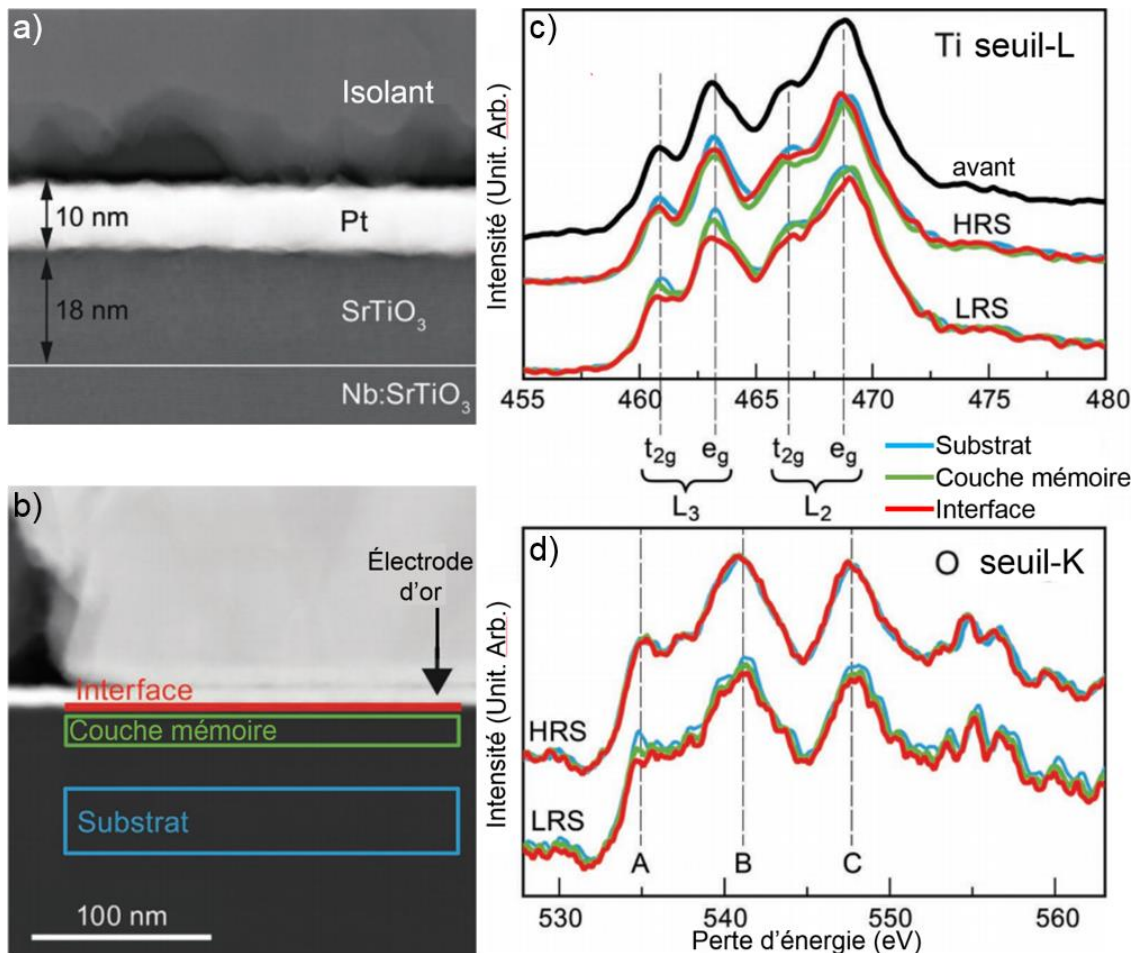


Figure IV.3 : a) Image TEM HAADF de la région d'intérêt avec description des dimensions de l'empilement mémoire b) image TEM HAADF de la région d'intérêt avec les 3 zones analysées manuellement c) structure fine des spectres EELS du seuil L du titane d) structure fine du seuil K de l'oxygène en état de basse résistance (noté LRS) et état de haute résistance (noté HRS). Figures basées sur la publication [1]

La Figure IV.3 montre la zone d'intérêt analysée par EELS lors de cette précédente observation *operando* ainsi que les formes des seuils de perte d'énergie du titane en Figure IV.5(c) et de l'oxygène en Figure IV.3(d). Les différentes structures fines des seuils extraites des zones définies en Figure IV.3(b) ont été comparées de manière manuelle. Cette comparaison permet toutefois d'observer quelques différences entre les ELNES des différentes zones extraites lors de l'état de haute résistance (noté HRS) et l'état de basse résistance (noté LRS). Ces différences apparaissent surtout au niveau de l'interface, que ce soit pour la structure fine du seuil-L du titane en Figure IV.3(c) ou pour celle du seuil-K de l'oxygène en Figure IV.3(d). Sur la Figure IV.3(c), les pics $L_3 t_{2g}$ et $L_3 e_g$ sont des pics subissant la variation la plus notable. Dans le SrTiO_3 pérovskite, la forme de ces pics dépend de l'état d'oxydation des ions titane [149,154]. Sur la Figure IV.3(d), l'ensemble des pics constituant la structure fine semble s'affaïsser. En particulier, la réduction en intensité du pic A du seuil K de l'oxygène traduirait une augmentation du nombre d'électrons dans la bande de conduction, et donc, une réduction du nombre d'ions Ti^{4+} à la faveur des ions Ti^{3+} [155]. Les différences observées sur les structures fines, des seuil K de l'oxygène et L du titane, implique donc des changements de liaisons électroniques de ces ions.

Cependant les travaux précédents sur ce matériau commuté en *operando* [1] ainsi que ceux effectués sur la commutation *ex-situ* par Hongchu Du et al. [50] indiquent que les variations de la structure fine des seuils de perte d'énergie sont relativement faibles sur ces mémoires de SrTiO_3 cyclées en *operando*.

Ainsi, pour étudier les faibles variations relatives de la structure fine, et extraire plus d'information concernant les états d'oxydation des ions sondés, il semble pertinent d'appliquer à ces spectres une méthode algorithmique de démixage hyperspectral comme le protocole de traitement d'images hyperspectral dédié à l'*operando* développé au cours de mes travaux de thèse et basé sur l'analyse par composantes de sommets (VCA). De cette façon, il deviendrait possible de cartographier et de comparer les différents types de structures fines des ions d'oxygène avant puis après la commutation de façon automatisée et impartiale [82].

IV.B.3. Application de la méthode de démélange sur des données déjà publiées

De façon à « mettre à l'épreuve » notre méthode de traitement de données par algorithme de démélange hyperspectral, nous avons appliqué ce procédé d'analyse aux données brutes de cette expérience *operando* [1].

Le protocole de traitement de données appliqué dans ce cas est celui décrit en section III.B.3, et représenté en Figure III.41, comprenant la préparation des datacubes, et l'adaptation de l'algorithme VCA pour le TEM *operando*, développé durant mes travaux de thèse, de façon à optimiser la comparaison de deux états électriques différents d'un même échantillon.

Lors de cette étude, l'analyse était principalement centrée sur la forme de la structure fine du seuil du titane, puisque comme le montre la Figure IV.3, la bonne cristallinité du SrTiO₃ fait apparaître une structure fine du seuil du titane très définie sur laquelle il est possible de distinguer les différents pics des seuils L₂ e_g, L₂ t_{2g}, L₃ e_g et L₃ t_{2g}.

Ainsi nous commençons par appliquer notre protocole de traitement d'images hyperspectrales sur le seuil L du Titane. La Figure IV.4 représente une image STEM de la zone cartographiée, ainsi que les seuils L de perte d'énergie du titane le long de la hauteur de la couche active pour chacun des deux états électriques de l'empilement mémoire.

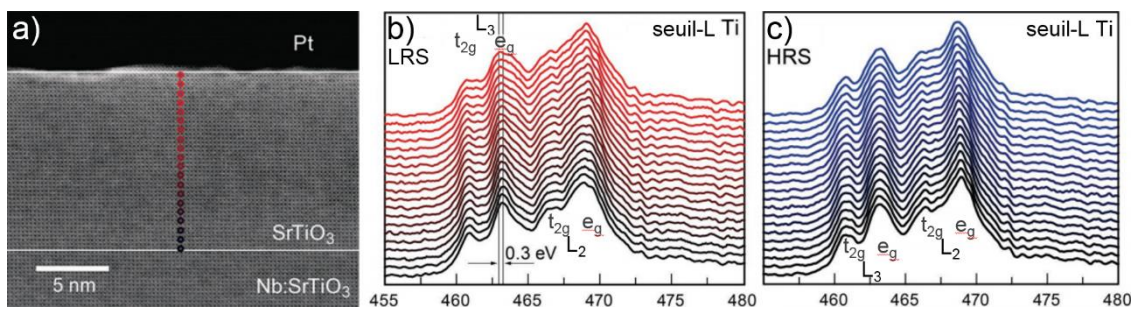


Figure IV.4 : a) image STEM HAADF de la région d'intérêt b) Structure fines du seuil-L du titane en état électrique LRS, et c) HRS. Figures basées sur [1]

L'image STEM HAADF en Figure IV.4(a) montre la zone analysée dont sont extraites les structure fines visibles en Figure IV.4(b) et Figure IV.4(c), correspondant respectivement aux états LRS et HRS de l'empilement mémoire.

IV.B.3.a. Étude du seuil L du titane par algorithme de démelange

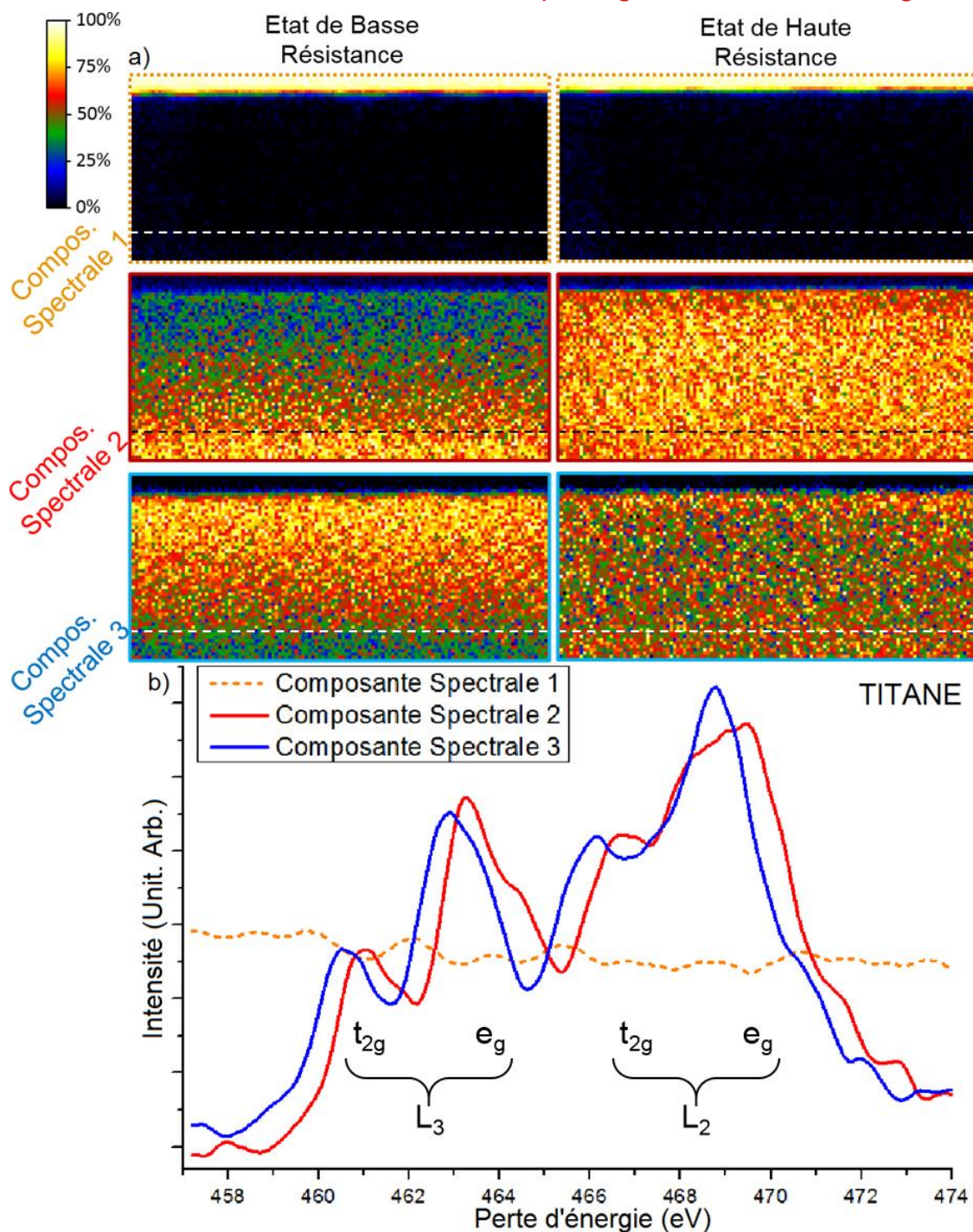


Figure IV.5 : Comparaison entre les états LRS et HRS d'un empilement mémoire à base de $SrTiO_3$ présenté en Figure IV.3 et commuté pendant l'observation TEM. L'analyse des seuils L du titane a été réalisée en utilisant le protocole de traitement basé sur l'algorithme VCA, avec 3 composantes spectrales. Les cartographies montrent respectivement l'abondances en pourcentage des composantes spectrales extraites et notées 1, 2 et 3 et affichées en b). La ligne pointillée sur les cartographies représente l'interface entre le substrat de $SrTiO_3:Nb$ et la couche active de $SrTiO_3$.

La Figure IV.5(a) représente les cartographies d'abondances des signatures spectrales extraites par l'algorithme de démelange pour chacun des deux états de l'échantillon mémoire. L'état de basse résistance et l'état de haute résistance en Figure IV.5(a) sont

tous deux représentés par 3 composantes spectrales communes dont les courbes sont représentées en Figure IV.5(b).

La première chose à noter est la nette différence entre les cartographies des états LRS et HRS. Cette différence dans les cartographies d'abondances signifie que notre traitement de données hyperspectrales optimisé est capable de différencier ces deux états de l'empilement mémoire. Les cartographies d'abondance de la composante spectrale 1 sont semblables dans les deux états électriques. Or, la composante spectrale 1 correspond à un spectre sans seuil de perte d'énergie. Cette similitude signifie donc que l'électrode supérieure de platine ne contient pas (ou très peu) de titane, quel que soit l'état électrique de l'empilement mémoire.

Les signatures spectrales extraites par le traitement algorithmique peuvent être comparés aux structures fines étudiées lors de la précédente étude déjà publiée [1] et présentées en Figure IV.4. Le décalage du pique $L_3 e_g$ de 0,3 eV, précédemment noté dans cette étude, et affiché en Figure IV.4 est en accord avec les structures fines du seuil-L du titane extraites par l'algorithme, puisque ce décalage apparaît nettement entre les composantes spectrales 2 et 3. La modification de la forme du premier pic $L_3 t_{2g}$ visible en Figure IV.4(b) et Figure IV.4(c), correspond également à la convolution de deux composantes spectrales que l'algorithme de démelange à extrait. En effet, la superposition de ces deux composantes spectrales pourrait faire passer ce pic $L_3 t_{2g}$ d'une forme effilée à une forme plus plate, s'apparentant alors plutôt à un épaulement sur le pic $L_3 e_g$, comme visible en Figure IV.4.

Le protocole de traitement d'images hyperspectrales utilisant l'algorithme de démelange hyperspectral basé sur VCA proposé semble donner des résultats concluant sur le seuil L du titane, puisque les caractéristiques des ELNES que l'on a notifiées plus haut, correspondent en tout point à celles relevées par l'étude effectuée sur ces mêmes données. Nous allons maintenant appliquer ce protocole de traitement de données sur le seuil K de l'oxygène. Ceci permettrait de confirmer l'efficacité de l'algorithme sur ce second seuil.

IV.B.3.b. Étude du seuil K de l'oxygène par algorithme de démelange

Pour analyser la structure fine de l'oxygène acquise lors de cette précédente étude publiée [1], la plage énergétique utilisée est fixée à [522 eV ; 562 eV]. Cette plage

énergétique permet de prendre en compte l'intégralité de la structure fine du seuil d'oxygène, ainsi qu'un éventuel artefact, tel qu'un pré-pic pouvant apparaître, ce qui traduirait une anomalie dans le fonctionnement de notre traitement de données.

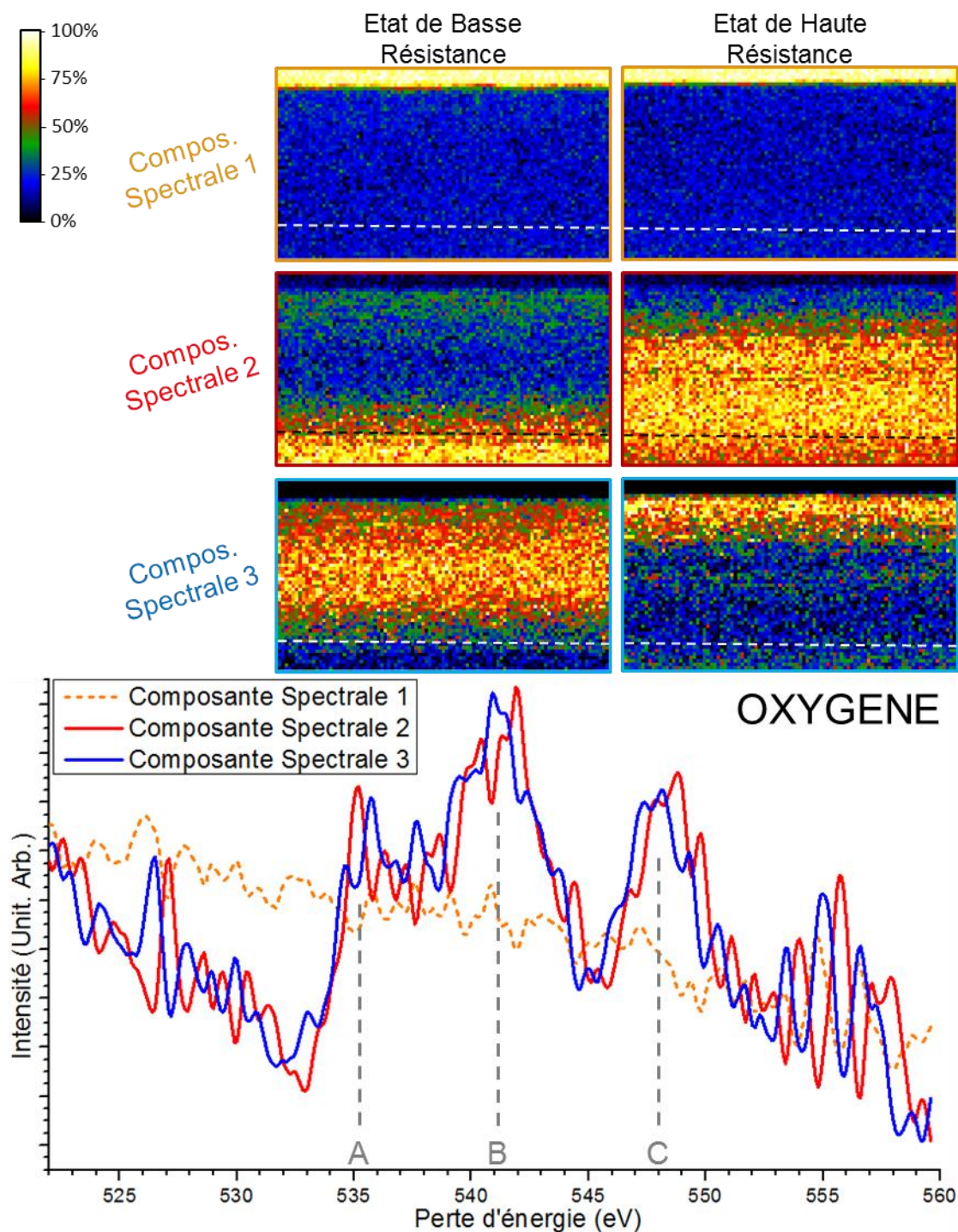


Figure IV.6 : Cartographies d'abondances des 3 composantes spectrales, cadrées sur le seuil K de l'oxygène, extraites par l'algorithme basé sur VCA et développé au cours de ces travaux de thèse. Le fonctionnement de l'algorithme est détaillé dans la section III.B.3 de ce manuscrit.

La Figure IV.6(a) montre les cartographies d'abondances des composantes spectrales affichées en Figure IV.6(b), correspondantes à la perte d'énergie du seuil K de l'oxygène.

Les composantes spectrales extraites et présentées en Figure IV.6(b), semblent très bruitées, ceci pourrait être expliqué par le fait que cette observation TEM en *operando* n'était pas destinée à se concentrer sur le seuil K de l'oxygène. En effet, la lame était trop épaisse (environ 100 nm) pour pouvoir analyser avec précision ce seuil de perte d'énergie. Le bruit sur les composantes spectrales extraites par l'algorithme de démixage pourrait également être expliqué par le fait que le traitement de données développé vise à se focaliser sur les variations relatives de formes de structures fines des seuils de perte d'énergie. Les faibles variations de formes des composantes spectrales présentées en Figure IV.6(b) sont visiblement amplifiées par rapport aux structures fines de l'oxygène extraites manuellement en Figure IV.3(d).

Sur la Figure IV.6(b), la composante spectrale 1 (ligne pointillée en orange) correspond à un spectre sans perte d'énergie, et donc sans seuil d'oxygène, ou du moins en quantité non détectable. Cette composante spectrale ne comporte aucun seuil et semble plutôt lisse et régulière. Les cartographies correspondantes à cette composante spectrale font ressortir la même zone sur les deux états de l'échantillon mémoire. Cette zone sondée est l'électrode supérieure de platine, pour laquelle le titane n'était pas non plus présent. Et il semble donc que l'électrode supérieure est décrite de façon extrêmement majoritaire par la composante 1 et ne contient pas d'oxygène, ou bien en quantité non-détectable. Les trois pics constituant la structure fine de l'oxygène dans la maille pérovskite de SrTiO₃ sont labélisés A, B et C sur la Figure IV.6(b), de façon à identifier et discuter plus aisément des variations de forme de ce seuil de perte d'énergie.

Les composantes spectrales 2 et 3 affichées en Figure IV.6(b) décrivent la couche active de SrTiO₃ ainsi que le substrat de SrTiO₃:Nb, pour les deux états de l'échantillon. Cependant, il y a une différence évidente entre les zones décrites par ces deux composantes pour l'état de basse résistance et pour l'état de haute résistance visible en Figure IV.6(b).

Dans l'état de basse résistance (noté LRS), la Figure IV.6(a) montre que le substrat de Nb:SrTiO₃ est principalement décrit par la composante 2, alors que la couche active de SrTiO₃ est davantage décrite par la composante 3. Tandis que d'après la Figure

IV.6(a), l'état de haute résistance (noté HRS) semble être décrit majoritairement par la composante 2, avec un gradient jusqu'à l'interface entre la couche active et l'électrode supérieure qui est décrite par la composante 3.

Sur la Figure IV.3(d), la structure fine de l'oxygène observée dans la couche active, proche de l'interface avec l'électrode supérieure (courbe rouge), le premier pic A du seuil de l'oxygène paraît scindé en deux sous-pics dans l'état de basse résistance, avec le second sous-pic de perte d'énergie plus importante et plus grand que le second. Cette « déconvolution » ne se retrouve pas sur la structure fine de l'oxygène état de haute résistance visible en Figure IV.3(d). Aussi, ce type de variation de forme de pic se retrouve également de la même manière sur le pic B.

Bien que la différence entre les structures fines du seuil d'oxygène extraites soit difficilement interprétable, il semble que les zones géographiques discriminées par notre traitement de données soient les mêmes que celles mises en évidence dans l'étude portant sur ces mêmes images hyperspectrales [1].

Il est à noter que le traitement algorithmique de données hyperspectrales développé dans ces travaux de thèse, ne permet pas de quantifier les éléments chimiques étudiés mais seulement de cartographier les différentes structures fines du seuil de cet élément.

IV.B.3.c. Confrontation de nos résultats avec le modèle précédemment proposé

Comme nous venons de le voir, les résultats obtenus avec notre procédé de traitement de données utilisant l'algorithme de démixage hyperspectral optimisé corroborent les résultats publiés [1]. Cependant il paraît intéressant de confronter également nos résultats avec le modèle proposé dans cette précédente étude.

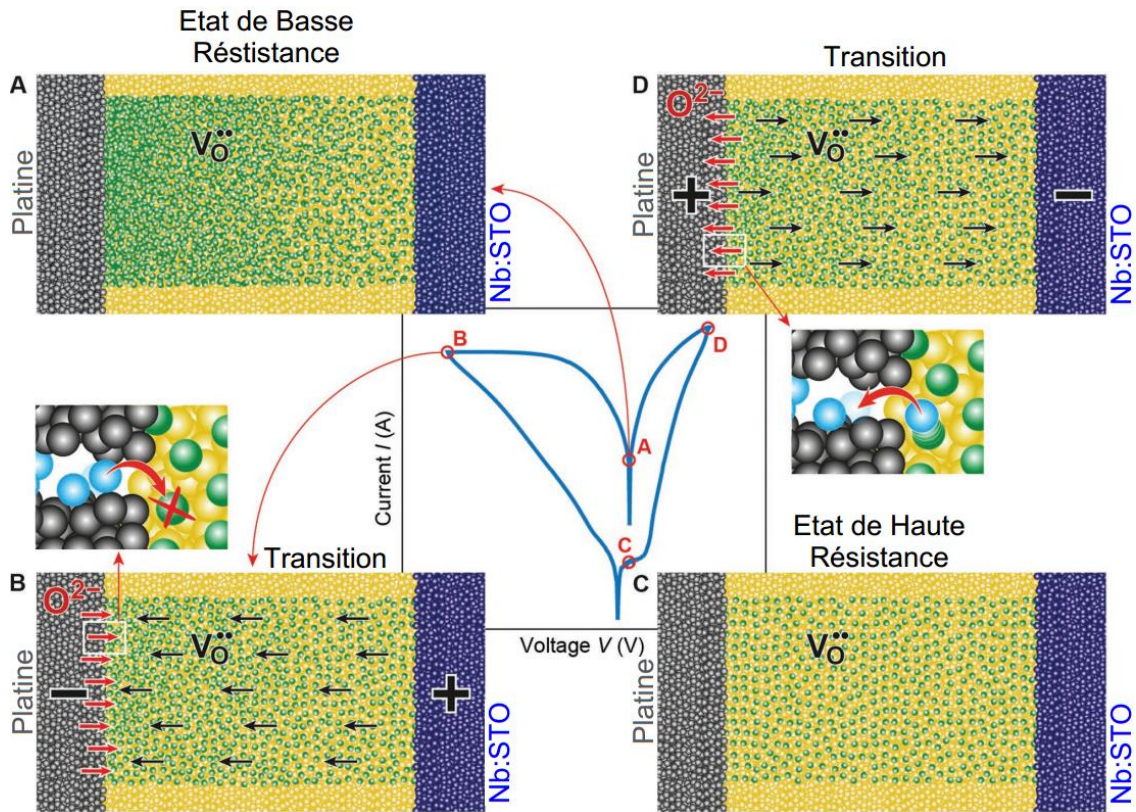


Figure IV.7 : Schéma représentant le modèle proposé dans la publication [1]. a) état de basse résistance (LRS) b) état transitoire de LRS à HRS c) état de haute résistance (HRS) d) état transitoire de HRS à LRS. Figure inspirée de [1]

La Figure IV.7 représente de façon schématique le modèle suggéré dans cette précédente publication [1]. Le mouvement des lacunes d'oxygènes semble tout à fait correspondre à ce qui apparaît en Figure IV.5 et en Figure IV.6. Cependant, les cartographies d'abondances ne semblent pas montrer une quelconque présence d'ions oxygène dans l'électrode supérieure de platine. Il semblerait plutôt que des ions d'oxygène soient échanger avec l'électrode inférieure de Nb:SrTiO₃. Le stockage de ces ions suggéré dans ce modèle lors des états transitoires est donc infirmé par les résultats obtenus par analyse algorithmique.

Malgré le fait que nos résultats ne confirment pas la suggestion de modèle précédemment proposé, les observations de cette étude semble rester en accord avec les résultats obtenus par l'algorithme de démélange optimisé pour la comparaison d'images hyperspectrales en STEM-EELS. Il semble donc raisonnable d'utiliser ce traitement de données pour analyser de nouveaux échantillons de façon automatique et impartial.

IV.C. Caractérisation STEM EELS *en operando* des ions oxygène dans un échantillon mémoire polycristallin

Lors de mes travaux de thèse nous avons étudié un nouvel échantillon mémoire polycristallin de SrTiO_3 . La suite de ce chapitre IV est consacrée à l'étude de cet autre échantillon mémoire.

IV.C.1. Croissance de cet échantillon « granulaire »

Dans le cadre de cette étude portant sur la commutation des mémoires résistives, et plus particulièrement la recherche sur le rôle des ions d'oxygène lors du changement de résistance, une mémoire plus spécifique et dédiée de SrTiO_3 a été fabriquée. Cette mémoire comprend un substrat de SrTiO_3 dopé niobium (en tant qu'électrode inférieure), une couche active de SrTiO_3 enrichie en strontium de 80 nm d'épaisseur, puis une couche de Platine de 10 nm d'épaisseur (en tant qu'électrode supérieure). Cet échantillon mémoire est très semblable au précédent, à l'exception de la couche active qui est délibérément fabriquée avec de nombreux défauts plans, induit par l'enrichissement en strontium.

Cette couche active granulaire de SrTiO_3 a été enrichie d'environ 3% de strontium en appliquant une pression d'oxygène de 0,1 mbar à relativement basse température (environ 700°C) lors de sa croissance [142]. Cette méthode de croissance a permis de favoriser l'apparition de contraintes et de défauts cristallins dans la couche active. Nous pouvons voir sur les Figure IV.9 et Figure IV.10 que les défauts planaires dans la couche active de SrTiO_3 enrichie en strontium sont visibles quelques nanomètres au-dessus du substrat. La présence de points faibles, comme les joints de grains, ont tendance à induire une commutation filamentaire [38,44,132]. Cet échantillon a été spécialement développé pour analyser et comprendre comment les défauts peuvent induire un mécanisme de commutation filamentaire, et comment réagissent les ions d'oxygène situés localement dans et autour de ces défauts.

IV.C.2. Préparation d'échantillon

Lors de l'expérience présentée ici nous avons utilisé le porte-objet TEM *en operando* Protochips Aduro 500 présenté dans la section III.A.2 de ce manuscrit.

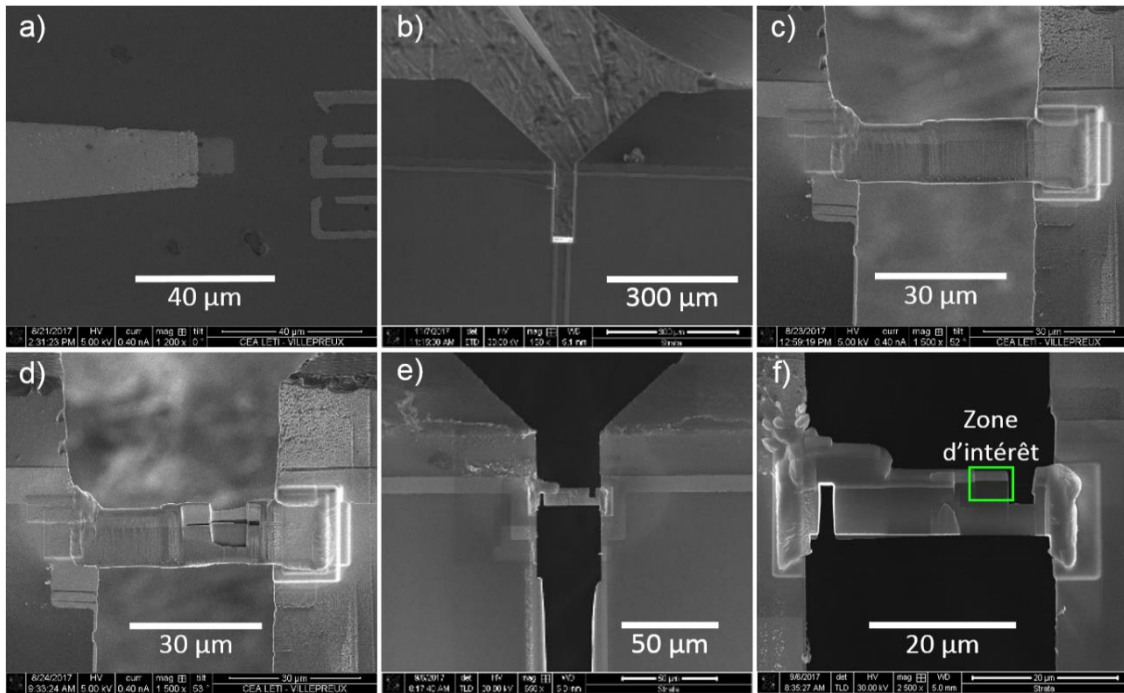


Figure IV.8 : Préparation FIB d'un échantillon de SrTiO₃, dédiée à l'observation TEM en operando lors de commutation électrique via un porte-objet à puce de marque Protochips a) L'échantillon mémoire est extrait d'un b) la lame extraite est manipulée par un micromanipulateur Omniprobe dans le FIB c) pour connecter l'empilement de Pt/SrTiO₃/Nb:SrTiO₃ aux deux contacts électriques de la puce Protochips Aduro 500 holder. c) image FIB-SEM (MEB) du dispositif mémoire connecté à la puce par un dépôt FIB de tungstène pulvérisé d) amincissement de la région d'intérêt de la lame e) coupe d'isolation effectuée au FIB f) lame TEM de l'échantillon mémoire terminée et prête pour l'expérience en operando

Une fine lamelle a été préparée pour cette expérience de commutation électrique *en operando*, par sonde ionique focalisée (FIB) du modèle Strata 400S de la marque FEI et équipée d'un double faisceau électrons/ions Ga⁺. La préparation novatrice de ce type d'échantillon est détaillée en section III.A.1.d.ii de ce manuscrit. Dans un second temps, l'échantillon a été manipulé via un micromanipulateur (de la marque Omniprobe) dans le FIB Figure IV.8(b), et ensuite placé en face des pastilles d'or servant de contacts électrique sur la puce dédiée à l'observation TEM *en operando* Figure IV.8(b). La Figure IV.8(c) montre comment l'échantillon a été préparé spécifiquement pour cette expérience *en operando*.

IV.C.3. Caractérisations structures et électriques

Le protocole développé a permis de réunir des conditions expérimentales suffisamment stables pour pouvoir effectuer *en operando* dans le TEM plus de 30 cycles électriques de la lame mémoire préparée au FIB. Le graphique de la Figure IV.9(b) présente le courant mesuré en fonction de la tension appliquée lors d'une commutation électrique

en operando. L'hystérésis visible sur cette courbe de commutation implique un changement de résistance de l'ordre de 10^3 entre l'état de basse résistance et celui de haute résistance, représentative de l'état de l'art sur ce type de mémoire enterrée, et correspondant à la variation attendue par les standards industriels (c.f. IEEE).

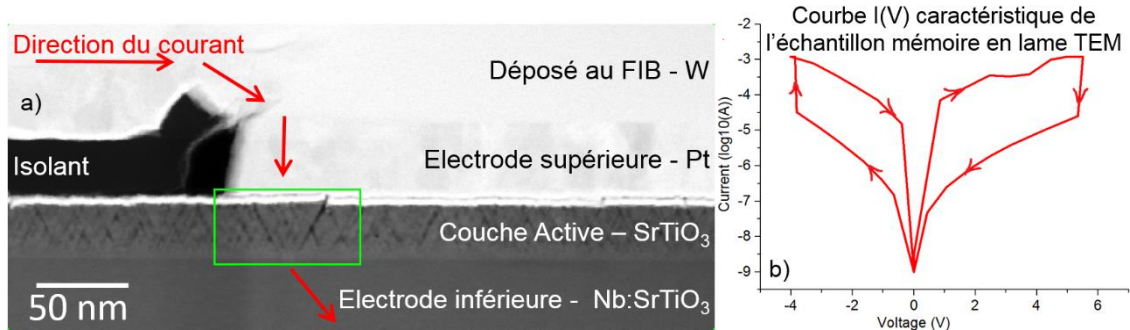


Figure IV.9 : a) image STEM HAADF haute résolution de la région d'intérêt de l'échantillon b) Courbe de commutation courant en fonction de la tension appliquée lors de la 29^{ème} commutation. La direction de l'hystérésis mémoire suggère une commutation de type « filamenteuse »

Pour initialiser l'échantillon mémoire de manière « douce », nous avons commencé par appliquer une trentaine de cycles électriques en polarisation positive à haute vitesse (de 0 V à 5 V puis 0 V, cycle effectué en 1 μ s). Pendant ces commutations l'échantillon a présenté une réponse électrique de type « commutation volumique » (à opposer aux « commutations filamenteuse ») caractérisé par une hystérésis électrique dans le sens d'un huit [156]. Ces cycles rapides ont pour objectif de limiter au maximum l'échauffement de la lame TEM et ainsi de limiter les artefacts thermiques.

Après ce processus d'initialisation, une tension continue à 5 V est appliquée pendant 60 s. Cette tension appliquée sur une longue durée induit des changements dans l'échantillon, notamment des changements de structure par effet thermique, ces changements se manifestent, entre autres, par un nouveau sens de l'hystérésis mémoire, maintenant dans le sens inverse d'un huit. Cette nouvelle direction de commutation est de type filamenteuse et confirme que la mémoire a bien été initialisée. Nous allons, ici, porter une attention toute particulière à ce mécanisme supposé « filamenteuse ».

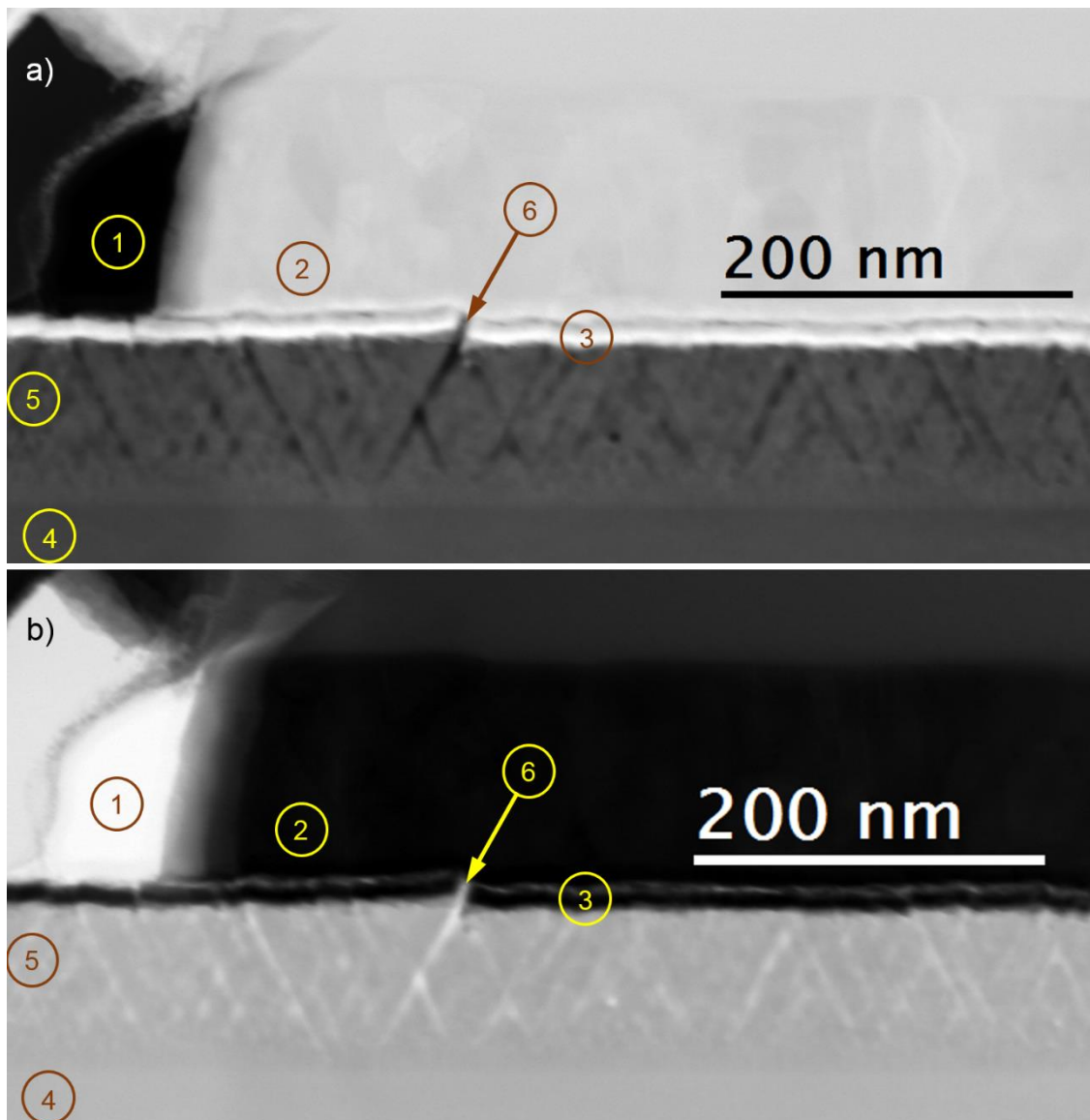


Figure IV.10 : Image TEM haute résolution a) HAADF b) BF de la région d'intérêt, centrée sur la couche active. Les différentes areas at interfaces. 1 : vide / 2 : dépôt de tungstène métallique / 3 : électrode supérieure de platine / 4 : Substrat cristallin de Nb:SrTiO₃ / 5 : couche mémoire active de SrTiO₃ / 6 : défaut plan entre deux phases différentes

La Figure IV.10 montre deux images STEM de la région d'intérêt, avec les différentes zones distinctes particulières. L'image présentée en Figure IV.10(a) est une image STEM HAADF, et l'image en Figure IV.10 est une image STEM BF. La zone 5 est la couche granulaire active de l'empilement mémoire. La faille labellisée 6 en Figure IV.10 est typique des défauts plan présents au sein de la couche active.

Dans cette étude *en operando* nous avons travaillé sur le microscope FEI TITAN Themis à 200 kV d'accélération, ce microscope est équipé d'un correcteur de sonde, et d'un « Gatan Image Filter » avec une camera CCD de 2048 pixels par 256 pixels et permet d'acquérir deux spectres EELS simultanément grâce au dual EELS. Ce GIF

est piloté via le logiciel « Gatan Microscope Suite 3 » (GMS 3). Entre les cycles électriques appliqués à l'échantillon mémoire, nous avons effectué des acquisitions d'images hyperspectrales EELS, en utilisant des paramètres d'acquisitions constant tout au long de l'expérience, avec un semi-angle de convergence de 18 mrad et un semi-angle de collection de 54 mrad. Lors de cette expérience nous avons utilisé une dispersion d'énergie de 0.1 eV pour avoir la meilleure résolution énergétique possible sur le seuil K de l'oxygène, et un décalage énergétique du tube de 380 eV pour le mode dual EELS. De cette manière, le pic de pertes nulles et le spectre contenant le seuil K de l'oxygène ont été acquis simultanément. L'acquisition du pic de pertes nulles est très important pour aligner les spectres et les seuils élémentaires, de manière très précise. Nous avons utilisé un courant de sonde de 300 pA tout au long de l'expérience pour avoir un maximum de coups en intensité spectrale, de façon à maximiser le rapport signal sur bruit, sans pour autant endommager l'échantillon. De la même façon, la taille de pixel des images hyperspectrales a été fixée à 2.5 nm de façon à optimiser la résolution sans endommager l'échantillon.

IV.C.4. Traitement conventionnel des images hyperspectrales EELS

Même en mettant en place une expérience EELS à l'état de l'art, il peut être extrêmement difficile de voir une différence dans la distribution des différents ions entre les deux états directement via les spectres acquis.

La Figure IV.11 représente les spectres de perte d'énergie acquis dans différentes zones de l'échantillon, et ceci pour les deux états électriques qui nous intéressent ici, à savoir l'état vierge et l'état commuté LRS.

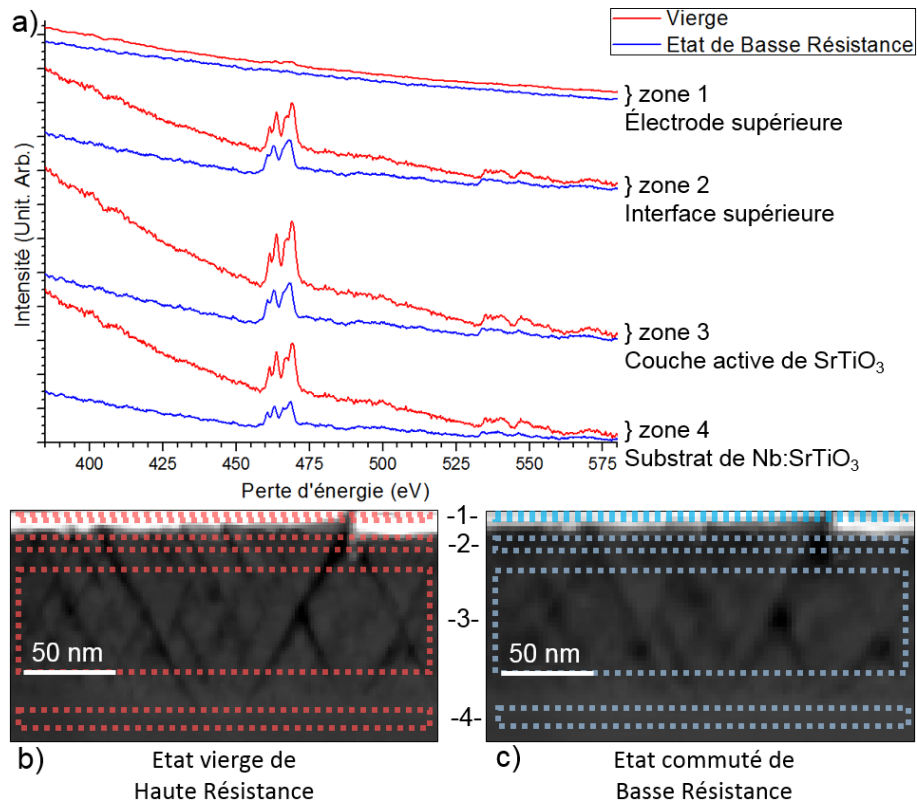


Figure IV.11 : Spectres bruts de perte d'énergie électronique et cartographies élémentaires quantitatives conventionnelles. a) affiche les spectres de perte d'énergie de chaque zone de l'échantillon dans l'état vierge et l'état commuté de l'empilement mémoire. b) image STEM HAADF de l'échantillon dans l'état vierge, et c) HAADF de l'état commuté (28^{ème} fois).

Tout d'abord nous avons analysé les images hyperspectrales de façon conventionnelle. Pour faire ceci, nous avons utilisé le logiciel GMS3 afin de déduire la composition chimique de la couche active avant, puis après la commutation électrique.

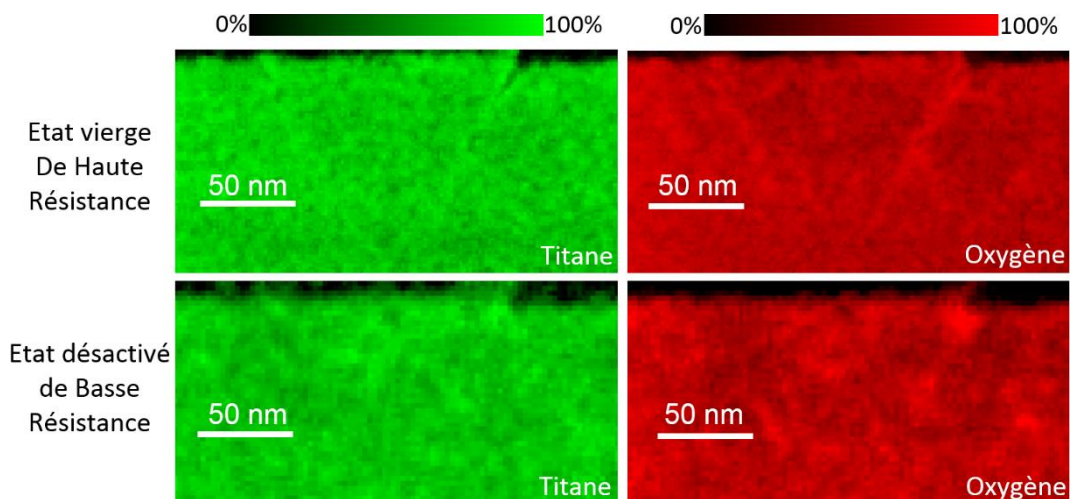


Figure IV.12 : Traitement conventionnel d'images hyperspectrales EELS

Cette méthode conventionnelle est présentée en détails en section II.B.1 de ce manuscrit et elle quantifie les éléments chimiques d'après une intégration d'aire sous le seuil. Comme montré en Figure IV.12 la différence entre l'état vierge et l'état de basse résistance était bien trop faible pour en arriver à une conclusion quant aux éventuelles variations de distribution des ions d'oxygène. Ce résultat confirme la nécessité d'utiliser un algorithme optimisé pour l'analyse de la structure fine des seuils.

IV.C.5. Traitements par algorithme de démixage hyperspectral

Nous nous sommes ensuite intéressés à la structure fine de l'oxygène, pour comprendre au mieux les changements de distributions des ions d'oxygène ainsi que les changements d'environnement autour de ces ions dus à la commutation électrique de la mémoire. En effet, la forme du seuil L du Titane est dépendante de la contrainte locale. Or du fait de la croissance à relativement basse température, la couche active est sujette à d'importants gradients de contraintes locales. Il n'est donc pas judicieux d'étudier le seuil du Titane dans ce cas précis.

Pour détecter les faibles variations de la structure fine des ions oxygène, nous avons analysé la forme du seuil K de l'oxygène en utilisant l'algorithme de démixage hyperspectral optimisé basé sur la VCA.

IV.D. Résultats

IV.D.1. Vérification avec la littérature

De façon à comparer facilement les formes des structures fines des seuils d'oxygène que l'on obtient par cette expérience de commutation *en operando* avec la littérature [50,157], nous démixons d'abord en 3 composantes spectrales les datacubes, en utilisant le traitement de données basé sur l'algorithme VCA. En effet, il apparaît raisonnable de démixer les datacubes en 3 différentes formes du seuil K de l'oxygène [158], décrivant les différents environnements proches des ions d'oxygène au sein de l'image hyperspectrale décrivant l'état vierge comme l'état commuté. Pour cela, la Figure IV.13 présente un démixage spectral en 3 composantes de l'échantillon en état commuté (LRS) en *operando* dans le TEM.

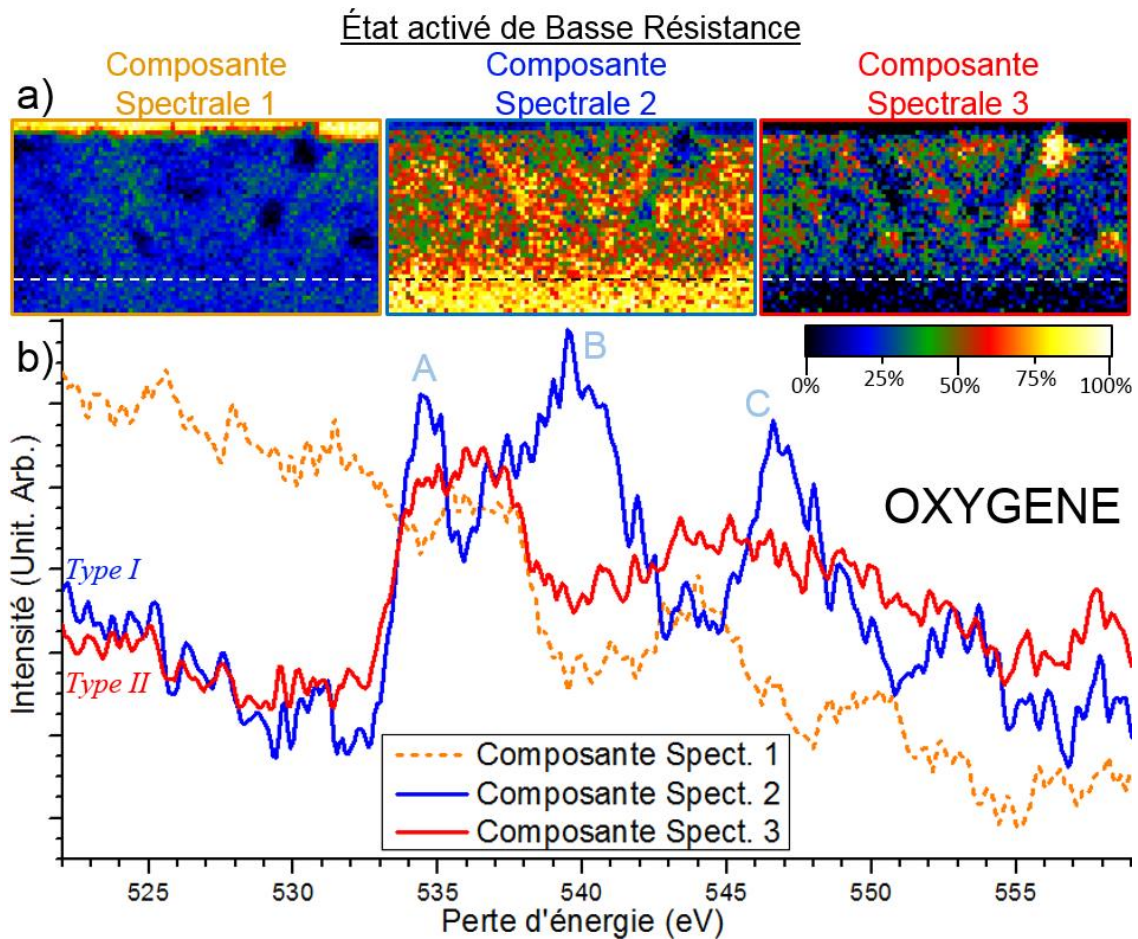


Figure IV.13 : Démélange de l'état commuté (la 28^{ème} fois) en utilisant la VCA à 3 composantes spectrales sur le seuil K de l'oxygène seulement. (a) représente l'abondance de chacune des signatures spectrales en pourcentage (b) représente les signatures spectrales extraites par l'algorithme. Ici sont décrit les deux différents types de structure fines de l'oxygène : le Type I qui correspond à la structure fine de l'oxygène dans un cristal pérovskite de SrTiO₃ et le Type II qui correspond à la ELNES de l'oxygène au sein de TiO_x.

Dans le reste de cette étude nous allons définir deux types de structure fine de l'oxygène : *Type I*, qui correspond à la structure fine « standard » composée de 3 pics de l'oxygène dans une matrice pérovskite de SrTiO₃. En effet, cette structure fine de *Type I* est celle présente notamment dans le substrat de SrTiO₃ pérovskite dont la signature spectrale de l'oxygène est présentée en Figure IV.13(b) sous l'appellation de « Composante Spectrale 2 » ; et un second type que l'on notera *Type II* et que l'on définit comme étant un seuil de l'oxygène plus « plat » [149]. En Figure IV.13, la composante spectrale 2 est de *Type I* et son abondance est affichée en Figure IV.13(a). Comme noté en Figure IV.13, nous pouvons distinguer les 3 pics du seuil K de l'oxygène, ici respectivement noté A, B et C. Ces 3 pics sont dus à la structure électronique du matériau [159]. Le pic noté A est relatif à l'hybridation entre l'état 2p de l'oxygène avec l'état 3d du titane, le pic B est lié à la l'hybridation de l'orbitale 2p de l'oxygène avec la 4d du strontium, et le pic C est causé par l'orbitale 2p de l'oxygène

hybridée avec l'orbitale 4sp du titane [160]. La structure fine de *Type II* paraît globalement moins abrupte, et très différente de celle de *Type I* puisqu'elle ne possède que 2 « pics » moins bien définis en énergie situés à environ 536 eV et 545 eV. Une structure fine plutôt plate et semblable à celle-ci a déjà été observée dans le cas d'ions d'oxygène dans une dislocation de SrTiO₃ riche en titane [149,157,161]. Une autre observation de la structure fine de l'oxygène dans une matrice de TiO_{2-δ} semble également comparable à cette structure fine de *Type II* présentée en Figure IV.13 [162,163].

Les résultats de ce démélange à 3 composantes, affichés en Figure IV.13, permettent de comparer aisément avec la littérature, et confirment ainsi les mesures obtenues dans le cadre d'autres études sur des échantillons commutés en *ex-situ* [50,157]. En effet, comme montré Figure IV.13, l'état commuté de basse résistance (noté LRS) contient 2 environnements très distincts autour des ions d'oxygène étant comparables aux signatures observées dans la littérature, visible en Figure IV.14.

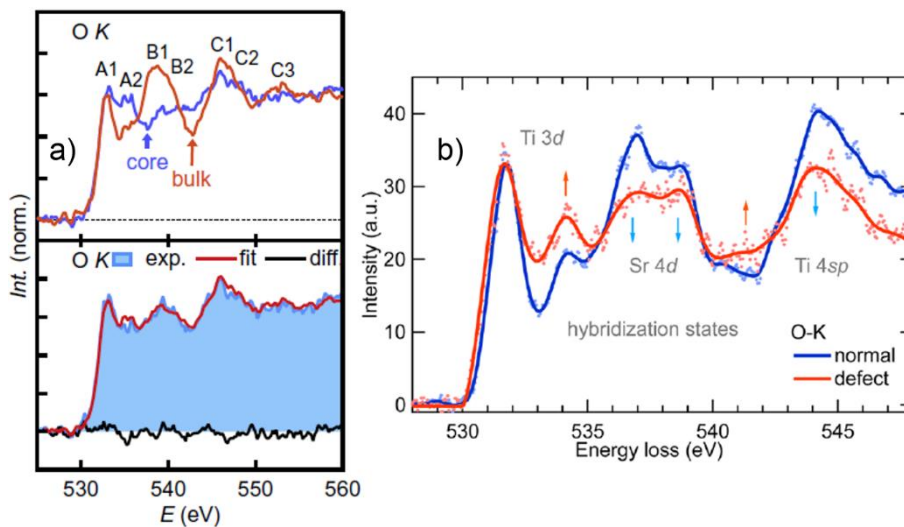


Figure IV.14 : Graphiques représentant les structures fines des seuils de perte d'énergie correspondant à l'oxygène, (a) graphiques mettant en opposition les structures fines de l'oxygène obtenues l'une au niveau du SrTiO₃ cristallin (noté « bulk ») et l'autre au niveau d'une dislocation pauvre en oxygène (noté « core ») (b) graphiques mettant en opposition les structures fines de l'oxygène obtenues l'une au niveau du SrTiO₃ cristallin (noté « normal ») et l'autre au niveau d'un « filament » pauvre en oxygène (noté « defect »). Figures extraites des articles : (a)[50] (b)[157]

Les cartographies d'abondance en Figure IV.13 confirment les observations de la littérature affichées en Figure IV.14, en montrant que l'état commuté de la mémoire de SrTiO₃ contient aussi deux différents types de formes de structure fine des seuils de perte d'énergie correspondant aux ions d'oxygène, résultant respectivement de deux

environnement immédiat différent aux ions d'oxygène (ici, noté *Type I* et *Type II*) [50,157]. En effet, la Figure IV.14 représente deux observations de structures fines de l'oxygène, toute deux acquises par EELS dans un empilement mémoire à base de SrTiO₃. La Figure IV.14(a) compare la structure fine du seuil d'oxygène dans la couche de SrTiO₃ pérovskite avec celle dans une dislocation pauvre en oxygène. La signature spectrale de l'oxygène observée dans la dislocation (notée « Core » sur la Figure IV.14(a)) traduit une valence plus faible de Ti^{(4-δ)+} en opposition à la valence de Ti⁴⁺ présente dans le reste de la couche active de SrTiO₃ (notée « bulk » sur la Figure IV.14(a)), d'après les auteurs de l'étude [50]. La Figure IV.14(b) compare l'ELNES de l'oxygène au sein de la couche cristalline de SrTiO₃ avec celle de l'oxygène dans ce qui est présenté comme étant un filament conducteur formé après plusieurs commutations en *ex-situ* [157].

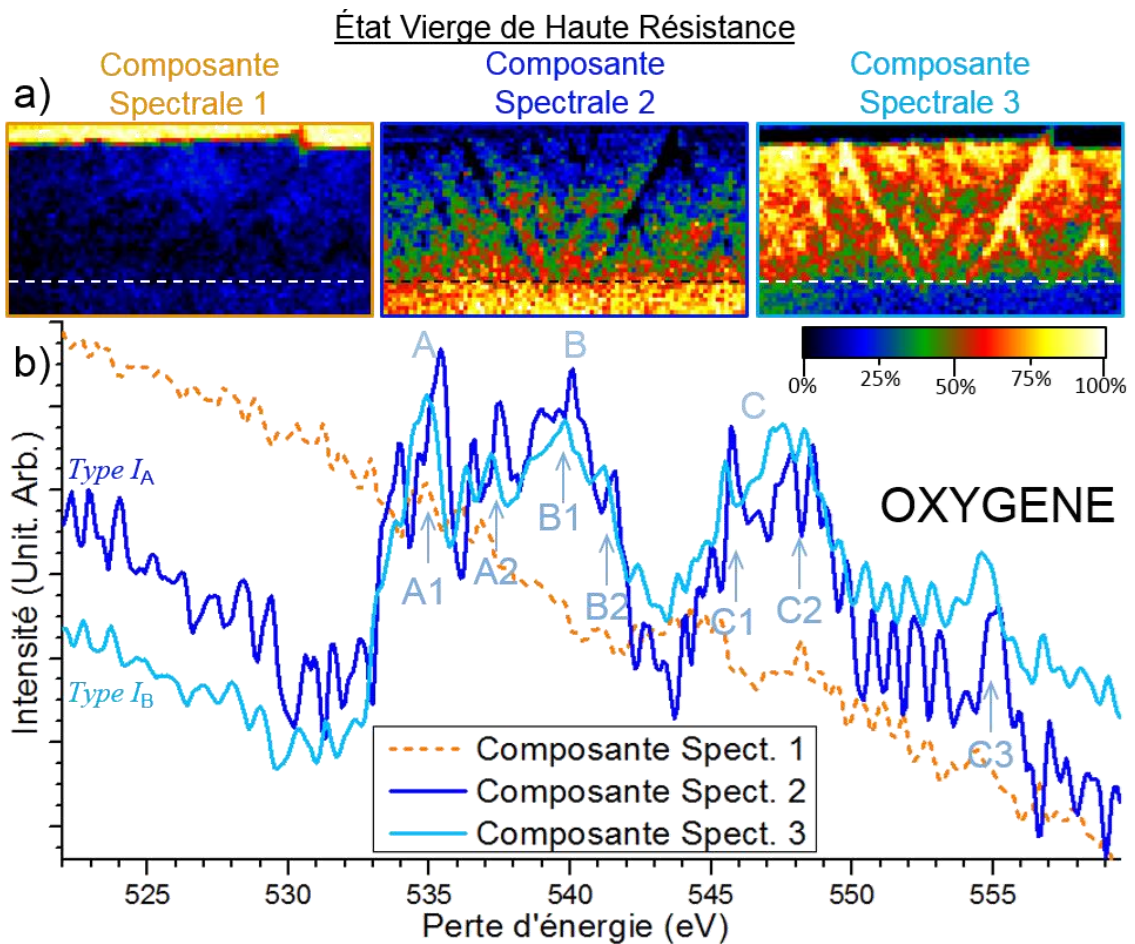


Figure IV.15 : Démélange algorithmique de l'état vierge en utilisant la VCA à 3 composantes spectrales sur le seuil K de l'oxygène seulement. (a) représente l'abondance de chacune des signatures spectrales en pourcentage (b) représente les signatures spectrales extraites par l'algorithme. Ici sont décrit les deux différents types de structure fines de l'oxygène : le Type I_A qui correspond à la structure fine de l'oxygène dans un cristal pérovskite de SrTiO₃ et le Type I_B qui correspond à la ELNES de l'oxygène dans un SrTiO_{3-x} lacunaire en ions d'oxygène.

La Figure IV.15 représente les résultats du traitement de données algorithmique appliqué sur l'état vierge de l'empilement mémoire de SrTiO₃, appliqué avec 3 composantes spectrales. Les résultats présentés en Figure IV.15 montrent que le traitement de données basé sur VCA discrimine de façon nette la zone de SrTiO₃ polycristalline de la zone cristalline dans laquelle les contraintes ne sont pas relaxées. Cette différenciation se traduit par l'extraction de deux composantes décrivant les ions d'oxygènes dans une matrice de SrTiO₃. Le *Type I_A* et le *Type I_B* (respectivement noté « Composante Spectrale 2 » et « Composante Spectrale 3 ») sont différenciables par le pic A1, le pic A2, et le pic C1. Ces 3 pics sont respectivement induits par les liaisons entre l'orbitale de l'oxygène 2p et l'orbitale 3d t_{2g} du titane, et entre les orbitales 3d e_g et 4sp du titane [164]. La détection de ces deux composantes distinctes par l'algorithme est significative et peut être expliquée par un couplage plus fort entre les ions d'oxygène et les ions de strontium [163] dans le cas du *Type I_B* que dans celui du *Type I_A* [152]. Il est à noter qu'ici, dans le traitement de données de l'image hyperspectrale de l'état vierge seul, l'algorithme n'extrait pas de composante spectrale correspondant à du TiO_x, ce qui semble indiquer que si cet état de la mémoire contient du TiO_x, la composante spectrale de l'oxygène qui en résulterait ne fait pas partie des 3 composantes les plus importantes pour décrire cet état.

IV.D.2. Démélange à quatre composantes

La Figure IV.16 présente les résultats de la comparaison des deux états électriques de l'empilement mémoire, précédemment présentés en Figure IV.14 et en Figure IV.15, en utilisant notre traitement de données basé sur la VCA, détaillé en section III.B.3. Ce traitement de données est optimisé pour le démélange de deux images hyperspectrales acquises lors d'une seule et même expérience STEM EELS en *operando*. D'après les résultats obtenus précédemment, il semble pertinent de démélanger l'association des deux datacubes en 4 composantes spectrales, de façon à faire apparaître les 4 signatures différentes qui ont été acquises. En effet, les résultats précédents ont fait apparaître une composante spectrale ne contenant aucune signature d'oxygène, deux composantes spectrales de *Type I*, puis une composante de *Type II*.

Les Figure IV.16(a) et Figure IV.16(b) représentent respectivement les cartographies d'abondances de l'état vierge et de l'état commuté, pour chaque composante spectrale

affichée en Figure IV.16(c). Les cartographies d'abondances présentées en Figure IV.16 révèlent de nettes différences de distribution spectrale entre l'état vierge

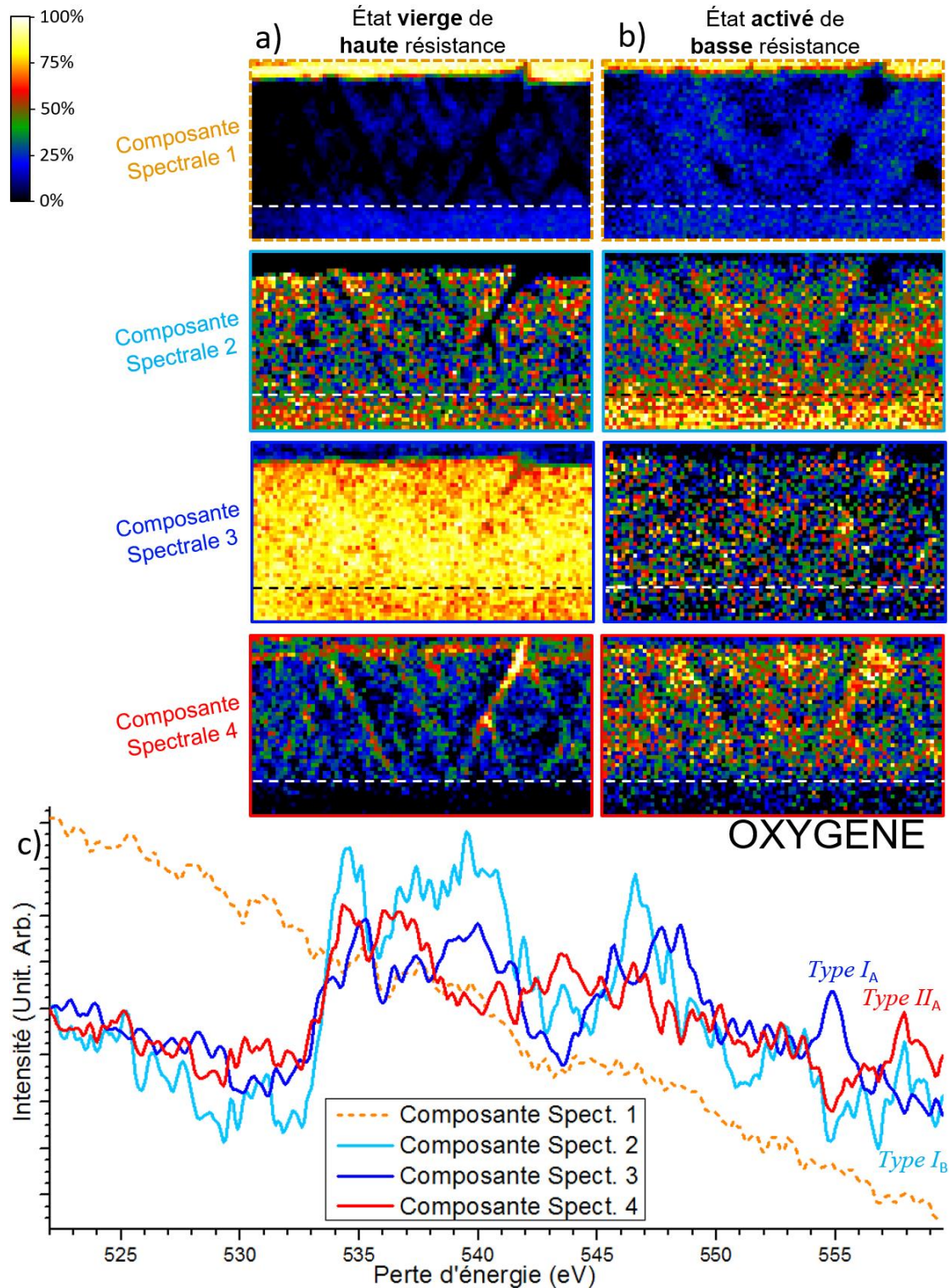


Figure IV.16 : Comparaison des seuils K de l'oxygène présents dans l'état vierge et dans l'état commuté (28^{ème} fois) en effectuant un démélange à 4 composantes spectrales via notre traitement de données optimisé pour l'EELS en operando basé sur l'algorithme VCA. a) et b) représentent respectivement les cartographie d'abondance de l'état vierge HRS et de l'état commuté LRS. Les composantes spectrales extraites par l'algorithme sont affichées en c).

HRS et l'état commuté LRS. Ces différences sont très principalement concentrées sur les composantes spectrales 2 et 4, puisque les cartographies d'abondances correspondantes aux composantes spectrales 1 et 3 apparaissent être très similaires, voire identiques. D'après les résultats affichés en Figure IV.16, il semble que l'état vierge de l'empilement mémoire ne contienne la « composante spectrale 4 » qu'au niveau des joints de grains. Or nous avons vu en Figure IV.13 que cette composante spectrale de *Type II_A* décrit des ions d'oxygène liés à des atomes de titane. La deuxième différence notable se trouve sur la composante spectrale 3, en effet, cette composante de *Type I_B* apparaît bien plus abondante dans l'état vierge, que dans l'état commuté de basse résistance. Enfin, d'après les cartographies en Figure IV.16(a) il semblerait que la composante spectrale 2 est plus abondante dans l'état commuté de basse résistance.

L'expansion de la composante spectrale 4 au-delà des joints de grains, après de nombreuses commutations de l'empilement mémoire, pourrait traduire une diffusion de l'environnement d'oxyde de titane dans la couche active. Cette transformation semble se faire au profit de l'environnement cristallin original de SrTiO₃ pérovskite, d'après la baisse d'abondance de la composante spectrale 3 de *Type I_A* après commutations. Les démélages seul de chacune de ces deux images hyperspectrales sont visibles en Figure Annexe D.4 et Figure Annexe D.5 et révèlent des cartographies d'abondances similaires en correspondance à des signatures spectrales dont l'interprétation est identique.

IV.D.3. Vérification avec cinq composantes

Nous allons maintenant vérifier qu'il n'existe pas une 5^{ème} composante significative dans ces deux images hyperspectrales. D'après les considérations du matériau mémoire, et des phases chimiques qui le composent, nous avons choisi de démélanger ces datacubes en 5 composantes spectrales, car les observations chimiques acquises précédemment, montrent que les ions d'oxygène ont 4 types d'environnements immédiats, l'électrode supérieure, la couche active granulaire de SrTiO₃, la couche cristalline inférieure de SrTiO₃, et les joints de grains. Ces 4 différentes phases sont clairement visibles sur les images HAADF, et les cartographies d'abondance, respectivement en Figure IV.10 et en Figure IV.16. La 5^{ème} composante a pour objectif de donner un degré de liberté supplémentaire à l'algorithme. En effet, l'utilisation de

5 composantes permet de détecter une composante que l'on aurait pu manquer. De plus, ce nombre optimal de 5 composantes a été confirmé par l'utilisation de l'algorithme avec 6 composantes, qui a fait apparaître une composante ne comportant que du bruit et aucune signature spectrale significative. De ce fait, le maximum de signatures spectrales interprétables est obtenu en utilisant 5 composantes.

La Figure IV.17 présente les résultats de la comparaison des états électriques vierge et commuté par notre traitement de données en utilisant 5 composantes spectrales. Pour plus de clarté, les 5 composantes spectrales extraites par l'algorithme sont présentées sur 2 graphiques distincts.

Le premier résultat notable ici, est que d'après les Figure IV.17(a) et Figure IV.17(b) l'abondance de chacune des composantes spectrales est visiblement différente entre l'état vierge HRS et l'état commuté LRS. Cette Figure IV.17 met en évidence l'interdépendance des signatures spectrales extraites par l'algorithme VCA, puisque l'apparition d'une 5^{ème} composante a modifiée à la fois, la forme des structures fines que nous avons déjà identifiées, affichée en Figure IV.16, mais également impacter la distribution en abondance de ces précédentes composantes spectrale. Ainsi, la couche active polycristalline de SrTiO₃ précédemment décrite très majoritairement par une seule composante de *Type I_B* en Figure IV.16(a) est désormais décrite par l'association des composantes spectrales 2,3 et 4 en Figure IV.17(a).

Sur les signatures affichées en Figure IV.17(c) et Figure IV.17(d), il apparait que les seuils de pertes d'énergie sont bien plus bruités lors de l'ajout de cette 5^{ème} composante. Il apparait également que l'aspect des composantes de *Type I_A* et *Type I_B* sont modifiées, par rapport à celles extraites en Figure IV.16 sur les mêmes images hyperspectrales, ce qui témoigne de l'interdépendance de chacune des composantes extraites par l'algorithme VCA.

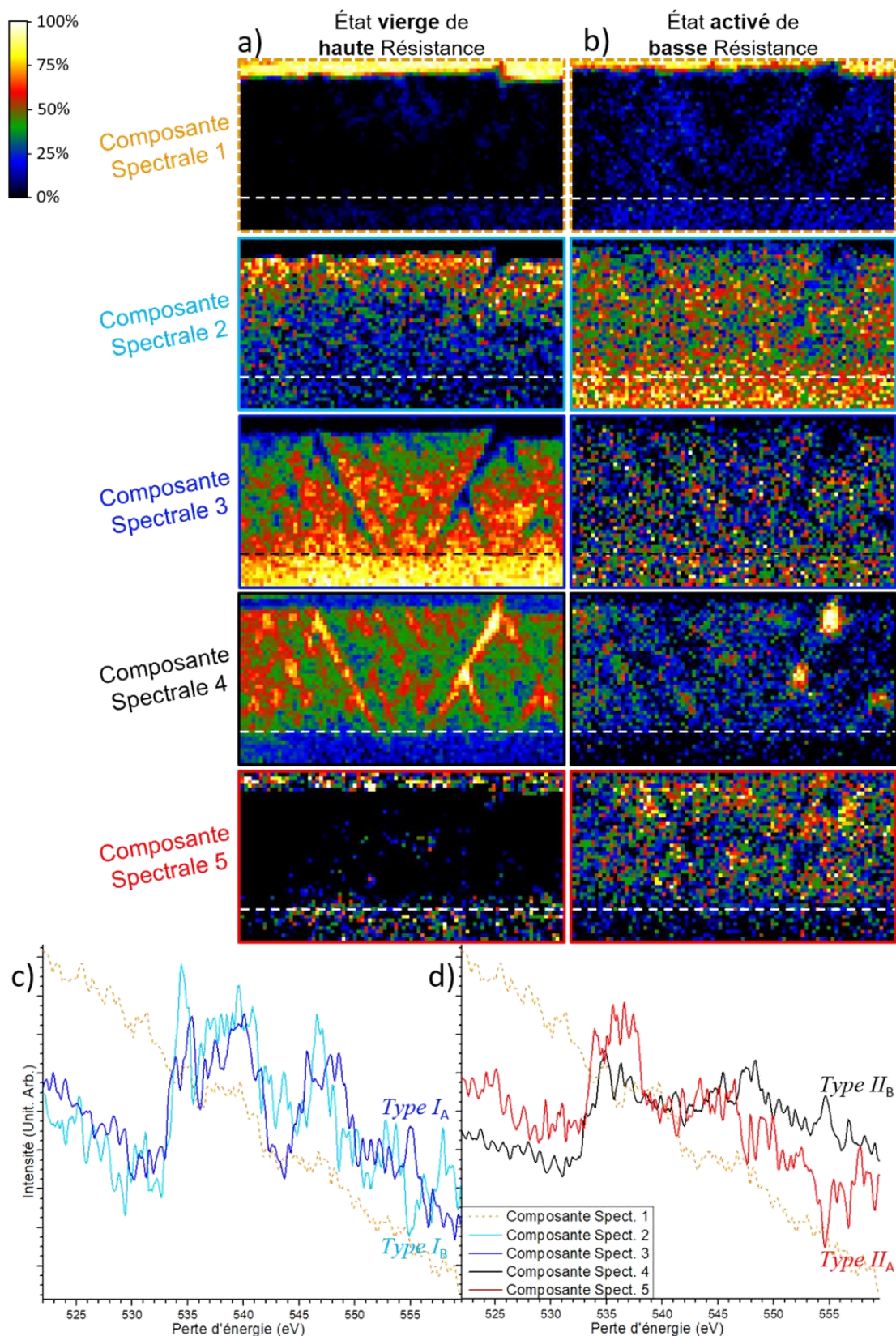


Figure IV.17 : Comparaison des seuils K de l'oxygène présents dans l'état vierge et dans l'état commuté en effectuant un démelange à 5 composantes spectrales via notre traitement de données optimisé pour l'EELS in operando basé sur l'algorithme VCA. (a) et (b) représentent respectivement les cartographie d'abondance de l'état vierge HRS et de l'état commuté LRS. Les composantes spectrales 1, 2 et 3 extraites par l'algorithme sont affichées en (c), tandis que les composantes spectrales 1, 4 et 5 extraites par l'algorithme sont affichées en (d)

On note également que les deux différents types de structure fines (respectivement *Type I* et *Type II*) restent bien présents et identifiables après l'ajout d'une composante à l'algorithme de démélange, comme le montrent les courbes en Figure IV.17(c) et Figure IV.17(d). Sur cette Figure IV.17(d) la composante spectrale 4 s'apparente à une seconde signature de *Type II* puisqu'elle ne comporte pas les 3 pics typiques de l'oxygène dans l'environnement de SrTiO₃ mais s'apparente plutôt à une signature spectrale de TiO_x. On attribue donc le *Type II_B* à cette nouvelle composante spectrale 4, qui semble décrire très majoritairement l'environnement des ions d'oxygènes présents dans les joints de grains à l'état vierge HRS. Il semblerait que cette structure fine de *Type II_B* traduise un environnement dont la chimie est proche de celle du TiO_(2+x). De plus, pour éviter, toute confusion, la signature spectrale précédemment identifiée et correspondante, selon la littérature, à un environnement de TiO_x, est désormais labellisée *Type II_A* (à la place de « *Type II* ») [150,162–166].

Aussi, ces résultats semblent montrer que les environnements directs des ions d'oxygène partagent certaines similitudes entre les défauts planaires présents ici et les zones commutées de l'empilement mémoire de SrTiO₃. Cette similarité pourrait être due à la présence de lacune d'oxygène et de strontium, dans les deux cas, à savoir les joints de grains et les filaments de faible résistance, comme déjà suggéré dans la littérature [15,160,167].

Il est également important de noter que, de la même façon qu'en Figure IV.16, les cartographies d'abondances de l'état commuté visibles en Figure IV.17(b) semblent indiquer un changement de chimie plutôt homogène, dans l'empilement mémoire après commutations. En effet, les gradients d'abondances présents dans les cartographies des composantes spectrales 2,3 et 4 de l'état vierge HRS s'estompent très nettement après commutations, faisant ainsi apparaître des cartographies chacune plus homogènes. De plus, il semblerait que la cartographie d'abondance de l'état commuté LRS correspondante à la composante 5, visible en Figure IV.17(b), laisse apparaître les joints de grains de la couche active de SrTiO₃. Ce résultat implique une formation de TiO_x un peu plus importante dans ces défauts planaires, que dans les grains cristallins eux-mêmes, corroborant ainsi le résultat présenté en Figure IV.16. Ce démélange en 5 composantes ne semble finalement pas apporter d'information majeure par rapport à celui en 4 composantes.

IV.D.4. Proposition d'un modèle

Grâce à ces nouvelles informations concernant les changements de la distribution en oxygène résolue spatialement, et concernant les liaisons des ions d'oxygène avec leurs premiers voisins, nous sommes en mesure de suggérer le modèle suivant :

Le dispositif mémoire de SrTiO_3 enrichie en strontium, est cru avec des contraintes mécaniques intrinsèques dans la couche active et après quelques nanomètres cette couche relaxe une partie de ces contraintes via les joints de grains. Aussi, nous voyons que les joints de grains dans l'état vierge ont la même signature spectrale que les défauts (dislocations dans SrTiO_3) ce qui a déjà été observé par Hongchu Du, mais aussi il semble riche en Ti-O, ce qui a aussi été observé [150]. D'après la Figure IV.17(a) et Figure IV.17(b), nous pouvons voir qu'une phase de TiO_x semble apparaître (préférentiellement au contact de l'électrode supérieure et autour des joints de grains), au profit de la phase de $\text{TiO}_{(2-x)}$. Cet effet pourrait être causé par une très forte densité de courant à travers les chemins de conduction étroits que sont les joints de grains. Le TiO est habituellement conducteur [168–170], ce qui peut expliquer que le courant électrique passe principalement par ces chemins et crée un mouvement de lacunes d'oxygènes important par ces défauts 2D. Puis, si le mouvement de ces ions d'oxygènes (et lacunes) ne dissipe pas assez d'énergie, la densité de courant électronique peut alors se coupler avec les phonons, et induire ainsi une diffusion thermique. Mais aussi, de l'électromigration qui n'est pas induite par les mouvements triviaux dans le matériau (c'est-à-dire pas dans une direction préférentielle). Le champ électromagnétique et la haute densité de courant à travers ces défauts fins peuvent accumuler les ions d'oxygènes jusqu'à l'électrode supérieure, créant ainsi une « couche mince de stockage » entre cette électrode la couche active de SrTiO_3 granulaire. Cet effet est visible sur la Figure IV.17(b) au travers de la cartographie d'abondance de la structure fine de *Type II_A*, puisque le traitement de données détecte des ions d'oxygène au sein de l'électrode supérieure de titane. Ces ions d'oxygène localisés dans cette couche pourraient être stockés sans interagir avec l'électrode supérieure, comme ça a déjà été observé [171,172] en particulier avec les électrodes métalliques actives.

IV.D.5. Perspective d'étude via l'algorithme de démelange développé

Cette nouvelle méthode de traitement de données donne accès à des analyses plus fines que conventionnellement. Il devient, par exemple, possible d'étudier des variations beaucoup plus faibles de distribution d'ions oxygène entre deux états électriques différents et successifs de l'empilement mémoire.

La Figure IV.18 présente la comparaison des états électrique consécutifs, activé LRS et désactivé HRS. L'état électrique de basse résistance étudié et affiché en Figure IV.18, est celui étudié précédemment en section IV.D.1 et IV.D.2. Pour cette nouvelle comparaison, nous avons effectué un démelange 4 composantes spectrales avec notre traitement de données optimisé pour l'EELS en operando basé sur la VCA. Les Figure IV.18(a) et Figure IV.18(b) représentent respectivement les cartographies d'abondances de l'état commuté LRS et de l'état commuté HRS, pour chaque composantes spectrales affichées en Figure IV.18(c). Pour d'avantage de clarté nous nommons ici ces deux états, respectivement, « activé LRS » et « désactivé HRS ».

D'après la Figure IV.18(a) et Figure IV.18(b), les cartographies d'abondances révèlent de nettes différences de distribution spectrale entre l'état activé LRS et l'état désactivé HRS. La figure présente des signatures spectrales de l'oxygène que nous avons déjà identifiées précédemment. La composante spectrale en pointillé orange en Figure IV.18(c) représente la composante spectrale sans signature d'oxygène. La composante spectrale 4 est une signature de *Type II_A* et représente le spectre d'une perte d'énergie d'ions oxygène liés à des éléments de titane. Comme nous l'avons vu précédemment, cette composante spectrale 4 semble signer la présence d'une phase de TiO_x dans la couche active de l'empilement mémoire. La présence de cette phase d'oxyde de titane semble davantage abondante au cours des commutations électriques de l'échantillon mémoire.

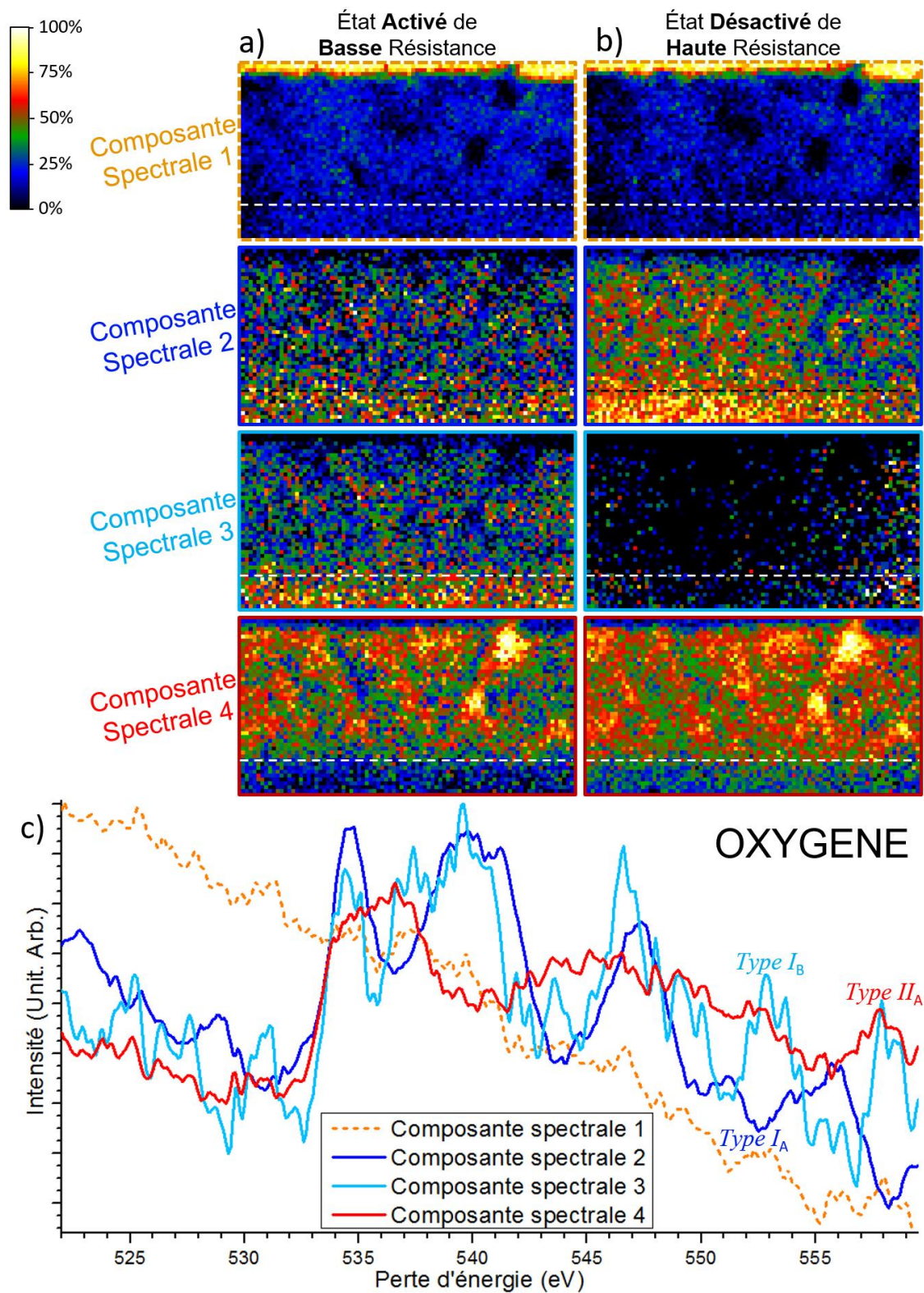


Figure IV.18 : Comparaison des seuils K de l'oxygène présents dans l'état activé LRS et dans l'état désactivé HRS (29^{ème} fois) en effectuant un démélange à 4 composantes spectrales via notre traitement de données optimisé pour l'EELS en operando basé sur l'algorithme VCA. a) et b) représentent respectivement les cartographie d'abondance de l'état activé LRS et de l'état désactivé HRS. Les composantes spectrales extraites par l'algorithme sont affichées en c).

En effet, de la même façon qu'en Figure IV.17, les environnements associés à une chimie de TiO_x semblent se concentrer davantage dans et autour des joints de grains.

Il semblerait également que dans l'état désactivé HRS la signature de *Type I_A* soit davantage présente que celle de *Type I_B*, ce qui ne semble pas être le cas dans l'état activé LRS. Ce changement pourrait tout à fait jouer un rôle prépondérant dans le mécanisme de commutation de l'empilement mémoire.

Cette dernière comparaison, démontre qu'il est possible de distinguer clairement deux états électriques consécutifs (ici « activé LRS » et « désactivé HRS ») de l'empilement mémoire, même après une trentaine de commutations, en utilisant notre traitement de données optimisé pour l'EELS en *operando*. Ce type de traitement de données semble donc parfaitement adapté à ce genre d'observation chimique par STEM EELS en *operando*.

IV.E. Conclusion

Dans ce chapitre IV nous avons d'abord mis à l'épreuve notre nouvelle méthode algorithmiques de comparaison d'images hyperspectrales en l'appliquant sur des données précédemment acquises sur un empilement mémoire cristallin à base de SrTiO₃ et ayant déjà fait l'objet d'analyse [1]. La première comparaison a été faite en section IV.B.3 sur la structure fine de seuil de perte d'énergie du titane, ce même seuil qui avait été comparé manuellement lors de cette précédente étude [1]. Cette première utilisation de la méthode de démélange a donné des résultats similaires et concordant avec ceux de la littérature. Ensuite une seconde comparaison a été faite sur ces mêmes images hyperspectrales, mais cette fois-ci sur le seuil de perte d'énergie de l'oxygène. Les résultats de cette deuxième utilisation du traitement de données ont également corroboré ceux concernant la variation de distribution d'oxygène au sein de la couche active acquis lors de cette précédente étude. Cependant, cette deuxième application du démélange hyperspectral effectuée sur une partie de l'électrode supérieure de platine, tend à montrer que celle-ci ne contient pas d'atomes oxygène, en état de basse résistance, comme en état de haute résistance. Ce résultat, remet en partie en cause le modèle suggéré dans cette précédente étude [1], puisqu'il semblerait que dans ce cas, les ions d'oxygène soient plutôt stockés dans le substrat cristallin de SrTiO₃:Nb. Les résultats que rend ce traitement de données hyperspectral novateur (basé sur les algorithmes VCA et SUnSAL développés par Nascimento J.M.P. et Bioucas-Dias J.M.) semblent démontrer son efficacité pour étudier l'environnement chimique proche d'un élément déterminé, ici, les ions d'oxygène.

Une fois le protocole de traitement algorithmique de données validé, nous avons fait une observation TEM en *operando*, réalisant plus de 30 cycles de commutations électriques sur un même échantillon mémoire de SrTiO₃ contenant des joints de grains. De façon à comparer les variations de distributions des ions d'oxygènes, et leurs liaisons chimiques en fonction de l'état électrique de ce nouveau dispositif mémoire, nous avons cartographié sa couche active par Spectroscopie EEL avec 0,1 eV de résolution énergétique. En démêlant les images hyperspectrales avec 3, 4 puis 5 composantes, l'algorithme VCA s'est montré très intéressant en apportant de précieuses informations sur le comportement des ions d'oxygène au cours des commutations électriques. Par exemple, nous avons pu confirmer que l'environnement atomique autour des ions d'oxygène (via les liaisons électroniques) est la même entre les joints de grains dans l'état vierge et la globalité de la couche active après commutation (état HRS). Nous avons également pu être en mesure de proposer un scénario modèle décrivant comment le matériau change pendant les commutations électriques. Puis, la comparaison algorithmique des cartographies EEL faites après la 29^{ème} et après la 30^{ème} commutation a montré que la méthode de comparaison par VCA peut être utilisée pour analyser des structures fines issues de spectres EEL, a priori plutôt, similaires, en particulier pour différencier et démêler de faibles changements de la structure fine de l'oxygène.

V. Étude d'un empilement mémoire de La₂NiO₄

V.A. Introduction

Ce chapitre présente les observations et caractérisations microscopiques d'un matériau mémoire novateur, et encore peu connu, basé sur une couche active de La₂NiO₄. Cette mémoire a été conçue et fabriquée par Klaasjan Maas au sein du Laboratoire des Matériau et du Génie Physique (LMGP – CNRS), dans le cadre de sa thèse financée par le « Laboratoire d'Excellence des dispositifs miniaturisés novateurs de Minatec » (LabEx MINOS). Ce chapitre reprend certains des travaux de recherche que nous avons menés avec Klaasjan Maas et Mónica Burriel sur cet empilement mémoire de La₂NiO₄. Ces travaux reflètent une collaboration réussie au sein du Laboratoire d'Excellence MINOS puisque mes travaux de thèse sont également soutenus par ce LabEx. Certaines observations que j'ai réalisées au TEM sur cet échantillon et traitements de données appliquées ont fait l'objet de publications dans le manuscrit de thèse de Klaasjan Maas [27], ainsi que dans deux articles [173,174].

L'objectif général de cette étude est de caractériser la structure et la distribution chimique effective de ce dispositif mémoire. Pour cela, nous commencerons présenter ce dispositif mémoire, son élaboration, ainsi que les caractérisations déjà effectuées. Puis nous présenterons l'analyse des images TEM hautes résolutions, ainsi que des cartographies EELS acquises sur l'échantillon vierge. Nous étudierons ensuite un échantillon dont les caractéristiques électriques ne sont pas celles attendues puisque cet échantillon ne permet pas d'obtenir un effet mémoire. L'analyse de cet échantillon défectueux et la comparaison avec l'échantillon fonctionnel permettra de mettre en évidence les éventuelles phases chimiques nécessaires au bon fonctionnement du dispositif mémoire. Puis, ce chapitre présentera des observations TEM EELS *ex-situ* de commutations électriques de cet empilement mémoire. L'objectif étant de mieux comprendre les phénomènes en jeu lors de la commutation électrique, afin d'être capable d'optimiser la conception d'une telle mémoire à base de La₂NiO₄.

V.B. Présentation de l'empilement mémoire à base de La_2NiO_4

V.B.1. Intérêts portés à cette mémoire résistive

Ce dispositif mémoire à base de La_2NiO_4 a été fabriqué dans l'objectif de concevoir une mémoire dite « neuromorphique », c'est-à-dire une mémoire dont le fonctionnement est fortement inspiré de celui des neurones cérébraux. Cette mémoire est conçue pour être volatile, en réagissant aux commutations électriques selon un comportement dynamique comparable à celui des synapses.

Pour répondre à ces attentes, l'empilement mémoire est constitué d'une couche permettant une bonne mobilité des ions d'oxygène au-dessus de la quelle une seconde couche permet le stockage des ions d'oxygène, de façon à créer l'effet mémoire en modulant la résistance de l'empilement, tout en conservant ces ions d'oxygène pour commuter à nouveau la mémoire.

La force de ce type de dispositif réside dans le fait que ces mémoires peuvent évoluer et s'adapter aux changements de manière dynamique en « recâblant leur circuit » pour ainsi dire. Cela en fait de parfaits dispositifs pour les processus d'apprentissages automatiques. Un circuit neuromorphique est également intrinsèquement tolérant aux pannes et au bruit, étant capable de discriminer le signal du bruit en temps réel. Bien que des NVM soient également souhaitées dans ce type d'architectures de calcul, la volatilité de la mémoire est un aspect clef pour mettre en œuvre des processus d'apprentissages. *In fine*, les systèmes neuromorphiques devraient permettre une analyse en temps quasi-réel de grandes quantités de données, avoir un processus d'apprentissage intégré et approcher les efficacités énergétiques du cerveau humain [175].

V.B.2. Croissance et architecture du dispositif mémoire

V.B.2.a. Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication utilisé pour créer cet empilement mémoire est appelé PiMOCVD pour déposition de vapeur chimique métallo-organique par injection pulsée.

Ce procédé de fabrication consiste en l'utilisation d'un ou de plusieurs précurseurs gazeux métallo-organique réagissant avec la surface du solide dans l'objectif de former

une couche atomique plus ou moins dense en fonctions des conditions de dépôt. Ces conditions peuvent par exemple être, la pression, la température, ou bien la chimie et la morphologie du substrat.

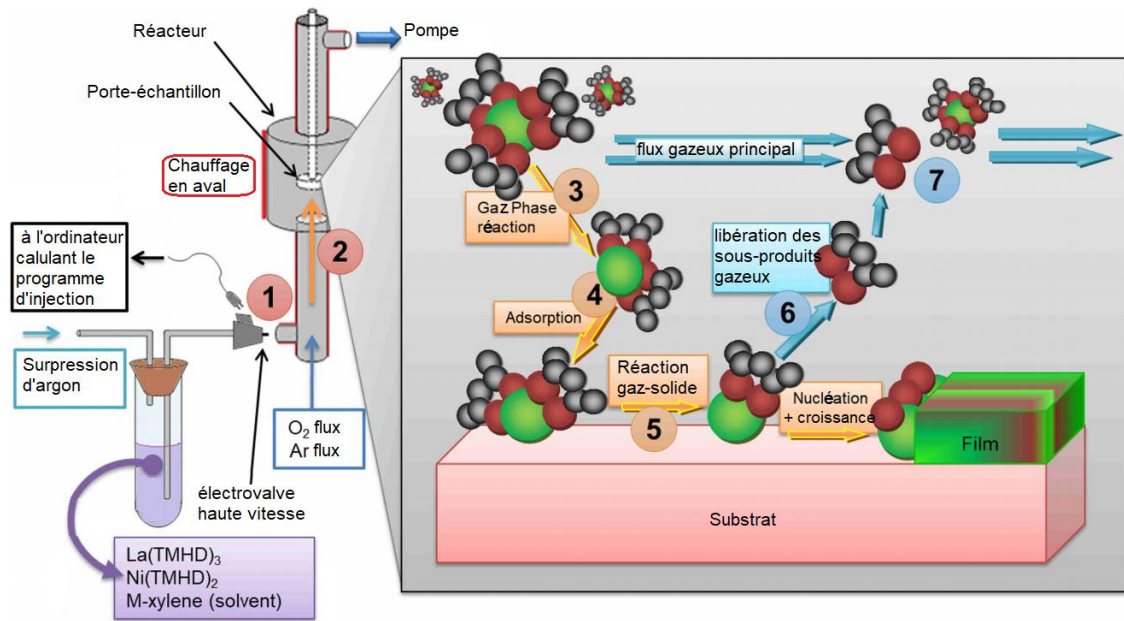


Figure V.1 : Schéma représentant le procédé de fabrication de l'empilement mémoire à base de La_2NiO_4 par dépôt de vapeur chimique métal-organique par injection pulsée. 1) génération du gaz actif par vaporisation 2) chauffage du gaz et transport dans la chambre de réaction 3) activation des molécules de gaz par fracture thermique 4) adsorption des espèces chimiques réactives à déposer sur l'échantillon 5) réaction solide/gaz et début de la nucléation 6) fracture des molécules en sous-produit gazeux 7) évacuation des sous-produits gazeux. Figure tirée de [27]

Cette croissance de l'empilement mémoire est particulière et pour l'appréhender au mieux, la Figure V.1 décrit ce procédé en le divisant en 7 étapes clefs.

La première étape, notée (1) sur la Figure V.1, consiste à générer le gaz actif, contenant les espèces chimiques réactives, vaporisé en fines gouttelettes à l'aide d'un élément piézoélectrique haute fréquence, la vaporisation est également favorisée par les éléments chauffants.

La deuxième étape, notée (2) sur la Figure V.1, est le transport des précurseurs gazeux dans la chambre de réaction. Le contrôle du flux des gaz réactifs permet de maîtriser la vitesse de croissance. Ce flux joue aussi un rôle important sur la stabilité thermodynamique de la couche déposée.

La troisième étape, notée (3) en Figure V.1, correspond à une pré-réaction de la phase gazeuse. En effet, lorsque le gaz entre dans la chambre, la haute température

ambiante génère une réaction préliminaire se traduisant par une dissociation des molécules du gaz précurseur, qui deviennent ainsi « activées » et prêtes à réagir avec la surface de l'échantillon.

Ensuite la quatrième étape représente l'étape centrale de cette fabrication, et, est noté (4) en Figure V.1. Cette étape représente l'adsorption des espèces chimiques réactives à la surface de l'échantillon. Lors de cette réaction, la température, la pression et la nature de la surface, sont des paramètres très importants lors de la croissance.

Ensuite, la cinquième étape consiste en la réaction hétérogène gaz/solide du précurseur catalysé par le substrat chauffé. En effet, une fois que les molécules de gaz réactives sont adsorbées, une réaction chimique intervient à l'interface solide/gaz, et démarre l'étape de nucléation, des petits îlots se forment alors et grossissent, jusqu'à former une couche.

Ensuite les deux dernières étapes consistent en la création des sous-produits et leur évacuation. La sixième étape correspond à la désorption des sous-produits gazeux de la réaction. Ces sous-produits sont des déchets au regard de la croissance de l'empilement mémoire, et doivent être évacués pour ne pas polluer l'échantillon. L'évacuation de ces sous-produits est représentée par la septième étape, notée (7). De façon à évacuer les éléments chimiques et molécules résiduelles des réactions précédentes une température élevée du substrat et une faible pression partielle favorise la désorption ces éléments polluants.

V.B.2.b. Architecture de l'empilement mémoire

Dans le cadre de leurs travaux de recherche, Klaasjan Maas et Mónica Burriel ont fabriqués plusieurs architectures utilisant ce type de mémoire à base de La_2NiO_4 .

L'empilement mémoire que j'ai étudié dans le cadre de mes travaux de thèse possède une architecture particulière, puisque les deux électrodes de la mémoire sont disposées au-dessus de la couche active.

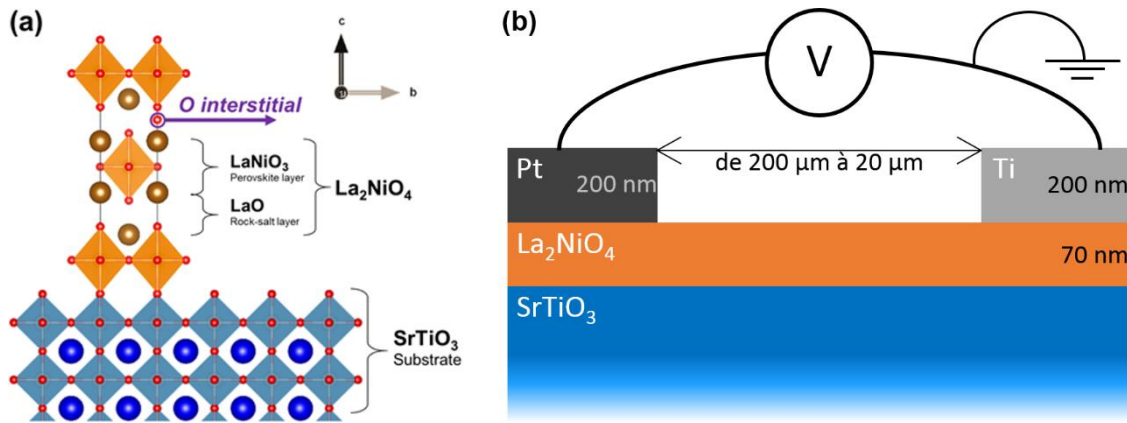


Figure V.2 : a) schéma de la structure cristallographique de l'échantillon mémoire b) Présentation schématique de l'empilement mémoire de type « top-top », c'est-à-dire ayant les deux électrodes déposées au-dessus de la couche active de La_2NiO_4 .

La Figure V.2(a) présente la cristallographie du substrat et la cristallographie attendue de la couche active de l'échantillon mémoire. Le substrat se présente sous la forme d'un monocristal de SrTiO_3 pérovskite, dont la croissance est bien maîtrisée [176–178]. Sur ce substrat, la couche active de La_2NiO_4 devrait être cristalline selon une maille tétraédrique qui peut se traduire par une alternance de maille cubique centrée sur une maille pérovskite. Cette structure a été conçue de telle sorte à contenir des ions d'oxygène en interstitiel, au maximum de $\frac{1}{4}$ par maille [27]. Chaque maille compte donc un maximum de 2,25 atomes d'oxygène. Les ions interstitiels ajoutés sont les ions d'oxygènes les plus mobiles parmi les 3 types d'environnements autour des atomes d'oxygène [27]. Cet empilement mémoire est conçu avec une électrode supérieure de titane favorisant l'absorption et donc le stockage des ions d'oxygène de façon à « moduler » la résistance.

Il est à noter que dans la suite de ce chapitre, toutes les analyses sont effectuées sur des empilements mémoire dont l'écartement entre les deux électrodes supérieures est standardisé à 50 μm .

V.B.3. Caractérisations déjà effectuées

Après la fabrication de l'empilement mémoire, plusieurs caractérisations préalables des cellules mémoires ont été réalisées dans le cadre des travaux de Klaasjan Maas, avant les observations TEM.

V.B.3.a. Caractérisations électriques

La caractérisation essentielle des échantillons mémoires est la caractérisation de leurs propriétés électriques.

Cette mémoire résistive à base de La_2NiO_4 est en état électrique de basse résistance lorsqu'il est vierge. La Figure V.3 présente une suite de pulses électriques permettant de commuter la mémoire dans des états électriques de haute résistance. Comme le montre la Figure V.3(b), cet empilement mémoire peut présenter plusieurs niveaux de résistance électrique en fonction des pulses électriques qui lui sont appliqués.

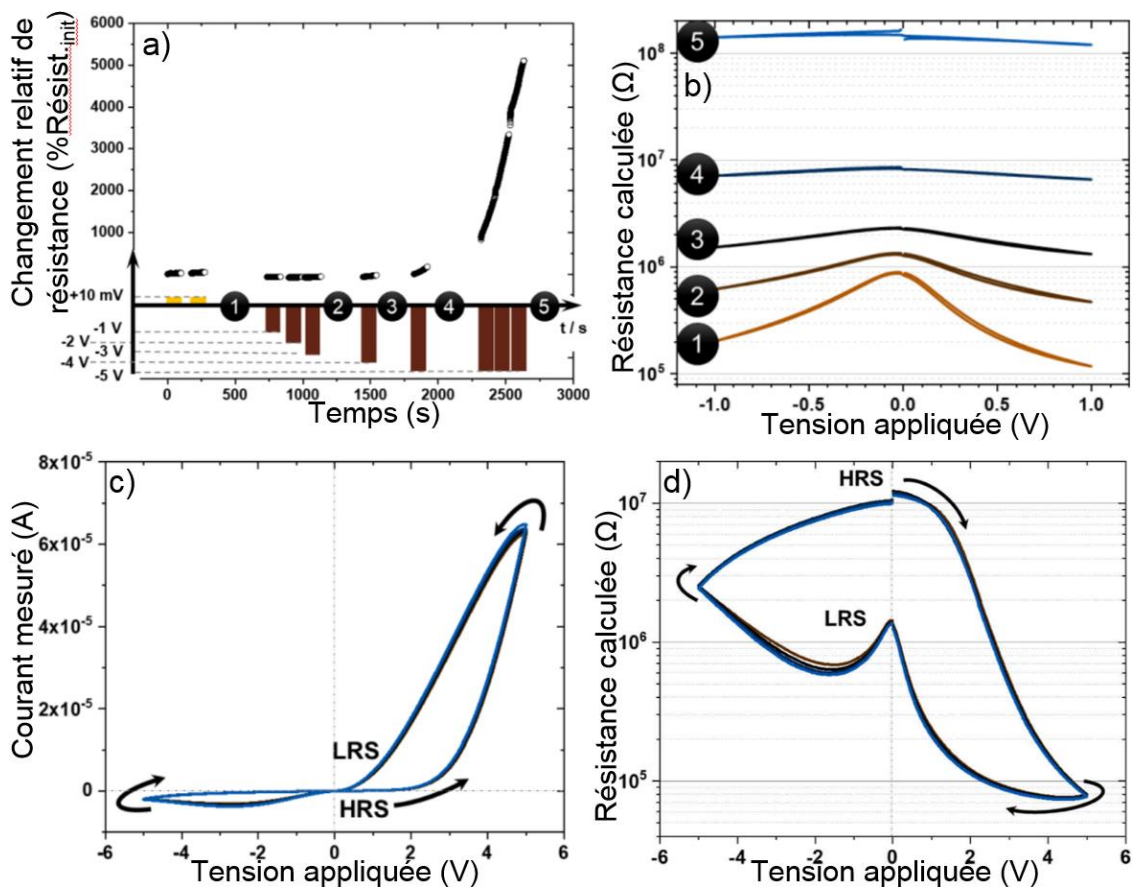


Figure V.3 : a) Courbe de changement de résistance relative en fonction des pulses de tension appliquée à l'échantillon en fonction du temps b) Courbes de résistances calculées en fonction de la tension appliquée aux électrodes de l'empilement mémoire c) Courbe courant mesurée lors d'une commutation électrique fois l'échantillon correctement initialisé d) Courbe de résistance lors de la commutation affichée en d) Ces courbes sont publiées [173]

La Figure V.3(a) représente les pulses électriques appliqués à l'empilement mémoire de façon à l'initialiser et le commuter. Sur cette figure les changements relatifs de la résistance de l'empilement mémoire est également représenté en correspondance avec les pulses électriques appliqués. La Figure V.3(b) montre les courbes de résistance en fonction de la tension appliquée entre le contact de titane et celui de platine. Les 5

courbes de résistances calculées, visible en Figure V.3(b), correspondent respectivement au 5 étapes affichées en Figure V.3(a).

La Figure V.3(c) représente le cycle de commutation électrique typique de cet empilement mémoire une fois initialisé correctement. Sur la Figure V.3(d), la courbe représente la résistance calculée en fonction de la tension appliquée lors de la commutation affichée en Figure V.3(c). La résistance maximum atteint par cette mémoire est d'environ $5.10^7 \Omega$, comme le montre la courbe représentée en Figure V.3(d).

Il est à noter que cet empilement mémoire à base de La_2NiO_4 , est une mémoire résistive volatile, dont la rétention de l'information commence à se dégrader après environ 3.10^3 s maximum [27]. Après l'effacement des informations, l'empilement mémoire ne perd pas son aspect mémoire.

V.B.3.b. Caractérisations chimiques et structurales précédentes

En plus des caractérisations électriques, des analyses microstructurales ont également été faites, de façon à connaitre davantage cet empilement mémoire, et la façon dont les matériaux qui le constituent se stabilisent après la croissance. Dans cet objectif, Klaasjan Maas a réalisé et supervisé des mesures de diffraction de rayons-X en géométrie θ - 2θ dans le cadre de ses travaux de thèse.

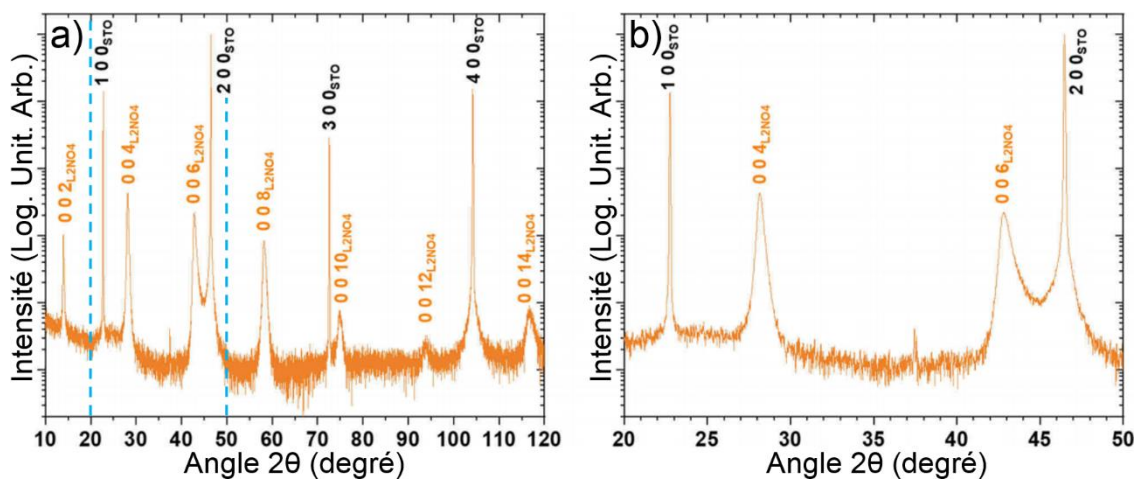


Figure V.4 : Diffraction de rayons-X en géométrie θ - 2θ , a) diagramme de diffraction de la couche active de La_2NiO_4 et du substrat de SrTiO_3 b) diagramme de diffraction agrandi de la zone délimitée par les pointillés en (a). Diffractogramme calibré sur le pic 200 du SrTiO_3 pérovskite.

La Figure V.4 représente les diagrammes de diffraction des rayons-X diffractés par le réseau cristallin des couches constituant l'échantillon mémoire. Les pics visibles en Figure V.4 traduisent une très forte cristallinité du substrat de SrTiO_3 , mais également une très bonne cristallinité de la couche active de La_2NiO_4 . D'après la Figure V.4, la couche de La_2NiO_4 semble très orientée, avec l'axe C en dehors du plan, dans la direction de croissance, puisque la géométrie de cette analyse θ - 2θ sonde cette direction. Ceci confirme donc la cristallinité attendue de la couche active présentée en Figure V.2(a).

Durant ses travaux de thèse, Klaasjan Maas a également supervisé une observation TEM dans l'objectif de caractériser au mieux la cristallinité de la couche active de La_2NiO_4 et surtout caractériser les phases chimiques de l'empilement. Cette observation s'est faite sous la forme d'une analyse STEM ASTAR. Cette méthode d'analyse consiste à scanner l'échantillon en STEM et à acquérir la figure de diffraction créée en chaque point de l'image, de façon à le comparer à une banque d'image, par corrélation croisées.

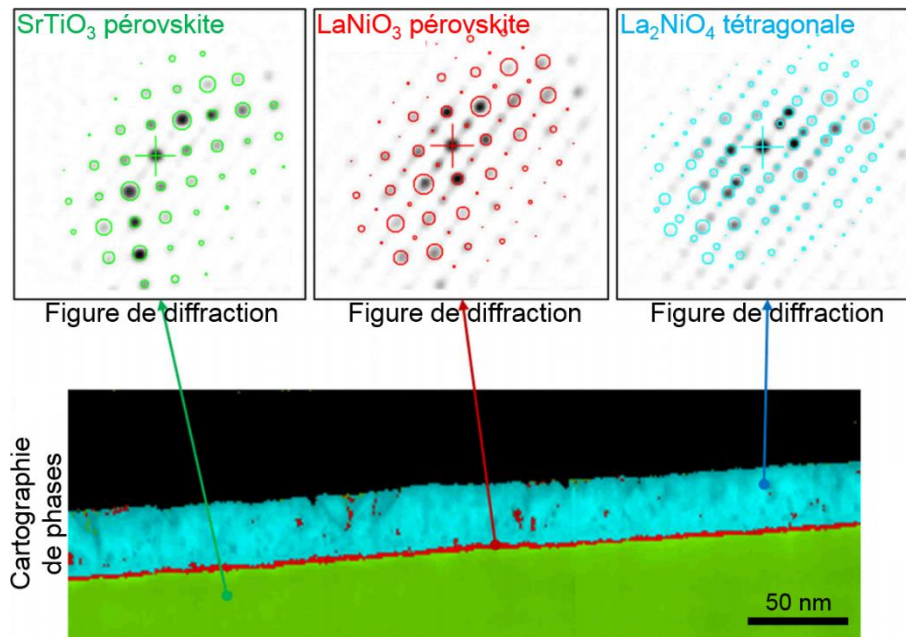


Figure V.5 : Observation STEM ASTAR, la cartographie de phases fait apparaître clairement 3 phases cristallines. L'acquisition des clichés de diffraction est faite par STEM via les solutions matérielles et logicielles commercialisées par NanoMegas et DigiStar

La Figure V.5 présente les différentes phases détectées par technique STEM ASTAR. D'après les résultats de cette observation, l'échantillon contient 3 phases cristallographiques différentes. La première phase est la structure pérovskite du substrat de SrTiO_3 , la seconde est la phase tétraédrique de la couche La_2NiO_4 , et une

troisième couche apparaît distinctement, cette dernière phase correspond à une couche de LaNiO_3 pérovskite. Cette couche est à l'interface entre le substrat de SrTiO_3 et la couche active de La_2NiO_4 , et semble très fine, quelques nanomètres d'épaisseur environ.

La Figure V.5 confirme la cristallographie attendue présentée en Figure V.2(a), tout en apportant une information supplémentaire, avec la détection d'une fine couche de LaNiO_3 structurées en pérovskites. Cette couche permet l'adaptation du paramètre de maille, entre le substrat et la couche active.

V.C. Caractérisations microscopiques de l'empilement mémoire en fonction des électrodes par observations STEM EELS

Dans la suite de ce manuscrit, les observations STEM EELS présentées sont acquises sur le TITAN Themis de FEI présenté en section II.A.4 (Tableau II.1). Lors des caractérisations électriques effectuées précédemment [27], il apparaît que les empilements mémoires comportant deux électrodes de platine (et donc pas de titane) ne fonctionnent pas, c'est-à-dire présentent un comportement ohmique. Cette section V.C vise donc à comprendre le rôle de l'électrode de titane, notamment en comparant les caractérisations structurales et chimiques avec l'empilement sous électrode de platine.

V.C.1. Caractérisations structurales de l'échantillon mémoire par imagerie STEM

La première caractérisation réalisée sur cet échantillon dans le cadre de mes travaux de thèse, consiste à observer l'échantillon en STEM haute-résolution, de façon à vérifier que l'empilement mémoire est de même nature que l'échantillon précédemment étudié par Klaasjan Maas.

La Figure V.6 montre l'interface entre la couche active de La_2NiO_4 et le substrat de SrTiO_3 pérovskite, sous chacune des deux électrodes, titane en Figure V.6(a) et platine en Figure V.6(b).

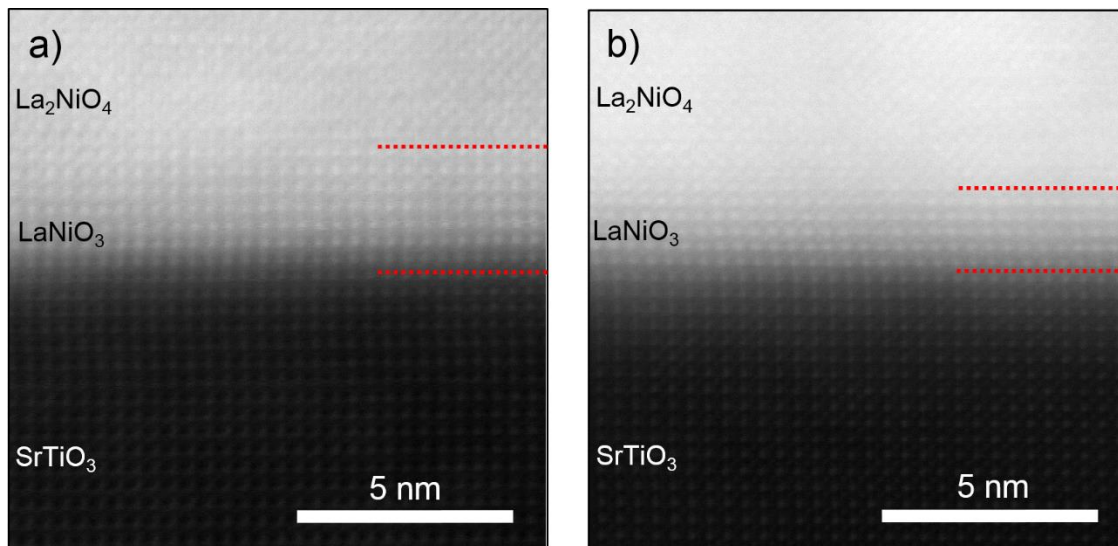


Figure V.6 : image HR-STEM HAADF a) sous électrode de titane b) sous électrode de platine

Sur les images STEM HAADF de la Figure V.6 la couche de jonction de LaNiO_3 pérovskite est clairement visible entre la couche active et le substrat ; Confirmant ainsi les résultats obtenus par STEM-ASTAR présentés précédemment en Figure V.5. Les images présentées en Figure V.6 permettent aussi de quantifier le nombre de couches atomiques dont la phase LaNiO_3 pérovskite est composée, ce qui est une information supplémentaire, s'ajoutant aux résultats obtenus précédemment par méthode STEM-ASTAR.

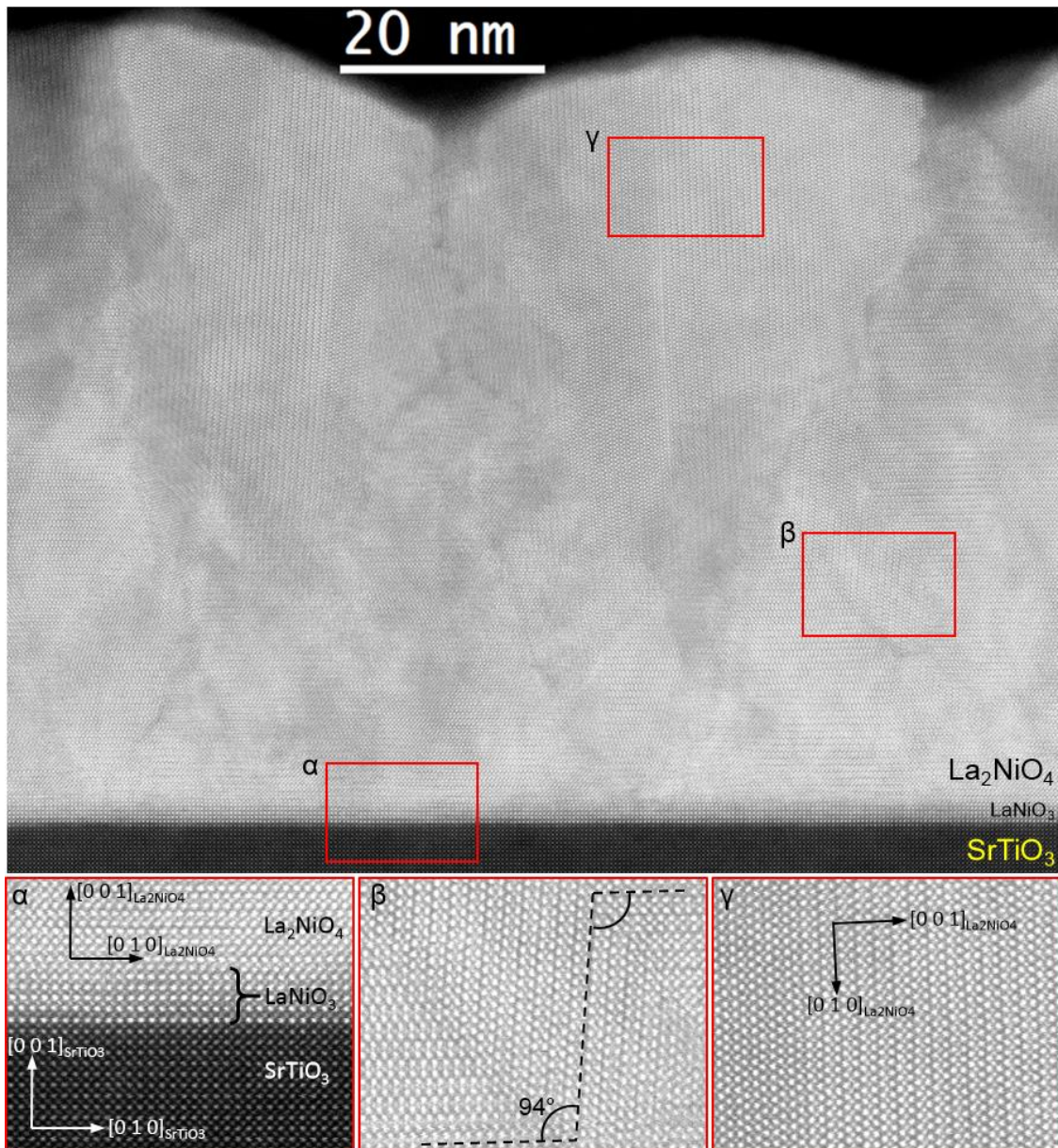


Figure V.7 : Images HR-STEM de la couche active de La_2NiO_4 , les images α , β et γ sont des agrandissements numériques des encadrés

La Figure V.7 est une image STEM haute résolution de la couche active de La_2NiO_4 permettant d'apprécier la cristallinité de l'empilement mémoire. La Figure V.7 permet d'affirmer que la couche active de La_2NiO_4 présente une très bonne cristallinité, et apparait tétraédrique comme attendu. Une étude plus détaillée de la cristallinité de ce matériau a été effectuée sur ces mêmes images par Klaasjan Maas dans le cadre de ces travaux de thèse [27].

La Figure V.8 présente l'empilement mémoire de l'échantillon avec un point de vue plus large pour faciliter la comparaison des empilements sous électrode de titane et

sous électrode de platine. Les images présentées en Figure V.8 sont à la résolution atomique comme le montre la Figure V.6 et la Figure V.7.

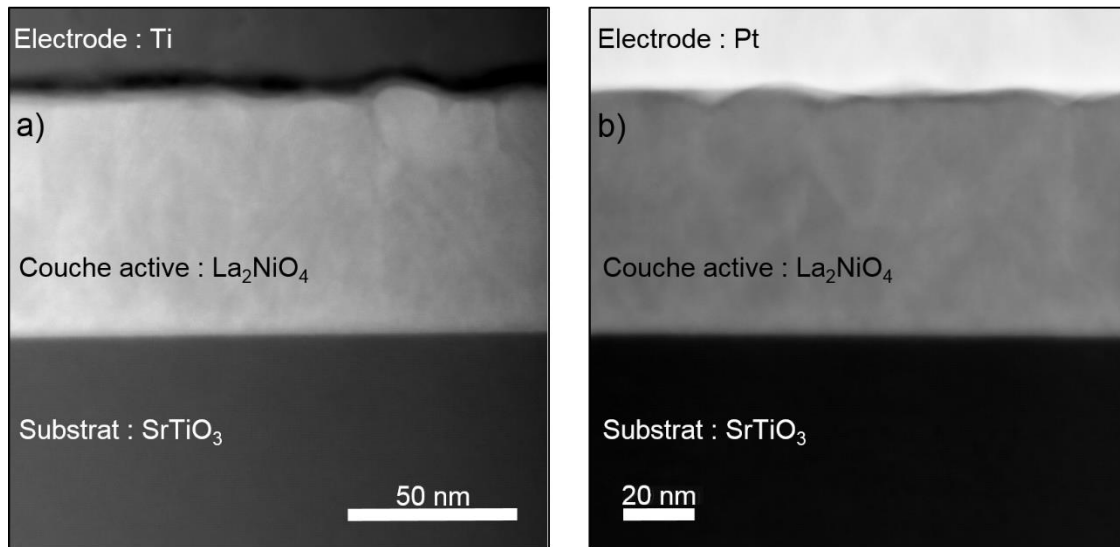


Figure V.8 : images STEM-HAADF des empilements mémoires a) sous électrode de titane b) sous électrode de platine

D'après la Figure V.8, l'interface entre la couche active de La₂NiO₄ et l'électrode supérieure apparaît clairement différente en fonction de la nature de cette électrode. L'interface est effectivement plus sombre sur la Figure V.8(a), c'est-à-dire sous l'électrode de titane, que sur la Figure V.8(b) sous l'électrode de platine. Comme nous l'avons vu en section IV.C.1, cette différence de contraste pourrait être liée à la densité de cette couche interstitielle, plus faible que celle du titane, et liée à une structure complètement amorphe. Il semble raisonnable d'imaginer que le platine ne forme pas d'oxyde, étant donné que c'est un métal noble.

Il est à noter que certaines des images présentées en Figure V.6, Figure V.7 et Figure V.8 ont été utilisées dans plusieurs publications [27,173].

V.C.2. Caractérisation chimique par STEM EELS conventionnelle

Ensuite l'étape suivante consiste à observer la distribution chimique de cet empilement, et analyser la composition de cette interface sous électrode de titane. Pour cela, nous avons réalisé des cartographies EELS de l'empilement mémoire sous chacune des deux électrode, titane puis platine.

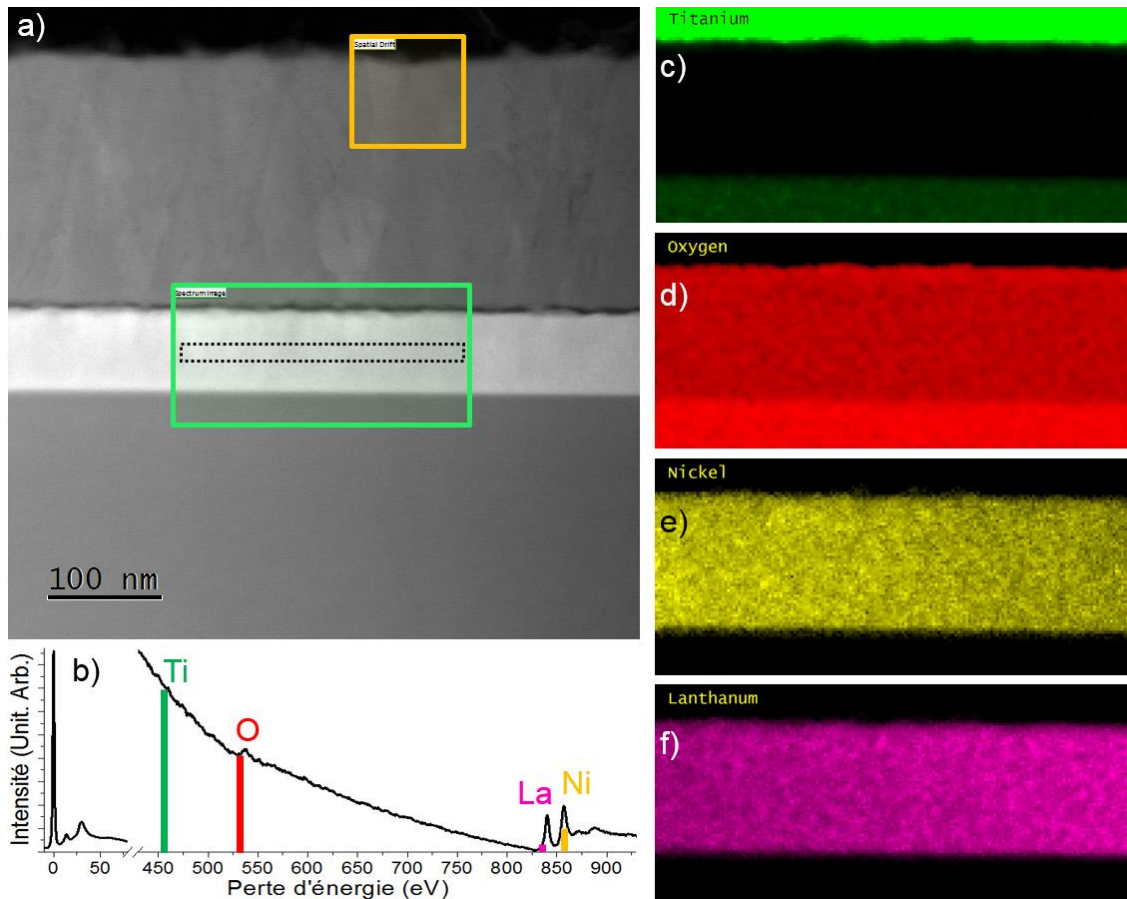


Figure V.9 : a) image STEM ADF de la zone analysée. Le cadre vert représente la zone cartographiée, le cadre jaune représente la zone de référence pour compenser la dérive de l'échantillon par cross-corrélation. b) spectre de perte d'énergie de la zone encadrée en pointillés c) cartographies EELS du titane d) de l'oxygène e) du nickel f) du lanthane avec 0.25 eV de résolution énergétique par canal sur l'échantillon avec électrode de titane, via GMS3 Digital Micrograph

La Figure V.9 présente les cartographies EELS globales effectuées sur l'empilement mémoire sous l'électrode de titane, avec 0.25 eV de dispersion par canal, pour avoir aussi accès aux seuils de perte d'énergie du nickel et du lanthane. La Figure V.10 présente les résultats du même type d'analyse sur lame extraite sous électrode de platine.

Les Figure V.9 et Figure V.10(a) comportent deux cadres, le cadre jaune correspond à la zone de référence permettant de compenser la dérive de l'échantillon pendant l'acquisition de la cartographie, le cadre vert correspond quant à lui à la zone cartographiée de l'échantillon. Les résultats des quantifications conventionnelles appliquées aux images hyperspectrales sont présentés en (c),(d),(e) et (f) des Figure V.9 et Figure V.10, pour respectivement, les éléments du titane, de l'oxygène, du nickel, et du lanthane.

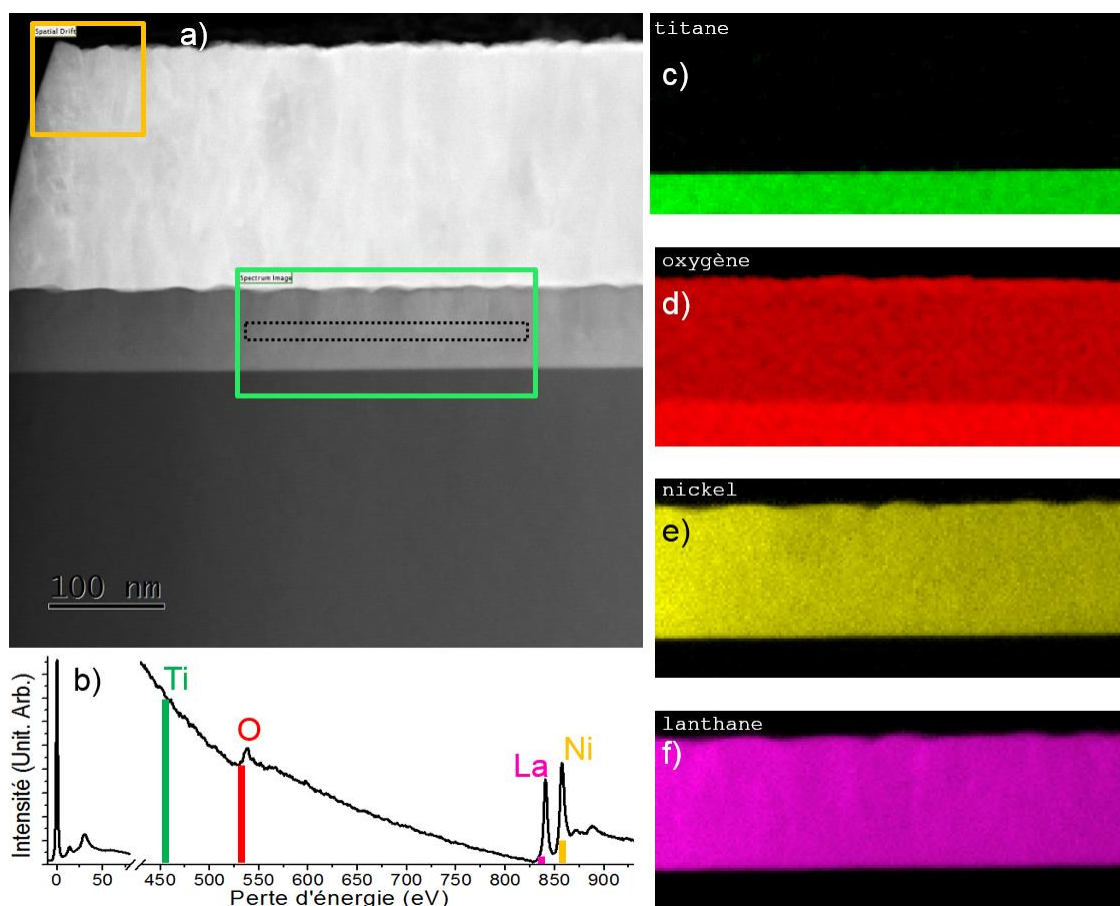


Figure V.10 : a) image STEM ADF de la zone analysée. Le cadre vert représente la zone cartographiée, le cadre jaune représente la zone de référence pour compenser la dérive de l'échantillon par cross-corrélation. b) spectre de perte d'énergie de la zone encadrée en pointillés c) cartographies EELS du titane d) de l'oxygène e) du nickel f) du lanthane avec 0.25 eV de résolution énergétique par canaux sur l'échantillon avec électrode de titane, via GMS3 Digital Micrograph

Les seuils de perte d'énergie apparaissent plus intenses sur l'image hyperspectrale de l'échantillon avec électrode de platine présentés en Figure V.10(b) en raison de l'épaisseur de la lame TEM, qui est plus fine que celle étudiée en Figure V.9. Cependant, les cartographies d'abondances des Figure V.9 et Figure V.10 obtenues sur chacun des deux types d'échantillons paraissent très similaires.

Il est à noter que les seuils de perte d'énergie du lanthane et du nickel sont superposés, ce qui rend la quantification extrêmement délicate par intégration conventionnelle de l'aire sous les seuils. En effet, les seuils M_4 et M_5 du lanthane apparaissent respectivement à 849 eV et 832 eV tandis que les seuils L_2 et L_3 du nickel, apparaissent respectivement à 872 eV et 855 eV. De plus, chacun de ces 4 pics a une forme particulière, contenant chacun plusieurs sous-pics. Tout cela rend la quantification très difficile.

Pour ces raisons, il n'est pas possible d'affirmer d'après les Figure V.9 et Figure V.10 qu'il n'y a pas de différence de distribution d'oxygène sous ces deux différentes électrodes.

Pour connaître plus précisément la distribution des ions d'oxygène il est nécessaire de cartographier ces deux échantillons avec une résolution plus fine (de 0,1 eV). La Figure V.11 présente les cartographies élémentaires EELS sur les deux lames, comparant l'empilement sous électrode de titane avec celui sous électrode de platine utilisant une dispersion énergétique de 0,1 eV par canal.

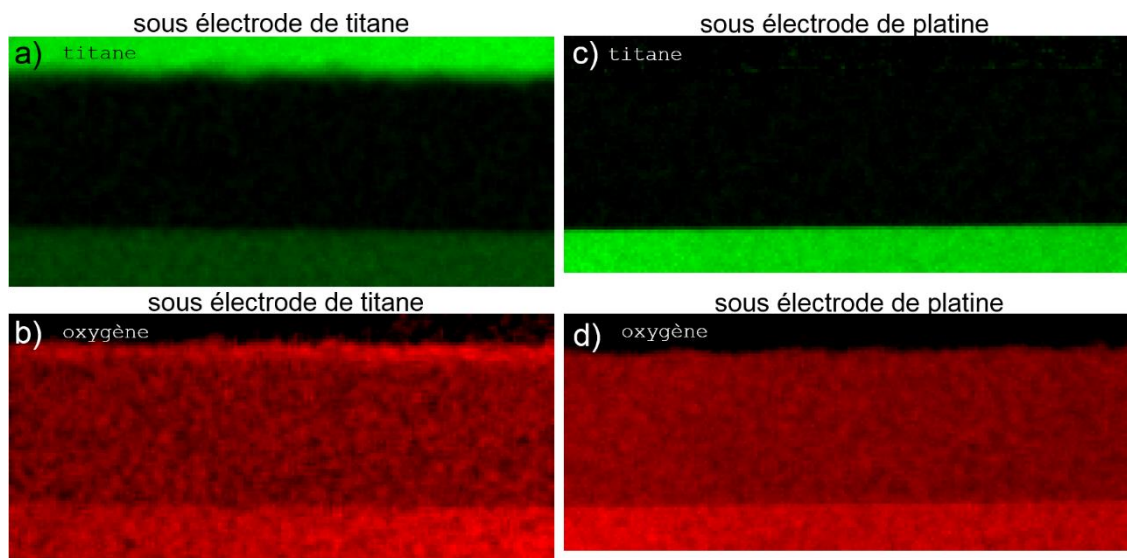


Figure V.11 : Cartographies de quantification du titane en a) et c) et de l'oxygène en b) et d). Ces cartographies sont réalisées à partir des acquisitions EELS à 0,1 eV de résolution énergétique, sur les deux empilements différents (électrode de titane et électrode de platine).

La Figure V.11 représente les cartographies de « quantification » réalisées à partir des acquisitions EELS à 0,1 eV de dispersion. Sur la Figure V.11(b), il semble qu'il y ait une accumulation d'ions d'oxygène à l'interface avec l'électrode, qui n'apparaît pas sur la Figure V.11(d). Il est à noter que les spectres EEL mesurés sur ces cartographies sont visibles en Figure Annexe E.1 et Figure Annexe E.2. Afin de mieux visualiser la distribution de ces deux éléments (titane et oxygène) il est judicieux d'effectuer des profils de quantifications selon la direction de croissance.

La Figure V.12 présente les 4 profils mesurés sur les cartographies affichées en Figure V.11, en moyennant sur la largeur de chacune des cartographies.

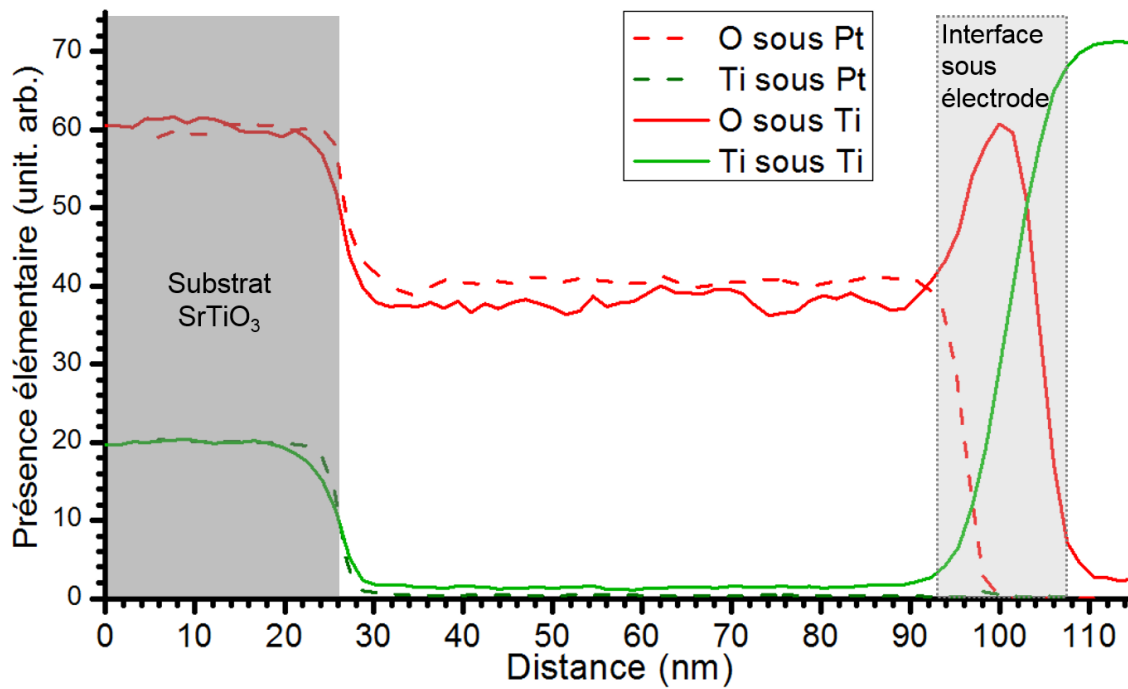


Figure V.12 : Profils élémentaire extraits des cartographies de quantification calculée à partir des acquisitions EELS à 0,1 eV de dispersion énergétique Ti et Pt

D'après le profil de composition chimique présenté en Figure V.12, il semble que l'interface entre l'électrode de titane et le La_2NiO_4 forme une phase dans laquelle les ions d'oxygène et les ions de titane cohabitent. Ce qui n'est pas le cas sous l'électrode de platine, puisque cette interface ne semble pas du tout oxydée, d'après la Figure V.12.

De ces résultats, il devient raisonnable de conjecturer que la couche de La_2NiO_4 pourrait s'appauvrir en oxygène sous l'effet d'oxydation de l'électrode de titane, qui capterait les ions d'oxygène, alors que ce ne serait pas le cas sous l'électrode de platine. Il serait donc tout à fait envisageable de voir une variation de la forme des seuils de perte d'énergie L_2 et L_3 du nickel contenu dans la couche active, via une comparaison entre ces deux empilements.

Pour cela, la Figure V.13 présente les seuils de perte d'énergie L_2 et L_3 du nickel et les seuils M_4 et M_5 du lanthane qui y sont superposés.

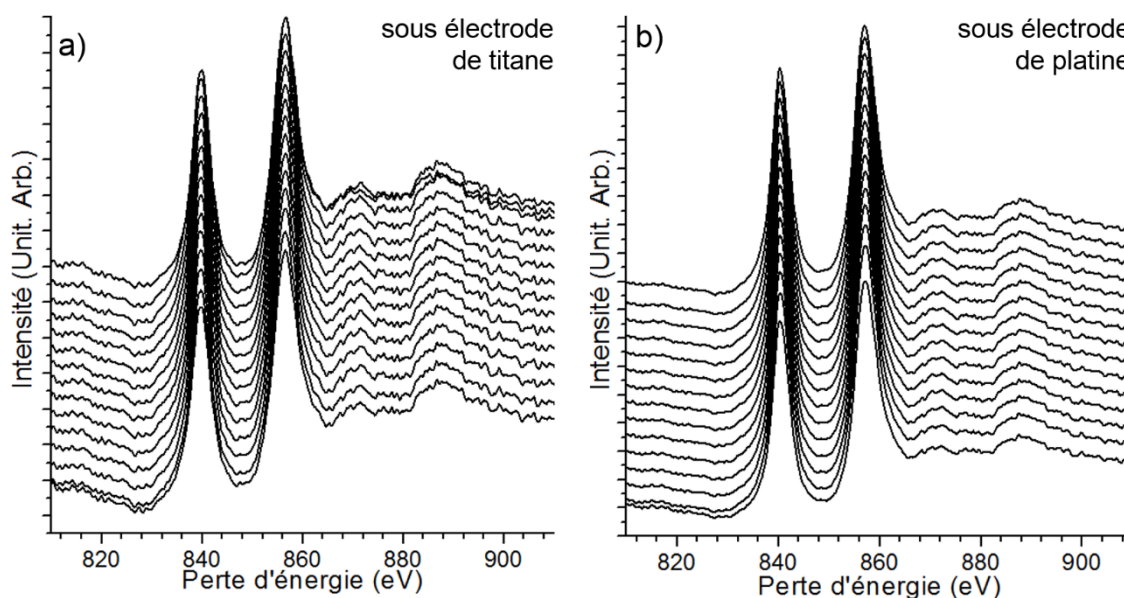


Figure V.13 : Spectres de perte d'énergie des seuils de lanthane et de nickel acquis a) sous électrode de titane et b) sous électrode de platine. Les spectres ont été acquis à intervalles réguliers dans la région correspondant à la couche active de La_2NiO_4

Mais comme le montre la Figure V.13, aucune variation n'est visible sur les seuils de perte d'énergie du lanthane ou du nickel en utilisant cette résolution de 0.25 eV. En effet, la structure fine de ces seuils ne semble pas changer en fonction de la nature de l'électrode supérieure, ni selon la direction de croissance.

Peut-être une dispersion énergétique plus fine de 0,1 eV pourrait permettre de détecter une variation de l'un de ces seuils. Mais, le spectromètre ne permet pas d'acquérir un spectre aussi loin en énergie (autour de 850 eV) avec 0.1 eV de dispersion par canal, tout en acquérant la signature spectrale de l'oxygène.

De plus, les signatures spectrales M_4 et M_5 du Lanthane, ne sont a priori pas très sensibles à l'oxydation, puisque la structure électronique du lanthane est : $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$. Les seuils de perte d'énergie M du lanthane correspondent donc à une couche électronique « profonde » par rapport aux couches externes. Sachant cela, il est peu probable de détecter une quelconque variation des seuils de perte d'énergie M_4 et M_5 en fonction de l'oxydation du lanthane. Concernant les seuils L_2 et L_3 du nickel, il est beaucoup plus probable de détecter une variation de ces seuils, puisque le nickel est un élément bien plus léger avec un numéro atomique de 28 et un remplissage des orbitales électronique tel que : $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Cependant, le fait de ne pas avoir accès à ces seuils à la résolution énergétique de 0.1 eV (ou plus fine) par le spectromètre, rend

l'analyse de ces seuils extrêmement difficile. D'autant plus que la superposition du seuil M du lanthane avec le seuil L du nickel ne facilite rien.

Bien que ces nombreuses difficultés rendent l'interprétation de la Figure V.13, il semble cependant que la similitude de ces seuils puisse traduire une certaine homogénéité de distribution de nickel et de lanthane dans la direction de croissance.

Pour la suite de cette étude, il semble préférable d'accroître la précision énergétique au dépend de l'acquisition des seuils M_4 et M_5 du lanthane et L_2 et L_3 du nickel, en effectuant des acquisitions EELS à 0,1 eV de dispersion par canal.

V.C.3. Discrimination des cartographies EELS par algorithme de démixage hyperspectral

Pour en connaître davantage sur cet empilement mémoire et les phases chimiques qui le constituent, j'ai détourné l'utilisation de l'algorithme de démixage hyperspectral basé sur VCA, pour comparer les deux empilements étudiés précédemment, en section V.C.2. Comme décrit en section IV.B.3 de ce manuscrit, cet algorithme appliqué au démixage des structures fines des seuils de perte d'énergie permet de déduire, ou à défaut de discriminer, l'environnement chimique local auquel l'élément analysé est lié.

Pour étudier plus en détails les ions d'oxygène et leur environnement proche, nous avons donc utilisé l'algorithme sur les images hyperspectrales acquises. Pour effectuer ce traitement de données algorithmique, il est nécessaire de s'intéresser au nombre de composante à utiliser pour démixer les images hyperspectrales. Dans cet échantillon, il semblerait que les ions d'oxygènes aient 3 environnements proches distincts, à savoir : une signature typique des ions d'oxygène dans le SrTiO_3 pérovskite pour le substrat, une composante spectrale du seuil d'oxygène dans le La_2NiO_4 , et enfin une composante sans seuil d'oxygène pour décrire les électrodes.

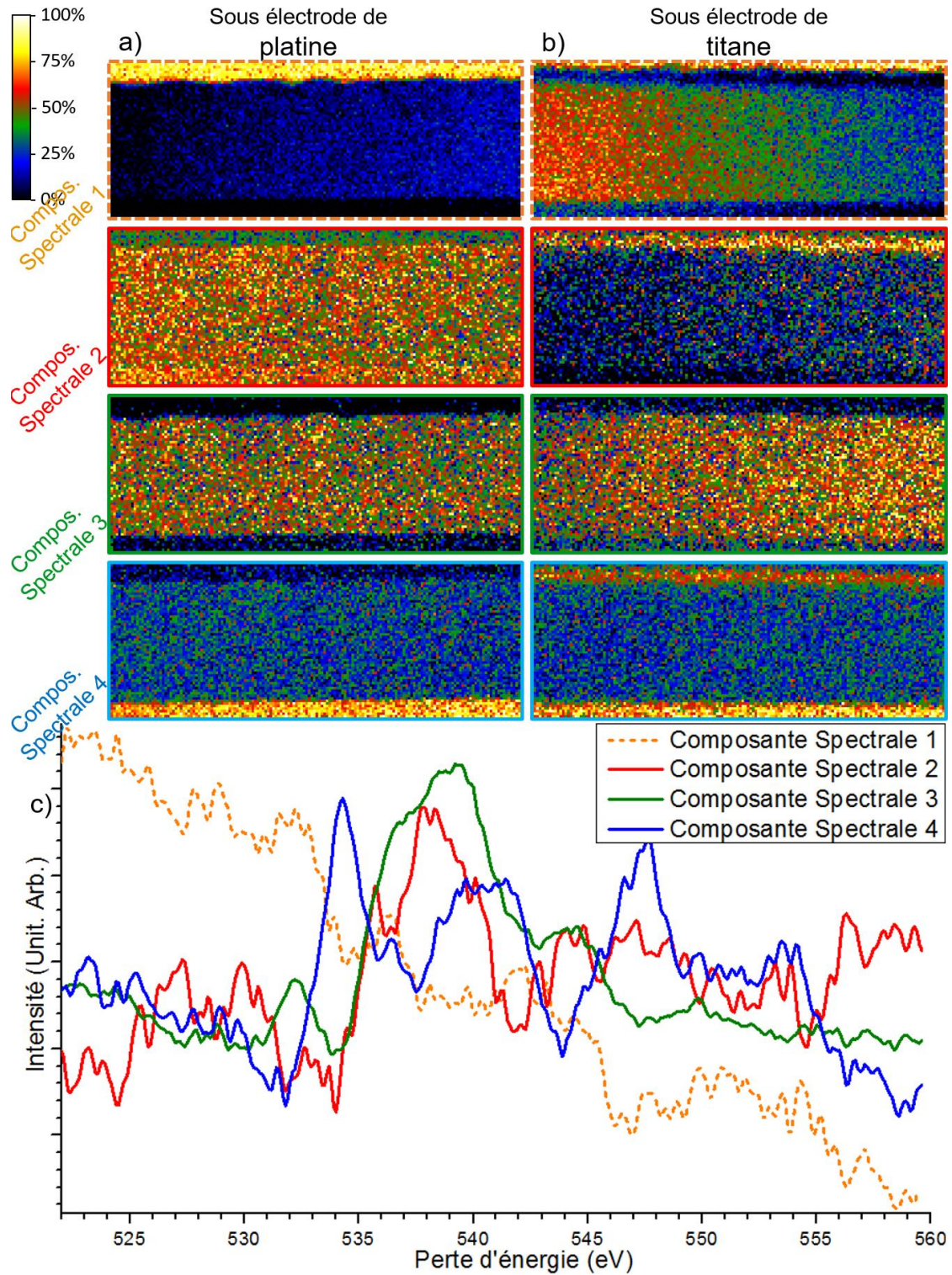


Figure V.14 : Comparaison des deux empilements mémoires « sous électrode de platine » et « sous électrode de titane » a) Cartographies d'abondances des 4 composantes spectrales sous l'électrode de platine et b) sous l'électrode de titane, cadrées sur la région d'intérêt et le seuil K de l'oxygène, c) composantes extraites par l'algorithme de démixage basé sur VCA et optimisé au cours de mes travaux de thèse pour l'in-situ. Le fonctionnement de l'algorithme est détaillé dans la section III.B.3 de ce manuscrit.

Une dernière composante libre supplémentaire sert à ajouter un degré de liberté, pouvant décrire une éventuelle différence entre les deux images hyperspectrales.

La Figure V.14 présente les résultats obtenus en utilisant l'algorithme de démixage pour comparer les deux empilements. Les cartographies d'abondances décrivant l'échantillon avec l'électrode de platine sont affichées en Figure V.14(a) alors que la Figure V.14(b) représente l'empilement sous l'électrode de titane. Les composantes spectrales extraites de façon commune à ces deux images sont affichées en Figure V.14(c).

La Figure V.14(c), montre les 4 composantes extraites par le traitement algorithmique. Ces signatures spectrales sont clairement identifiables. La composante spectrale 1 décrit un fond continu et apparaît dans la description de chacune des électrodes. La composante 4 est clairement identifiable à la structure fine de l'oxygène dans le SrTiO_3 pérovskite, comme nous l'avons vu tout au long du chapitre IV de ce manuscrit. Les composantes spectrales 2 et 3 décrivent des zones moins bien définies sur les cartographies bien que leur spectre soit assimilable respectivement à la signature spectrale des ions d'oxygènes dans un composé amorphe de TiO_x [162,163,179–181] ainsi qu'à celle précédemment acquise dans le La_2NiO_4 , et présentée en Figure V.9(b) et Figure V.10(b). Il est à noter que le pré-seuil de la signature spectrale 3 à 532,5 eV semble similaire à celui observé dans une matrice de La_2NiO_3 pérovskite [182].

Certaines des cartographies en Figure V.14(b) contiennent un gradient horizontal, cet artefact est directement lié à un gradient d'épaisseur de la lame TEM, ce gradient d'épaisseur pourrait être quantifié en analysant l'image LL acquise. Un second point également discutable est la présence d'abondance non-négligeable de la signature spectrale 4 correspondant à l'oxygène dans une matrice pérovskite de SrTiO_3 au niveau de l'interface sous l'électrode supérieure sur la cartographie de l'échantillon sous électrode de titane. Ces artefacts mettent en lumière les limites de ce traitement de données hyperspectrales qui est initialement édité pour comparer deux états électriques d'un même échantillon mémoire lors d'une même observation TEM.

Les résultats présentés en Figure V.14 donnent lieu à deux résultats majeurs. Le premier est la confirmation qu'il y a bien une interface riche en ions d'oxygène sous l'électrode de titane, qui n'existe pas sous l'électrode de platine. La deuxième information uniquement accessible par l'analyse de la structure fine des seuils de perte d'énergie est la révélation des liaisons chimiques entre les ions d'oxygène et les atomes de titane sous l'électrode, de telle sorte à former un composé amorphe de TiO_x .

Ces premiers résultats ont également fait l'objet d'une contribution à une base de données scientifiques collaboratives, puisque cette base de données ne recensait pas les spectres EELS acquis dans le La₂NiO₄ jusqu'alors. J'ai ainsi pu ajouter à cette bibliothèque participative de spectres EELS en ligne « eelsdb.eu » [183], la signature spectrale globale du La₂NiO₄ en 0,25 eV et 0,1 eV de dispersion énergétique, mais aussi le seuil typique de l'oxygène en haute résolution énergétique dans ce matériau à la structure tétraédrique.

V.D. Comparaison avec un échantillon défectueux

Pour en comprendre davantage sur le rôle des ions d'oxygène dans le mécanisme de commutation de cet empilement mémoire, nous avons également étudié un empilement défectueux mis à notre disposition par Klaasjan. Ce nouvel empilement est très intéressant à étudier puisque son élaboration était très semblable au précédent échantillon, étudié en section V.C. Il est donc intéressant d'étudier sa composition chimique et sa structure. Et d'identifier les facteurs pouvant être à l'origine de son dysfonctionnement. Comprendre cela nous aidera à comprendre ce qui est essentiel au bon fonctionnement de cette mémoire et ce qui est à éviter. Dans cette section, nous n'étudierons que l'empilement défectueux sous l'électrode de titane, que nous comparerons toujours aux résultats précédemment obtenus sur l'empilement correct sous cette même électrode, présentés en section V.C.

V.D.1. Caractérisation générale de l'échantillon défectueux

La première des caractérisations à effectuer sur cet empilement mémoire défectueux est la mesure de ses propriétés électriques. Une rampe en tension a été appliquée aux électrodes de cet empilement mémoire, la Figure V.15 montre la réponse en courant de cette mesure.

D'après la Figure V.15 il apparaît clairement que l'échantillon ne commute pas, puisque la courbe affichée en Figure V.15(b) traduit un comportement purement ohmique. La rampe en tension appliquée aux électrodes de l'empilement mémoire est affichée en Figure V.15(a). La courbe présentée en Figure V.15(c) représente la résistance calculée en fonction de la tension appliquée.

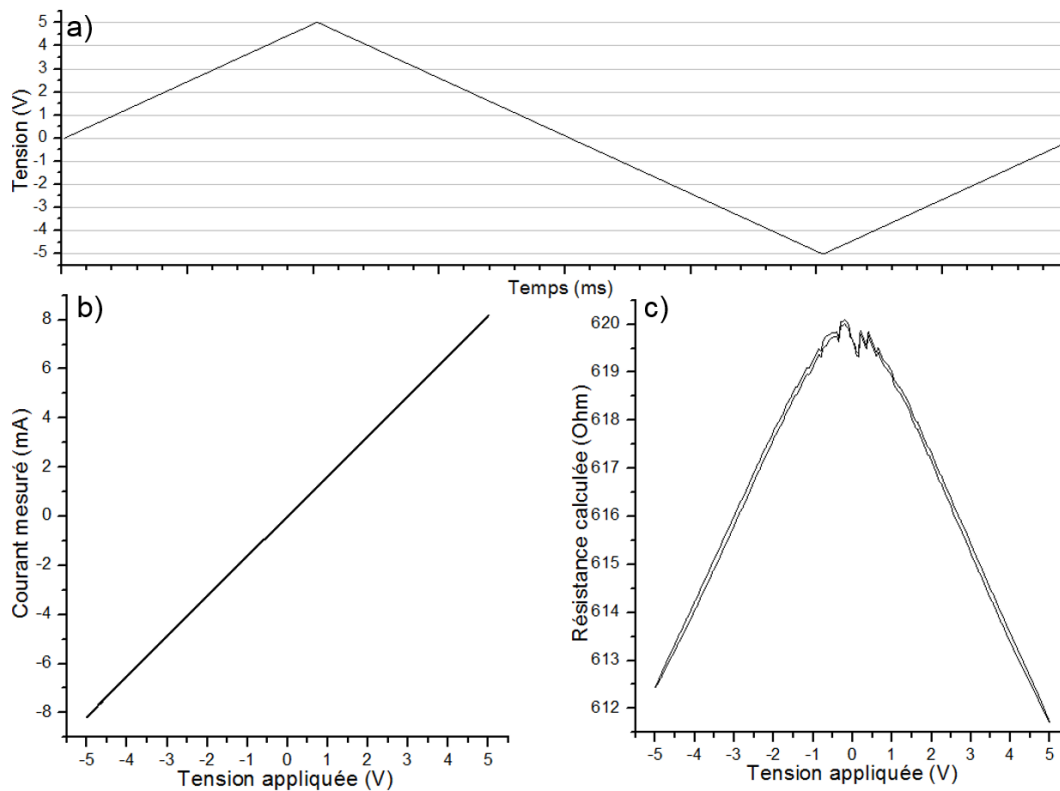


Figure V.15 : a) courbe de rampe en tension appliquée à l'échantillon en fonction du temps b) courbe de courant mesurée en fonction de la tension appliquée aux électrodes de l'empilement mémoire c) courbe résistance calculée à partir de la courbe b)

Nous allons donc étudier cet empilement mémoire défectueux afin de comprendre pourquoi celui-ci ne commute pas. La première observation réalisée de cet empilement est une observation STEM présentée en Figure V.16.

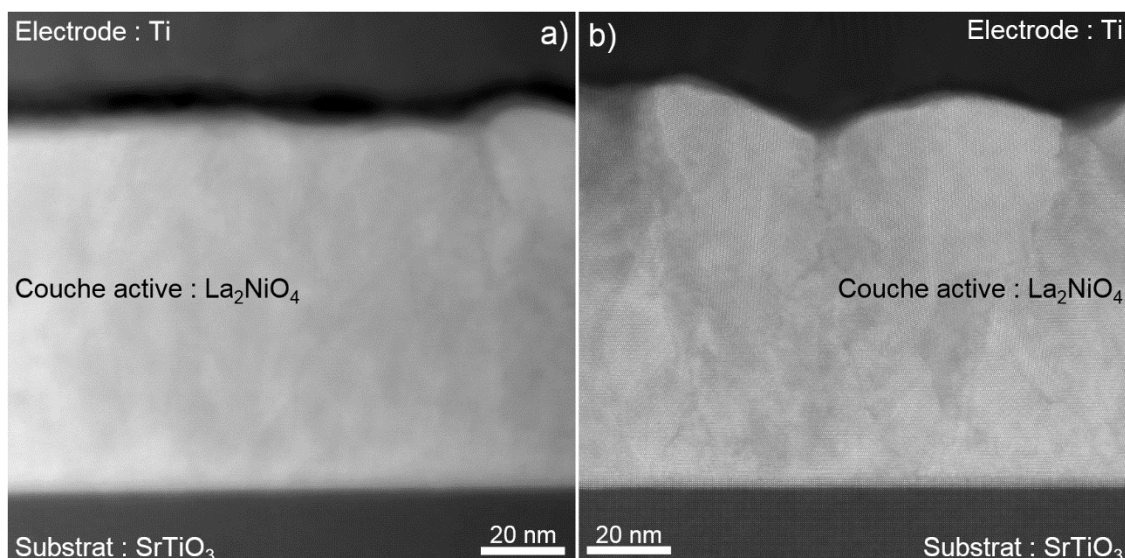


Figure V.16 : Image HR-STEM HAADF de l'empilement mémoire a) correct et b) défectueux. Ces deux images sont à la résolution atomique

Sur la Figure V.16, une nette différence est visible au niveau de l'interface sous l'électrode de titane. En effet, la couche interstitielle est bien moins marquée sur l'empilement défectueux et semble se confondre dans le contraste de l'électrode. La rugosité de la couche de La₂NiO₄ semble également plus grande pour l'échantillon défectueux. Le TEM n'est cependant pas l'instrument idéal pour analyser la rugosité, puisque le champ de vue ne couvre qu'une tranche de quelques centaines de nanomètre de largeur, au mieux jusqu'à quelques microns. Pour que la rugosité observée en TEM soit représentative, il faut que celle-ci ait une longueur de corrélation supérieure à l'épaisseur de la lame TEM, mais bien inférieure à la longueur de la lame.

V.D.2. Caractérisations chimiques par acquisitions STEM EELS conventionnelles

Pour aller plus loin et faire une caractérisation chimique de l'échantillon défectueux, une acquisition EELS à 0,25 eV de dispersion par canal est réalisée.

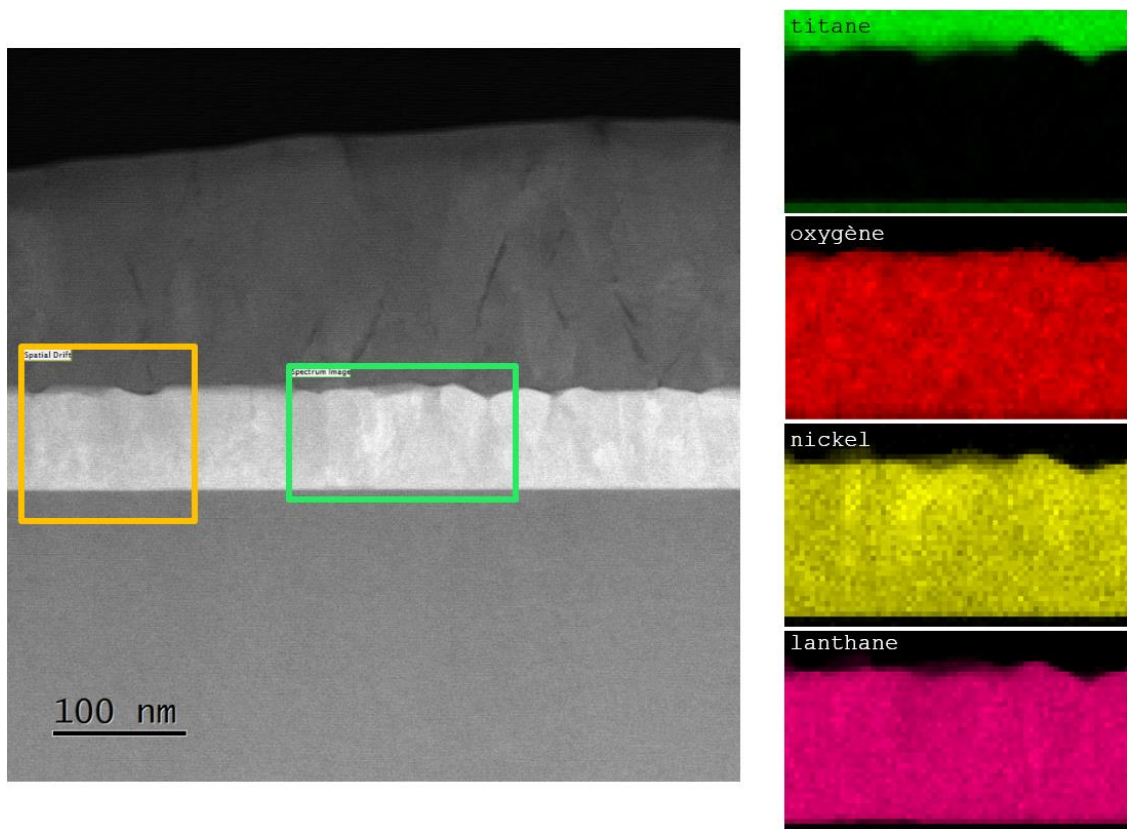


Figure V.17 : a) image STEM ADF de la zone analysée. Le cadre vert représente la zone cartographiée, le cadre jaune représente la zone de référence servant à compenser la dérive de l'échantillon. b) spectre de perte d'énergie de la zone encadrée en pointillés c) cartographies EELS du titane d) de l'oxygène e) du nickel f) du lanthane avec 0.25 eV de résolution énergétique par canaux sur l'échantillon avec électrode de titane, via GMS3 Digital Micrograph

La Figure V.17 présente les cartographies de « quantification » élémentaire obtenus par intégrations conventionnelles de l'aire sous les seuils de perte d'énergie électronique. Ces cartographies effectuées avec une dispersion de 0,25 eV par canal, ne semblent pas exposer de différences majeures avec les cartographies précédemment présentées en Figure V.9. De plus, ces cartographies semblent témoigner d'une homogénéité tout à fait comparable à celles obtenues en Figure V.9 et Figure V.10.

Une acquisition EELS avec une dispersion de 0,1 eV par canal, a également été acquise sur cet empilement défectueux. Grâce aux cartographies ainsi obtenues, il devient possible de comparer le profil de cet empilement défectueux aux les profils obtenus précédemment, présentés en Figure V.12.

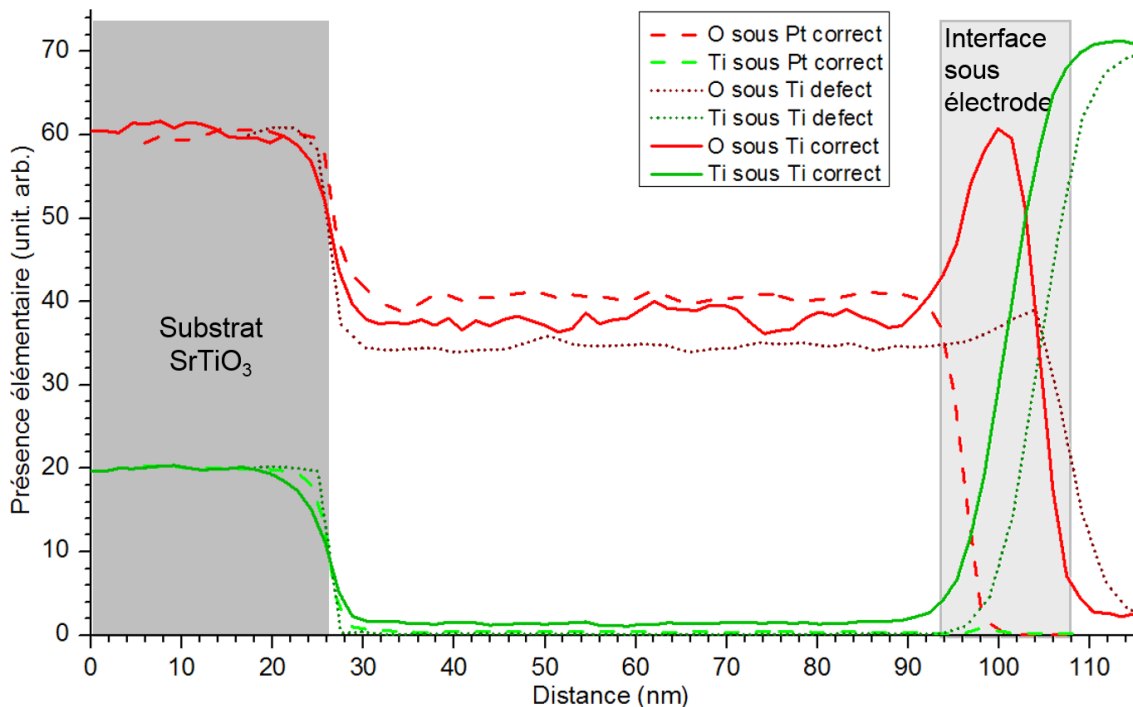


Figure V.18 : Profils des 3 lames analysées en 0.1 eV de dispersion. Les profils de distributions d'oxygène et de titane, observés sur l'échantillon défectueux est comparé aux profils précédemment observés en Figure V.12.

D'après les profils tracés en Figure V.18, il semble qu'il n'y ait pas ou très peu d'accumulation d'oxyde à l'interface avec l'électrode de titane. En ce sens, l'échantillon défectueux est représenté par des profils de distribution de titane et oxygène, bien plus semblables à ceux correspondant à la lame sous électrode de platine.

De la même façon qu'en Figure V.14, nous allons utiliser l'algorithme de démixage hyperspectral de façon à discriminer les phases chimiques formées autour de l'oxygène entre l'échantillon défectueux et l'échantillon fonctionnant correctement.

V.D.3. Discrimination des cartographies EELS par algorithme de démixage hyperspectral

Lors du traitement de données par algorithme de démixage, il est judicieux d'analyser une même zone de l'échantillon, et de donner en entrée de l'algorithme deux images ayant le même nombre de pixels. En effet, analyser deux images ayant le même nombre de pixels permet de ne pas surpondérer l'image hyperspectral d'un état électrique par rapport à l'autre. Or l'unique façon de respecter ces deux contraintes est de comparer deux images d'une résolution spatiale identique. Or, lors de cette observation STEM la cartographie EELS acquise sur l'échantillon défectueux est moins résolue que celles acquises précédemment et présentées en V.C.2.

La solution que j'ai mise en œuvre pour pallier cette différence de résolution consiste à changer la résolution de l'image, en effectuant une interpolation parabolique du 2nd degré. Cela permet alors de comparer des images ayant une résolution spatiale identique. Pour ne pas « inventer » des données, l'image la plus résolue est « dégradée » de telle sorte à augmenter la taille de ses pixels. Ici, l'image la plus résolue est celle acquise sur l'échantillon fonctionnant correctement. Cette image est ensuite rognée pour que les deux images à comparer décrivent une zone de la même dimension.

Une fois les deux images hyperspectrales acquises sur l'échantillon correct et l'échantillon défectueux, sont à la même résolution spatiale, et décrivent la même zone de l'échantillon, il devient possible de les comparer en utilisant l'algorithme de démixage, de façon détournée encore une fois. La Figure V.19 présente les résultats obtenus par la comparaison de ces deux empilements différents via l'algorithme de démixage, en utilisant encore une fois 4 composantes spectrales, de la même façon que décrit en section V.C.3.

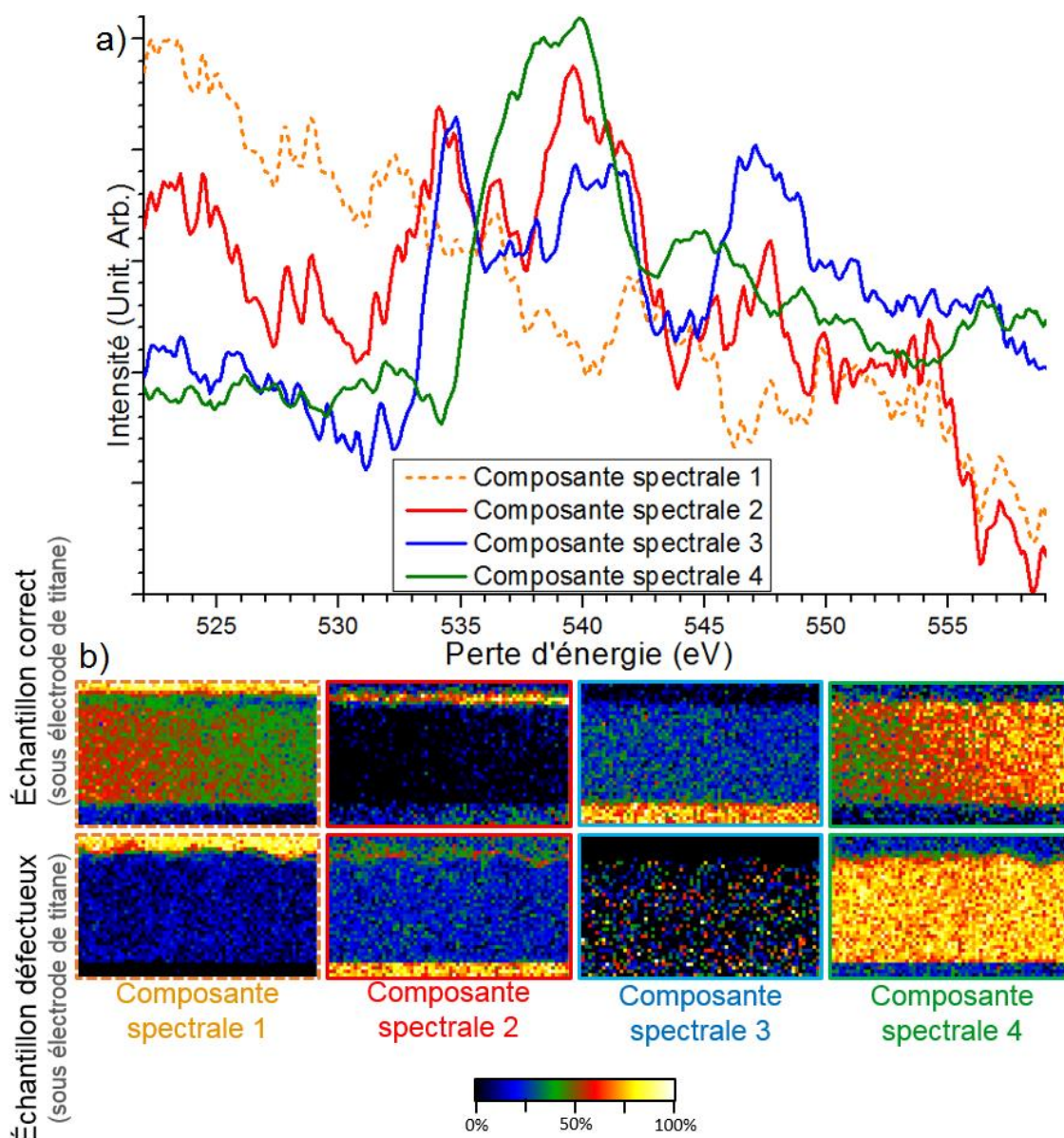


Figure V.19 : Comparaison des deux empilements mémoire « Correct sous électrode de titane » et « Défectueux sous électrode de titane » a) composantes extraites par l'algorithme de démelange basé sur VCA et optimisé au cours de mes travaux de thèse pour l'in-situ, b) Cartographies d'abondances des 4 composantes spectrales, cadrées sur la région d'intérêt et le seuil K de l'oxygène. Le fonctionnement de l'algorithme est détaillé dans la section III.B.3 de ce manuscrit.

Les composantes spectrales extraites par l'algorithme sont affichées en Figure V.19(a). Ces composantes spectrales semblent très similaires à celles extraites lors de la précédente comparaison affichée en Figure V.14, entre les empilements « sous électrode de platine » et « sous électrode de titane ». En effet, la composante spectrale 1 représente le fond continu lorsqu'il n'y a pas d'oxygène, ne contenant pas de seuil de perte d'énergie. La composante spectrale 4 est le seuil typique de l'oxygène dans le La_2NiO_4 , déjà observé précédemment en Figure V.14, la signature spectrale 3

représente le seuil de perte d'énergie caractéristique de l'oxygène dans le SrTiO_3 [50,157,163,167,184]. La signature spectrale 2 est plus difficile à interpréter, puisqu'elle est assez différente de la composante décrivant le TiO_x extraite en Figure V.14. Cette composante spectrale 2 est très proche de la signature spectrale 3, est d'ailleurs la cartographie associée affichées Figure V.19(b) vont dans ce sens, puisque cette signature sert à décrire l'interface de TiO_x dans l'échantillon correct, mais sert également à décrire le substrat de SrTiO_3 de l'échantillon défectueux. Cependant, le troisième pic de cette signature spectrale 2 est de faible intensité, et en ce sens, cette composante semble être également proche d'une composante de TiO_x quant à sa forme spectrale [148,152,158,164,184,185].

En conclusion, cette composante spectrale 2 semble être la convolution de deux signatures différentes de l'oxygène, le mélange d'une structure fine de l'oxygène dans le SrTiO_3 avec celle de l'oxygène dans le TiO_x amorphe. Il est probable que cette convolution soit la cause d'un artefact issu d'une adaptation par l'algorithme entre ces deux images hyperspectrales obtenues sur deux échantillons différents, puisque ces deux lames TEM sont le fruit de deux préparations FIB différentes, elles sont d'épaisseurs différentes, et les réglages du microscope et du spectromètre sont également susceptibles d'être différents. Ces artefacts montrent encore une fois les limites de ce traitement d'images hyperspectrales sur des échantillons distincts.

Quoi qu'il en soit les cartographies en Figure V.19 révèlent une différence certaine concernant l'interface oxydée sous l'électrode. Même si la composante spectrale 2, ne correspond pas à un seuil d'oxygène typique dans du TiO_x , il semble clair, que cette interface n'existe pas de façon aussi nette dans l'échantillon défectueux.

Ces résultats apportés par la VCA confirment donc l'importance majeure de la couche d'oxyde à l'interface entre le La_2NiO_4 et l'électrode de Ti dans le mécanisme de commutation de cet empilement mémoire. Cette couche interstitielle d'oxyde est, à priori, formée par absorption d'ions migrant depuis la couche de La_2NiO_4 lors de la croissance de l'empilement mémoire. Le couple $\text{La}_2\text{NiO}_4 / \text{Ti}$ apparait donc comme essentiel au bon fonctionnement de la mémoire.

Ces deux dernières comparaisons, décrites en section V.C.3 et V.D.3, ne sont pas idéales mais montrent tout de même que nous sommes capable, de comparer deux datacubes entre eux en utilisant ce démelange hyperspectral, et ceci, même si leur

acquisition respective n'est pas initialement à la même résolution spatiale. En effet, les traitements d'images hyperspectrales présentés en section III.B.3.d.i ont tendance à atténuer les artefacts liés à la différence de courant de sonde, de temps de scan, et des autres paramètres d'acquisitions éventuels. Tout en gardant à l'esprit que ce type de comparaison reste sujet à l'apparition de nombreux artefacts, l'idéal reste donc l'analyse TEM en *operando*, pour une annihilation totale de ces artefacts. Il est important de rappeler que la présence de la couche interstitielle de TiO_x amorphe sous l'électrode de titane était déjà détectable par analyse EELS conventionnelle, cependant la comparaison des datacubes par le traitement algorithmique a permis de passer en revue chacun des pixels de chaque image hyperspectrale, ainsi que de mettre en lumière les limites de ce traitement de données sur des échantillons différents.

Étant donné l'importance majeure que semble avoir de cette couche interstitielle d'oxyde de titane, nous allons désormais concentrer nos analyses sur cette couche.

V.E. Expérience *ex-situ*

Les résultats précédents ont montré que la couche interstitielle de TiO_x amorphe est essentielle pour le bon fonctionnement de l'empilement mémoire. Désormais, il serait intéressant de comprendre comment cette couche de TiO_x évolue au fil des commutations. L'étude de l'évolution de cette couche de TiO_x en fonction des commutations électriques pourrait nous renseigner sur la façon dont cette couche absorbe et relâche les ions d'oxygène. Pour étudier l'évolution de cette couche de TiO_x amorphe, Klaasjan Maas nous a donné deux dispositifs mémoires supplémentaires fabriqués lors de la même croissance. Ces deux dispositifs, comprennent un dispositif vierge ainsi qu'un dispositif commuté électriquement *ex-situ*.

V.E.1. Étude de la distribution des ions oxygène dans les dispositifs commutés en *ex-situ*

Lors de cette analyse, nous avons extrait un échantillon sous l'électrode de titane, dans chacun des deux dispositifs, vierge et commuté.

Les images hyperspectrales acquises sur chacun des deux échantillons ont été comparées en utilisant l'algorithme de démixage avec 4 composantes spectrales. La

Figure V.20 présente les cartographies résultantes de cette comparaison, ainsi que les composantes spectrales extraites par l'algorithme.

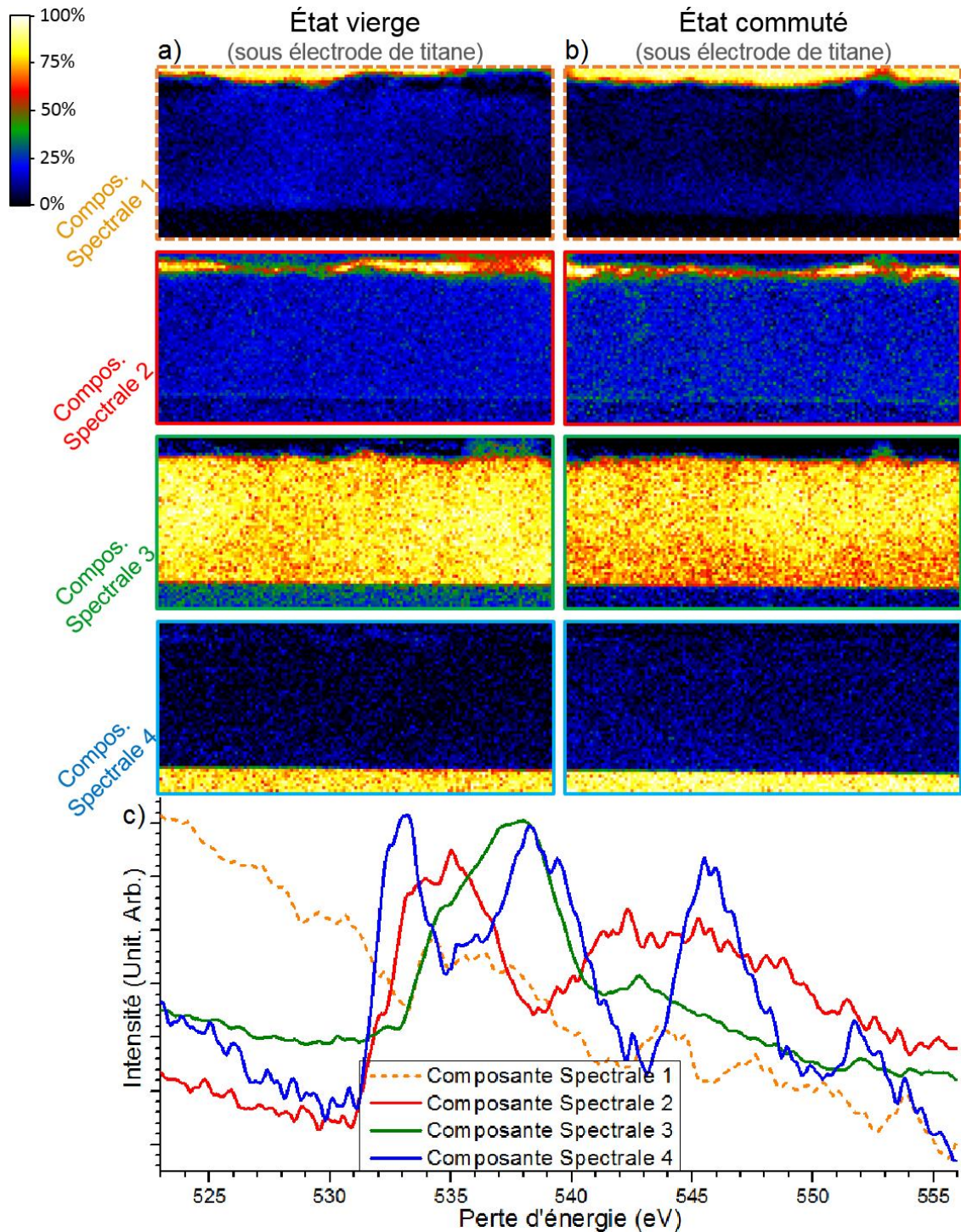


Figure V.20 : Comparaison des deux empilements mémoires en « État vierge » et « État commuté » en ex-situ a) Cartographies d'abondances des 4 composantes spectrales de l'état vierge et b) de l'état commuté, cadrées sur la région d'intérêt et le seuil K de l'oxygène, c) composantes extraites par l'algorithme de démixage basé sur VCA et optimisé au cours de mes travaux de thèse pour l'in-situ. Le fonctionnement de l'algorithme est détaillé dans la section III.B.3 de ce manuscrit.

Les cartographies d'abondances des deux empilements, vierge en Figure V.20(a) et commutés Figure V.20(b), apparaissent très similaires. Cependant, les cartographies d'abondances décrivent chacune des zones bien définies. Les composantes spectrales affichées en Figure V.20(c) extraites par l'algorithme sont aussi très claires, puisqu'elles sont assimilables à des signatures spectrales de l'oxygène déjà connu. La composante spectrale 1 ne contient pas de seuil de perte d'énergie et correspond à un fond continu. La composante spectrale 2 correspond à la structure fine de l'oxygène dans un composé de TiO_x amorphe, comme nous l'avons vu précédemment, en section V.C.3. Les composantes spectrales 3 et 4 correspondent respectivement à la forme de seuil de perte d'énergie des ions d'oxygène en structure La_2NiO_4 tétraédrique et SrTiO_3 pérovskite.

Les résultats présentés en Figure V.20 ne semblent traduire aucune différence majeure, entre les deux échantillons, vierge, et commuté de façon *ex-situ*.

V.E.2. Étude approfondie de la nature de la couche interstitielle de TiO_x

Cependant il pourrait être intéressant d'étudier plus en détails l'évolution de la couche de TiO_x à l'interface entre l'électrode de titane et la couche active de La_2NiO_4 . Pour analyser les changements éventuels de cette couche, nous avons réalisé une seconde analyse TEM *ex-situ*, de la même façon que précédemment en section V.E.1, à partir de deux nouveaux échantillons FIB extrait des mêmes empilements.

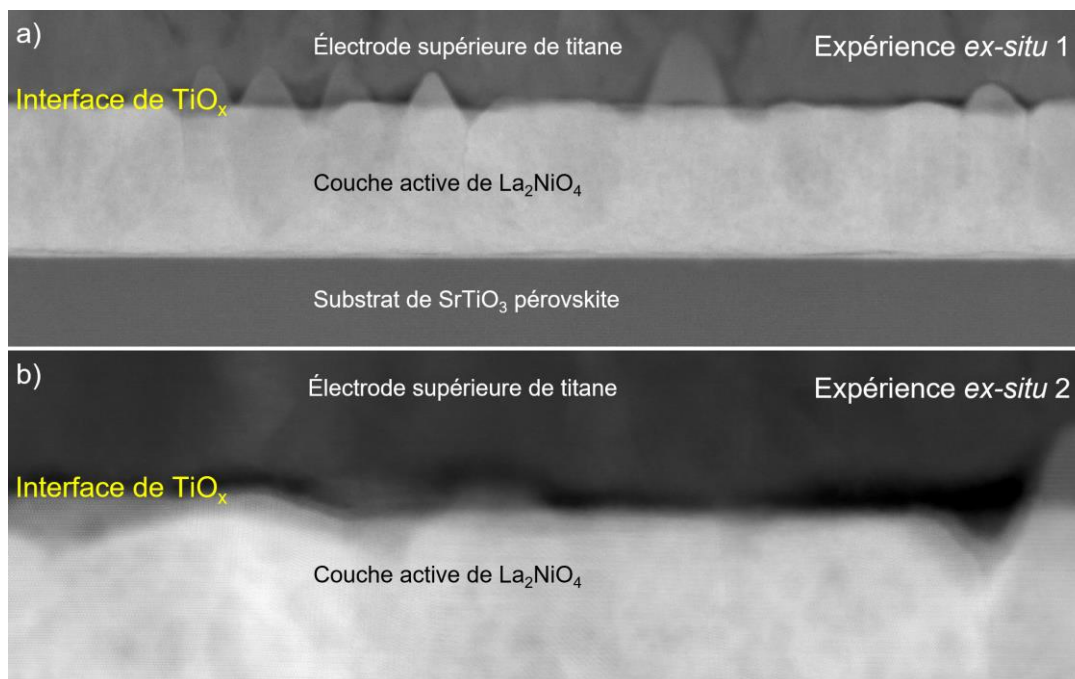


Figure V.21 : Images STEM-HAADF des deux empilements commuté en ex-situ étudiés dans la section V.E.2 de ce manuscrit. a) empilement mémoire de la première mesure en ex-situ b) empilement mémoire de la deuxième expérience.

La Figure V.21 présente respectivement les images HAADF des empilements étudiés, ici en état vierge. Des aspérités importantes sont visibles au niveau de l'interface entre l'électrode supérieure de titane et la couche active de La_2NiO_4 . Il semble en effet, que l'interface ne soit pas parfaitement plane, mais plutôt jonchée de « bosses ». Ces aspérités sont particulièrement visibles par projection en Figure V.21(a), et pourraient être due à des relaxations de contraintes mécaniques.

Ensuite les images hyperspectrales ont chacune été « démélangées » indépendamment les unes des autres par l'algorithme en utilisant 4 composantes spectrales pour chacune, de la même façon qu'affiché en Figure V.20.

La Figure V.22 présente donc les cartographies d'abondance correspondantes à la composante spectrale de l'oxygène dans le TiO_x , de ces 4 échantillons (vierge puis commuté en *ex-situ*, deux fois). Sur la Figure V.22 les cartographies d'abondances sont rognées pour n'afficher que la zone riche en TiO_x , c'est-à-dire l'interface sous l'électrode de titane.

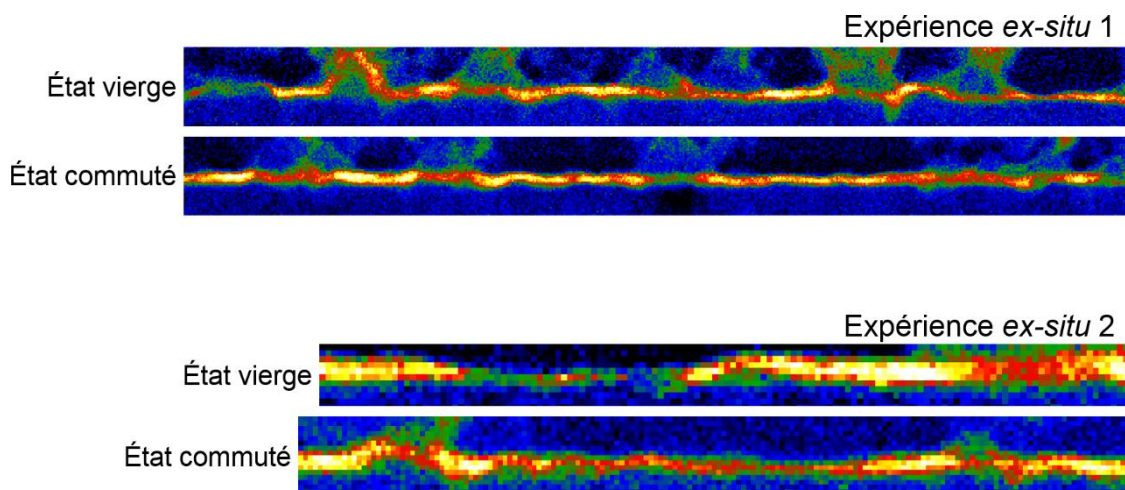


Figure V.22 : Isolation des pixels définissant la couche interstitielle de TiO_x entre l'électrode de titane et la couche active de La_2NiO_4

D'après la Figure V.22 quelques différences apparaissent, entre les états vierges et les états commutés. En effet, l'épaisseur, la rugosité et la densité de la couche de TiO_x semblent différées légèrement entre ces 4 cartographies.

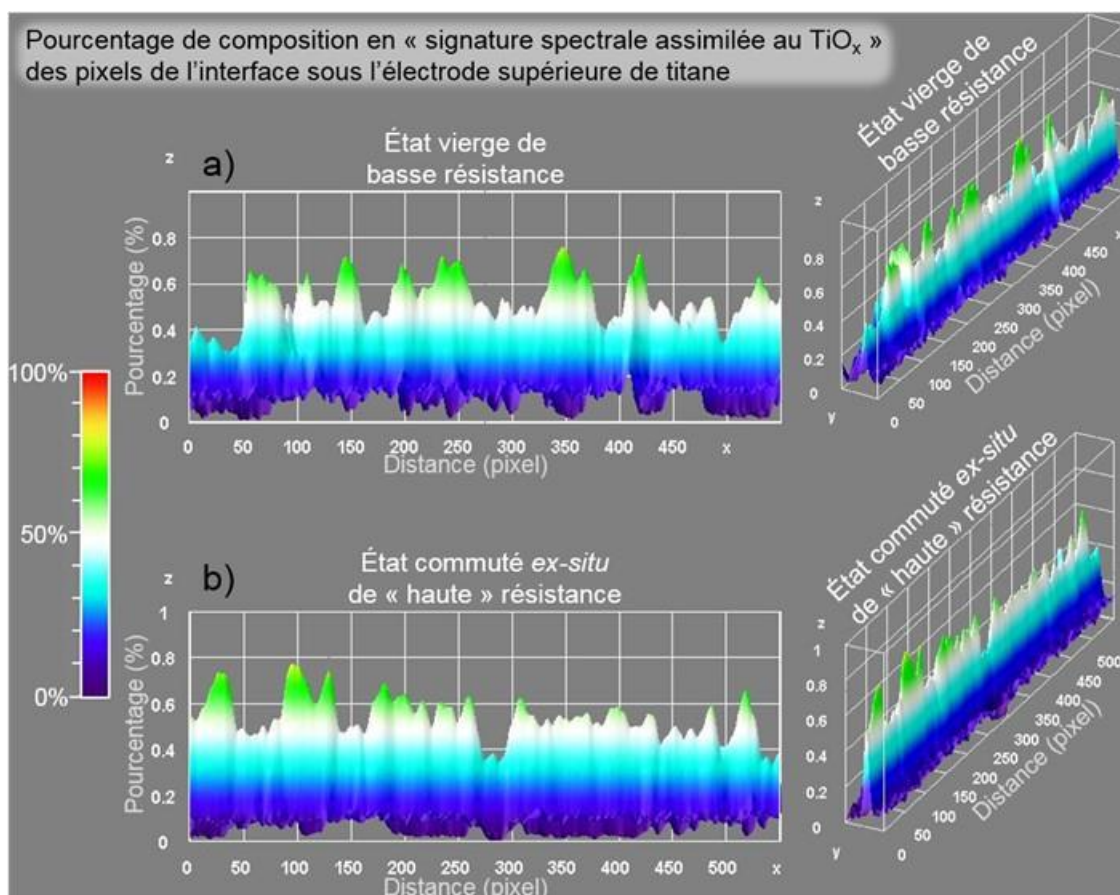


Figure V.23 : Visualisation 3D de l'abondance de signature spectrale de TiO_x amorphe entre l'électrode de titane et de la couche active de La_2NiO_4 entre l'échantillon à (a) l'état vierge et à (b) l'état commuté

De façon à mieux visualiser la densité et l'épaisseur de cette couche amorphe de TiO_x, la Figure V.23 représente les résultats des mêmes cartographies d'abondances qu'en Figure V.22, mais en 3 dimensions pour une meilleure appréciation visuelle. La hauteur est ici déterminée par le pourcentage de composition de chacune des cartographies d'abondances en composante spectrale de TiO_x.

Sur la Figure V.23(a), il semble qu'en état vierge la couche amorphe de TiO_x semble comporter davantage de maximums locaux de densité que l'état commuté en *ex-situ* présenté en Figure V.23(b). Cependant cette visualisation 3D ne permet pas une étude quantitative.

De manière à analyser de façon plus quantitative, il est possible d'ajuster une courbe gaussienne, en chaque colonne de pixel de chacune des 4 cartographies d'abondances. En ajustant l'abondance de la couche de TiO_x de cette façon, il devient possible d'étudier cette couche interstitielle de manière plus quantitative.

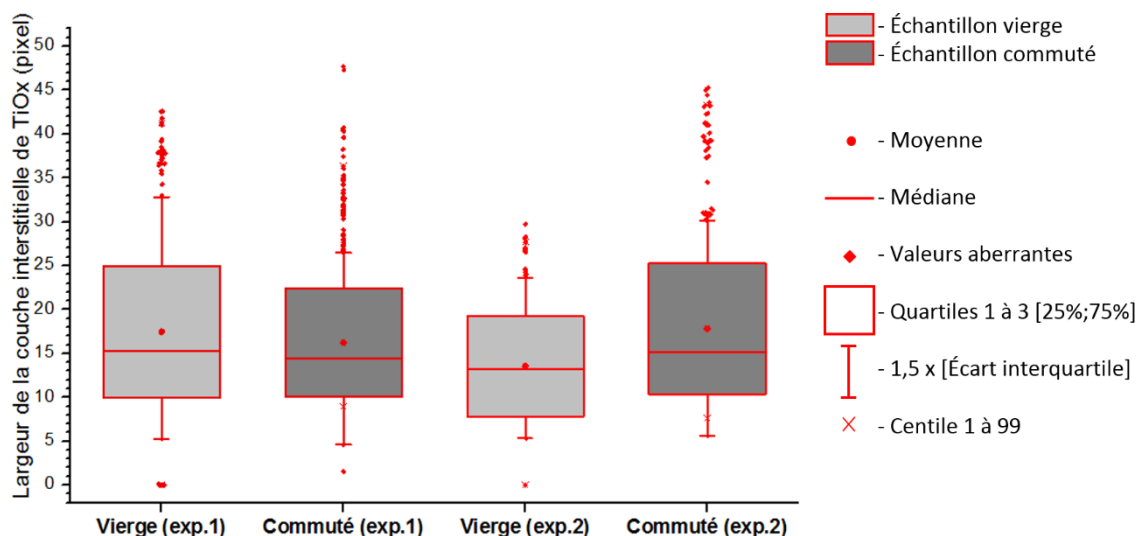


Figure V.24 : Statistiques de l'ajustement gaussien de l'abondance de la couche de TiO_x entre l'état vierge et l'état commuté des deux expériences *ex-situ* présenté sous forme de boîtes à moustaches

La Figure V.24 présente les principaux paramètres statistiques des ajustements gaussiens sur chacune des 4 images hyperspectrales, sous forme de boîtes à moustaches.

La Figure V.24 permet de visualiser de façon quantitative l'évolution de la largeur et de la densité de la couche de TiO_x, mais les résultats qu'elle présente ne semble pas permettre de conclure de façon univoque quant à cette évolution.

V.E.3. Discussion

Les empilements mémoires commutés en *ex-situ* par Klaasjan Maas, n'ont été observées en STEM EELS que plusieurs semaines plus tard. Il est donc très probable que ces empilements mémoires volatiles se soient relaxés électriquement et que les évolutions physico-chimiques éventuellement induites par ces commutations ne soient plus détectables.

Il est également possible que la préparation FIB ait pu altérer l'empilement mémoire, via le bombardement des ions gallium, conduisant ainsi les 4 lames TEM dans un état physico-chimique similaire.

Il pourrait être intéressant d'étudier la nature de la couche amorphe d'oxyde de titane en fonction de l'orientation cristalline du grain de La_2NiO_4 tétraédrique. En effet, il est tout à fait possible qu'une direction particulière de ce cristal de La_2NiO_4 puisse favoriser la migration des ions d'oxygène [186–188]. Une recherche plus approfondie sur l'existence d'une éventuelle corrélation entre l'orientation des grains de La_2NiO_4 et la nature de la couche de TiO_x pourrait donc être pertinente.

V.F. Conclusion

Nous avons commencé ce chapitre V par présenter la conception et la géométrie planaire de l'échantillon mémoire à base de La_2NiO_4 étudié ici. Quelques résultats de caractérisations effectués au préalable par Klaasjan Maas ont également été présentés, montrant la structure cristalline tétraédrique de la couche active de cet empilement mémoire.

Ensuite, nous avons présenté en section V.C la première caractérisation EELS que j'ai réalisé sur ce dispositif mémoire avec pour objectif d'étudier les différents dans la distribution d'oxygène dans la couche active sous l'électrode de titane, et celle de platine. Une analyse TEM conventionnelle a confirmé la présence d'une accumulation d'oxygène au niveau de l'interface entre l'électrode de titane et la couche active de La_2NiO_4 . Pour réaliser cette comparaison nous avons détourné l'utilisation du traitement de données algorithmique développé en l'appliquant à deux images hyperspectrales provenant de deux échantillons différents. Cette analyse à donner des résultats discutables puisque des artefacts majeurs sont apparus. Cependant, les

cartographies d'abondance ont malgré tout révélé la présence d'une couche interstitielle de TiO_x amorphe sous l'électrode de titane, alors qu'aucune accumulation d'oxygène n'a été détecté sous l'électrode de platine.

De façon à comprendre la corrélation qu'il peut y avoir entre la présence de cette couche interstitielle et le fonctionnement du dispositif mémoire, nous avons ensuite analysé un échantillon défectueux ayant pourtant été conçu selon le même protocole de conception. L'étude de cet échantillon à d'abord été faite par une analyse conventionnelle classique, qui n'a pas révélée de présence particulière d'ions d'oxygène sous l'électrode de titane. Afin de confirmer cela, nous avons fait une nouvelle comparaison par algorithme de démixage entre l'échantillon correct sous électrode de titane et l'échantillon défectueux sous électrode de titane. Cette seconde utilisation détournée de l'algorithme sur deux échantillons différentes à encore une fois donné des résultats décevants puisque d'importants artefacts sont encore présents. Cette comparaison a néanmoins apporté une information qualitative notable, puisqu'aucune cartographie d'abondance n'a révélé d'accumulation d'oxygène sous l'électrode de titane de l'échantillon défectueux. Ceci semble appuyer l'hypothèse que cette couche interstitielle de TiO_x est essentielle pour le bon fonctionnement du dispositif mémoire.

Ensuite dans la section V.E de ce chapitre, nous avons présenté les analyses de cet empilement mémoire de La₂NiO₄ commuté en *ex-situ*. Ces analyses ont été menées dans l'objectif de détecter d'éventuelles différences dans la distribution d'oxygène avant puis après commutation *ex-situ*. Ces analyses n'ont pas donné de résultats concluants puisqu'aucune différence majeure n'a été détectée. Il est possible que cette absence de différence entre les deux états électriques soit due au fait que ce dispositif mémoire est volatile et se relaxe après quelques minutes. De plus la rugosité de l'interface entre la couche active et l'électrode supérieure de titane apporte une contrainte supplémentaire.

L'utilisation détournée de l'algorithme VCA dans le processus de traitement d'image hyperspectrale, a permis d'en comprendre davantage sur la nature et le rôle de la couche d'oxyde de titane formée sous l'électrode de titane. L'utilisation de ce nouveau traitement de données donne accès à de nombreuses informations, inaccessible jusqu'à présent par l'acquisition de cartographie EELS, comme par exemple, la discrimination des différents types d'environnements proches autour des ions d'oxygène.

La possibilité de comparer la distribution chimique de l'état vierge et de l'état commuté d'une même cellule mémoire, voire même la structure électronique à l'échelle nanométrique justifie les efforts menés actuellement dans le domaine de la microscopie électronique en *operando*. Surtout dans le cas de l'étude d'une mémoire volatile comme c'est le cas dans ce chapitre V, l'observation en *operando* devient une nécessité. Aussi le TEM *operando* permet d'observer exactement la même région d'intérêt, et donc de déduire la cause des éventuelles « singularités » observées sur l'échantillon.

Conclusion Générale et Perspective

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans l'étude et le développement d'une méthode expérimentale permettant d'observer les fines variations de distribution d'ions d'oxygène à l'échelle nanométrique, lors de la polarisation électrique de dispositifs mémoires à base d'oxyde. Ce type de mémoire représente de nombreux avantages par rapport aux différents dispositifs déjà en circulation sur le marché international actuellement, aussi bien pour l'étude des réseaux neuromorphiques, pour l'informatique conventionnelle, que pour les systèmes embarqués. Pour répondre à cette problématique les Microscopes Électroniques en Transmission (TEM) ainsi que plusieurs porte-objet spécifiques ont été mis à disposition par la Plateforme de Nano-Characterisation (PFNC) de Minattec. Des protocoles expérimentaux ont été développés pour chacun de ces porte-objet dédiés à l'observation TEM en *operando*. L'efficacité de ces protocoles expérimentaux a été testée puis comparée les unes aux autres au travers de l'analyse de deux matériaux supports. Le premier est un empilement mémoire à base de SrTiO_3 pérovskite, crû par l'équipe de Regina Dittmann au Peter Grünberg Institute de Jülich. Cet empilement mémoire est déjà renseigné dans un certain nombre d'articles scientifiques, ce qui le rend très adapté pour la comparaison des résultats obtenus par notre nouveau protocole expérimental à ceux de la littérature. Le second est un empilement mémoire dont la couche active est composée de La_2NiO_4 , crû par Klaasjan Maas, au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de Minattec. Cette dernière mémoire est conçue pour les applications dans le domaine des réseaux neuromorphiques.

Pour améliorer la détection en TEM *operando* des faibles variations de distribution des ions d'oxygène dans ces dispositifs mémoires, des travaux ont été menés sur plusieurs aspects de ce type d'expérience. Des études ont été menées sur l'optimisation des préparations d'échantillon en lame mince pour la commutation électrique en *operando*, ainsi que sur la méthode d'acquisition de cartographies de spectres de perte d'énergie électronique (EELS), et enfin sur la méthode de traitement de données

d'images hyperspectrales. Plusieurs méthodes de préparation d'échantillons ont été appliquées par Sonde Ionique Focalisée (FIB) et chacune d'entre-elles est développée pour les porte-objet dédiés aux analyses TEM en *operando* qu'ils soient à pointe ou bien à puce. La méthode de traitement de données dédiée aux analyse TEM en *operando* développée pendant ces travaux de thèse est basée sur l'algorithme de démelange appelé « Vertex Component Analysis » (VCA) et a pour objectif d'automatiser la comparaison entre les acquisitions expérimentales de chacun des états électriques de l'empilement mémoire.

La première étude menée sur les dispositifs mémoires à base de SrTiO_3 , a consisté à mettre à l'épreuve notre nouveau traitement de données algorithmique. Pour cela, nous avons analysé, via notre protocole de traitement, les données brutes d'une précédente expérience effectuée sur un empilement mémoire dont la couche active est composée de SrTiO_3 cristallin et dont les résultats sont déjà publiés, de façon à confronter nos résultats avec ceux présentés dans la littérature. Une fois le bon fonctionnement de notre traitement algorithmique établi, un nouvel échantillon à base de SrTiO_3 a été analysé. L'analyse de cet échantillon novateur, composé d'une couche active de SrTiO_3 polycristallin, a été faite par STEM-EELS en *operando*, utilisant une méthode de préparation d'échantillon par FIB dédiée aux porte-objet TEM *in-situ* à puce. L'analyse des données de cette expérience s'est faite par l'association complémentaire du traitement de données conventionnel et du nouveau traitement de données algorithmique. Les résultats de cette expérience ont permis d'en apprendre davantage sur la distributions des ions d'oxygène dans ce type d'empilement mémoire, ainsi que sur les changements de valence de ces ions en fonction de l'état électrique du dispositif mémoire. De plus, l'utilisation de ce nouvel algorithme basé sur la VCA a permis de recenser de nouvelles signatures spectrales de l'oxygène, correspondantes à des environnements chimiques autour de ces ions encore jamais identifiés par STEM-EELS.

Les études premières études effectuées sur l'empilement mémoire à base de La_2NiO_4 ayant une électrode de titane, lors de mes travaux de thèse, a permis d'identifier les signatures spectrales de ce matériau encore jamais référencées par STEM-EELS. Ces signatures spectrales, jusqu'à lors non recensées, ont fait l'objet d'une contribution à la bibliothèque scientifique participative de spectres « EELS Data Base » [183]. Les premières analyses ont également permis de caractériser la structure cristalline de ce

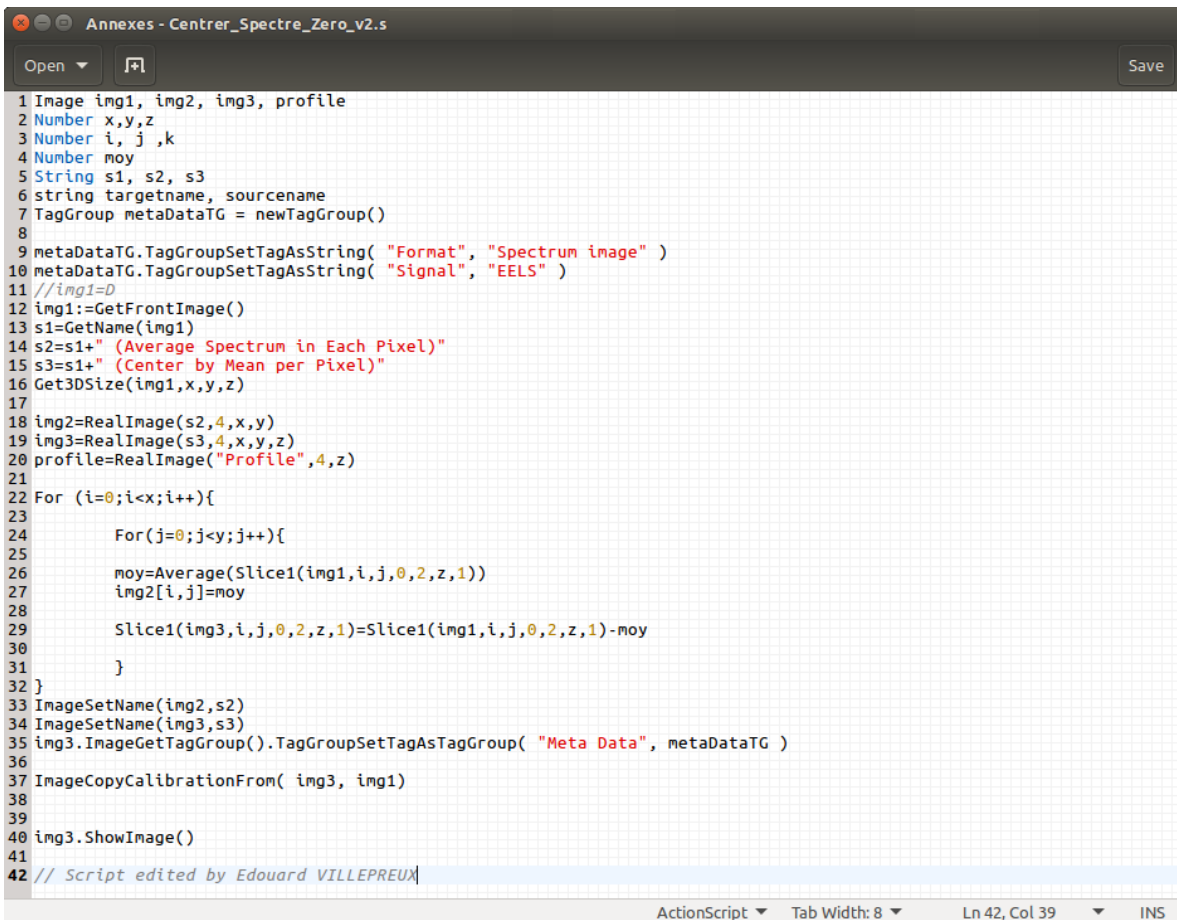
matériau. Ces premières caractérisations ont été suivies par l'analyse de deux empilements supplémentaires, l'un ayant une électrode supérieure de platine, et l'autre ayant été crû de façon nominale avec une électrode de titane mais étant défectueux. Ces caractérisations ont permis d'en apprendre davantage sur le rôle de l'électrode supérieure de cet empilement mémoire sur la distributions des ions d'oxygènes et ont également permis de comprendre l'influence de la distributions initiale des ions d'oxygène sur le fonctionnement du dispositif mémoire. Deux caractérisations par STEM-EELS en *ex-situ* ont aussi été faites sur ce type d'empilement mémoire. Il en a découlé une utilisation détournée des cartographies d'abondances générées par le traitement algorithmique, de façon à analyser la nature d'une couche interstitielle préalablement détectée.

Il serait cependant intéressant de refaire cette dernière expérience puisque lors de notre commutation électrique en *operando* l'échantillon a subi une contamination très importante au carbone, ce qui a rendu l'interprétation des spectres de perte d'énergie électronique très difficile, voire impossible. Il serait également intéressant d'améliorer encore l'acquisition des spectres EEL de façon à limiter au maximum l'altération de l'échantillon au cours de l'expérience. Une façon judicieuse d'optimiser ces acquisitions pourrait-être d'allier les protocoles algorithmiques aléatoires développés par Étienne Monier, avec les protocoles expérimentaux dédié aux analyses STEM-EELS que nous avons développés au cours de mes travaux de thèse. Un second ajout intéressant aux méthodes expérimentales que nous avons réalisées, serait de compléter notre traitement de données avec un algorithme permettant d'identifier et de trier les signatures spectrales extraites des images hyperspectrales acquises, en les comparant par exemple, avec des bibliothèque de spectres acquis de façon expérimentale, ou bien par simulation.

Annexes

Annexe A : Scripts de préparations des datacubes

Les scripts présentés dans cette Annexe A sont ceux permettant de préparer les images hyperspectrales à leur démixage par VCA. Les étapes utilisant ces scripts sont décrites en section III.B.3.d.i de ce manuscrit.



```

1 Image img1, img2, img3, profile
2 Number x,y,z
3 Number i, j ,k
4 Number moy
5 String s1, s2, s3
6 string targetname, sourcename
7 TagGroup metaDataTG = newTagGroup()
8
9 metaDataTG.TagGroupSetTagAsString( "Format", "Spectrum image" )
10 metaDataTG.TagGroupSetTagAsString( "Signal", "EELS" )
11 //img1=0
12 img1:=GetFrontImage()
13 s1=GetName(img1)
14 s2=s1+ " (Average Spectrum in Each Pixel)"
15 s3=s1+ " (Center by Mean per Pixel)"
16 Get3DSize(img1,x,y,z)
17
18 img2=RealImage(s2,4,x,y)
19 img3=RealImage(s3,4,x,y,z)
20 profile=RealImage("Profile",4,z)
21
22 For (i=0;i<x;i++){
23     For(j=0;j<y;j++){
24         moy=Average(Slice1(img1,i,j,0,2,z,1))
25         img2[i,j]=moy
26         Slice1(img3,i,j,0,2,z,1)=Slice1(img1,i,j,0,2,z,1)-moy
27     }
28 }
29
30 ImageSetName(img2,s2)
31 ImageSetName(img3,s3)
32 img3.ImageGetTagGroup().TagGroupSetTagAsTagGroup( "Meta Data", metaDataTG )
33
34 ImageCopyCalibrationFrom( img3, img1)
35
36 img3.ShowImage()
37
38 // Script edited by Édouard VILLEPREUX

```

Script Annexe A.1 : Ce script a pour objectif de recentrer tous les spectres d'une image hyperspectrale de façon à ce que leur moyenne respective soit nulle.

```

1 Image img1
2
3 Number xmin
4
5 img1=F
6
7 xmin=min(img1)
8
9 result("\n Minimum = "+xmin)
10
11 // Script edited by Edouard VILLEPREUX

```

Script Annexe A.2 : Ce script a pour objectif de trouver la valeur minimale atteinte par un spectre d'une image hyperspectrale

```

1 Image img1
2 Image img2
3
4 TagGroup metaDataTG = newTagGroup()
5
6 metaDataTG.TagGroupSetTagAsString( "Format", "Spectrum image" )
7 metaDataTG.TagGroupSetTagAsString( "Signal", "EELS" )
8
9 img1:=GetFrontImage()
10
11 // Add the minimum, number returned by the previous script "Trouver_Minimum_Spectral"
12 // Here, the example is given with a value of the minimum equal to 123
13
14 img2=img1+123
15
16 SetName( img2, GetName( img1 ) + " (UP123)" )
17 img2.ImageGetTagGroup().TagGroupSetTagAsTagGroup( "Meta Data", metaDataTG )
18 ImageCopyCalibrationFrom( img2, img1 )
19
20 ShowImage(img2)
21
22 // Script edited by Edouard VILLEPREUX

```

Script Annexe A.3 : Ce script a pour objectif de rehausser tous les spectres d'une image hyperspectrale d'une valeur déterminée


```

Annexes - Redimensionnement EELS-Image.s
Open [icon] Save
1 Image resize2D(image in, number f,number boolean){
2   image out1, out2
3
4   number sx, sy, sz
5   GetSize( in, sx, sy)
6
7   // Variant 1, bi-linear interpolation
8   out1 := ImageClone( in )
9   ImageResize( out1, 2, sx * f, sy * f )
10  out1 = Warp( in, icol / f, irow / f )
11
12  // Variant 2, nearest-neighbor interpolation / sampling
13  out2 := ImageClone( in )
14  ImageResize( out2, 2, sx * f, sy * f )
15  out2 = in[ icol / f, irow / f ]
16
17  If (boolean==0) return out1
18  If (boolean==1) return out2 // RETURN OUT1 ou OUT2
19  // Note: ImageResize() sets all values to zero and
20  // adjusts spatial calibration to keep same FOV as before
21 }
22
23 void main(){
24 image in, in_out, in_test, slice_out
25 number sx, sy, sz
26 string name1, name2
27 number f, i, boolean
28
29 f=0.7619 // scaling factor
30 boolean=0 // 0 for bi-linear interpolation
31 // 1 for nearest-neighbor interpolation
32
33 in:=GetFrontImage()
34 Get3DSize( in, sx, sy,sz )
35 TagGroup metaDataTG = newTagGroup()
36
37 metaDataTG.TagGroupSetTagAsString( "Format", "Spectrum image" )
38 metaDataTG.TagGroupSetTagAsString( "Signal", "EELS" )
39
40 name1=GetName(in)
41
42 in_out=RealImage("Test",4,sx * f, sy * f,sz)
43
44 //ImageResize( in_out, 2, sx * f, sy * f )
45
46 slice_out=RealImage("Test",4,sx, sy)
47 //ImageResize( slice_out, 2, sx * f, sy * f )
48
49
50 in_test=RealImage("Test",4,sx,sy)
51 //ImageSetName(in_out,name2)
52
53 //Slice2(in,0,0,1,0,sx,1,1,sy,1).ShowImage()
54
55 For(i=0;i<sz;i++){
56 slice_out=Slice2(in,0,0,i,0,sx,1,1,sy,1)
57 Slice2(in_out,0,0,i,0,sx*f,1,1,sy*f,1)=resize2D(slice_out,f,boolean)
58 //slice_out.ShowImage()
59 }
60
61 If (boolean==0) SetName( in_out, GetName( in ) + " (Resized by Bilinear)" )
62 If (boolean==1) SetName( in_out, GetName( in ) + " (Resized by k-NN)" )
63
64 in_out.ImageGetTagGroup().TagGroupSetTagAsTagGroup( "Meta Data", metaDataTG )
65 ImageCopyCalibrationFrom( in_out, in)
66
67 in_out.ShowImage()
68 }
69
70 Main()
71
72 // Script edited by Edouard VILLEPREUX with the great help of Loic HENRY
ActionScript Tab Width: 8 Ln 72, Col 73 INS

```

Script Annexe A.4 : Ce script a pour objectif de redimensionner la résolution spatiale d'une image hyperspectrale

Annexe B : Algorithme de démixage utilisé

Cette Annexe B a pour objectif de présenter les modifications apportées à l'algorithme de VCA édité par José Bioucas-Dias et José Nascimento, dans le but d'adapter cet algorithme à la comparaison de 2 images hyperspectrales d'un même empilement mémoire.

Les modifications ont été apportées à l'algorithme de VCA téléchargé sur la page internet personnelle de José Bioucas-Dias à l'adresse :

<http://www.lx.it.pt/~bioucas/code.htm>

Algorithme Annexe B.1

```

Comparaison_2_Datacubes.m
Open Save
1 clear all;
2 close all;
3 import_path_script;
4
5 %% Parametres globaux
6 file_name_1='ImageSpectrale_1_Etat_Vierge';
7 file_name_2='ImageSpectrale_2_Etat_Commuté';
8 extension='.dm3';
9 nb_composantes =5;
10 enregistrer_fichiers =1; %% 0=Non - 1=Oui
11 unmixing_technique='FCLS';
12 denoising=0; %% 0=Non - 1=Oui
13
14 %% Lecture des données hyperspectrales dans les fichiers DM
15 [HS_Data_Cube_1,sx1,units1]= ReadDMFile([file_name_1,extension]);
16 [HS_Data_Cube_2,sx2,units2]= ReadDMFile([file_name_2,extension]);
17
18 % Réécriture des données
19 M_1=double(HSImageToMatrix(HS_Data_Cube_1));
20 M_2=double(HSImageToMatrix(HS_Data_Cube_2));
21 M_12= double([HSImageToMatrix(HS_Data_Cube_1);HSImageToMatrix(HS_Data_Cube_2)]);
22
23 %% Débruitage PCA
24 if denoising
25
26     [coeff,score,latent,~,~,m]=pca(M_1);
27     M_1 =score(:,1:22)*coeff(:,1:22)+repmat(m,X1*Y1,1);
28
29     [coeff,score,latent,~,~,m]=pca(M_2);
30     M_2 =score(:,1:22)*coeff(:,1:22)+repmat(m,X2*Y2,1);
31
32     figure;plot(latent(1:50),'x');
33
34     [coeff,score,latent,~,~,m]=pca(M_12);
35     M_12 =score(:,1:22)*coeff(:,1:22)+repmat(m,X1*Y1+X2*Y2,1);
36
37 end
38
39 %% Démélange par VCA de l'image 1 SEULE :
40 [endm_est_VCA_1, location, ~] = vca(M_1,'Endmembers',nb_composantes);
41 switch unmixing_technique
42     case 'CLS'
43         maps_est_VCA_1 = sunsal(endm_est_VCA_1,M_1,'ADDONE','no','POSITIVITY','yes','AL_iters',2000,'TOL',
44 1e-4,'verbose','yes');
45     case 'FCLS'
46         maps_est_VCA_1 = sunsal(endm_est_VCA_1,M_1,'ADDONE','yes','POSITIVITY','yes','AL_iters',2000,'TOL',
47 1e-4,'verbose','yes');
48 end
49 display_endmembers(endm_est_VCA_1,energy_axis,[file_name_1,num2str(nb_composantes),' VCA
50 ',unmixing_technique],enregistrer_fichiers);
51 display_maps(maps_est_VCA_1',X1,Y1,[file_name_1,num2str(nb_composantes), 'VCA
52 ',unmixing_technique],enregistrer_fichiers);
53
54 %% Démélange par VCA de l'image 2 SEULE :
55 [endm_est_VCA_2, location, ~] = vca(M_2,'Endmembers',nb_composantes);
56 switch unmixing_technique
57     case 'CLS'
58         maps_est_VCA_2 = sunsal(endm_est_VCA_2,M_2,'ADDONE','no','POSITIVITY','yes','AL_iters',2000,'TOL',
59 1e-4,'verbose','yes');
60     case 'FCLS'
61         maps_est_VCA_2 = sunsal(endm_est_VCA_2,M_2,'ADDONE','yes','POSITIVITY','yes','AL_iters',2000,'TOL',
62 1e-4,'verbose','yes');
63 end
64 display_endmembers(endm_est_VCA_2,energy_axis,[file_name_2,num2str(nb_composantes),' VCA
65 ',unmixing_technique],enregistrer_fichiers);
66 display_maps(maps_est_VCA_2',X2,Y2,[file_name_2,num2str(nb_composantes), 'VCA
67 ',unmixing_technique],enregistrer_fichiers);
68
69 %% Démélange par VCA des images 1 et 2 simultanément :
70 [endm_est_VCA, location, ~] = vca(M_12,'Endmembers',nb_composantes);
71 switch unmixing_technique
72     case 'CLS'
73         maps_est_VCA_1 = sunsal(endm_est_VCA,M_12
74 (1:X1*Y1,:),'ADDONE','no','POSITIVITY','yes','AL_iters',2000,'TOL', 1e-4,'verbose','yes');
75         maps_est_VCA_2 = sunsal(endm_est_VCA,M_12(X1*Y1
76 +1:end,:),'ADDONE','no','POSITIVITY','yes','AL_iters',2000,'TOL', 1e-4,'verbose','yes');
77     case 'FCLS'
78         maps_est_VCA_1 = sunsal(endm_est_VCA,M_12
79 (1:X1*Y1,:),'ADDONE','yes','POSITIVITY','yes','AL_iters',2000,'TOL', 1e-4,'verbose','yes');
80         maps_est_VCA_2 = sunsal(endm_est_VCA,M_12(X1*Y1
81 +1:end,:),'ADDONE','yes','POSITIVITY','yes','AL_iters',2000,'TOL', 1e-4,'verbose','yes');
82 end
83
84 %% Affichage des spectres et cartographies dans Matlab
85 display_endmembers(endm_est_VCA,energy_axis,[file_name_1,file_name_2,num2str(nb_composantes),' VCA
86 ',unmixing_technique],enregistrer_fichiers);
87 display_maps(maps_est_VCA_1',X1,Y1,['ensemble',file_name_1,num2str(nb_composantes) , 'VCA
88 ',unmixing_technique],enregistrer_fichiers);
89 display_maps(maps_est_VCA_2',X2,Y2,['ensemble',file_name_2,num2str(nb_composantes) , 'VCA
90 ',unmixing_technique],enregistrer_fichiers);
91
92 %% Script edited by Martin JACOB & Edouard VILLEPREUX
93
94 Matlab Tab Width: 8 Ln 77, Col 54 INS

```

Annexe C : Composantes spectrales extraites sur l'empilement mémoire à base de SrTiO₃ cristallin

Cette annexe C présente les composantes spectrales ainsi que les cartographies d'abondances correspondantes calculées par notre traitement de données dédié aux analyses STEM-EELS en operando sur les acquisitions ayant déjà fait l'objet d'une publication. Les résultats présentés ici sont relatifs à ceux présentés en section IV.B.3 de ce manuscrit. Il est à noter que toutes les données acquises et traitées dans ce manuscrit sont en libre accès sur le site internet d'archive en ligne dataacc.org, depuis le lien suivant :

[INSEREZ URL]

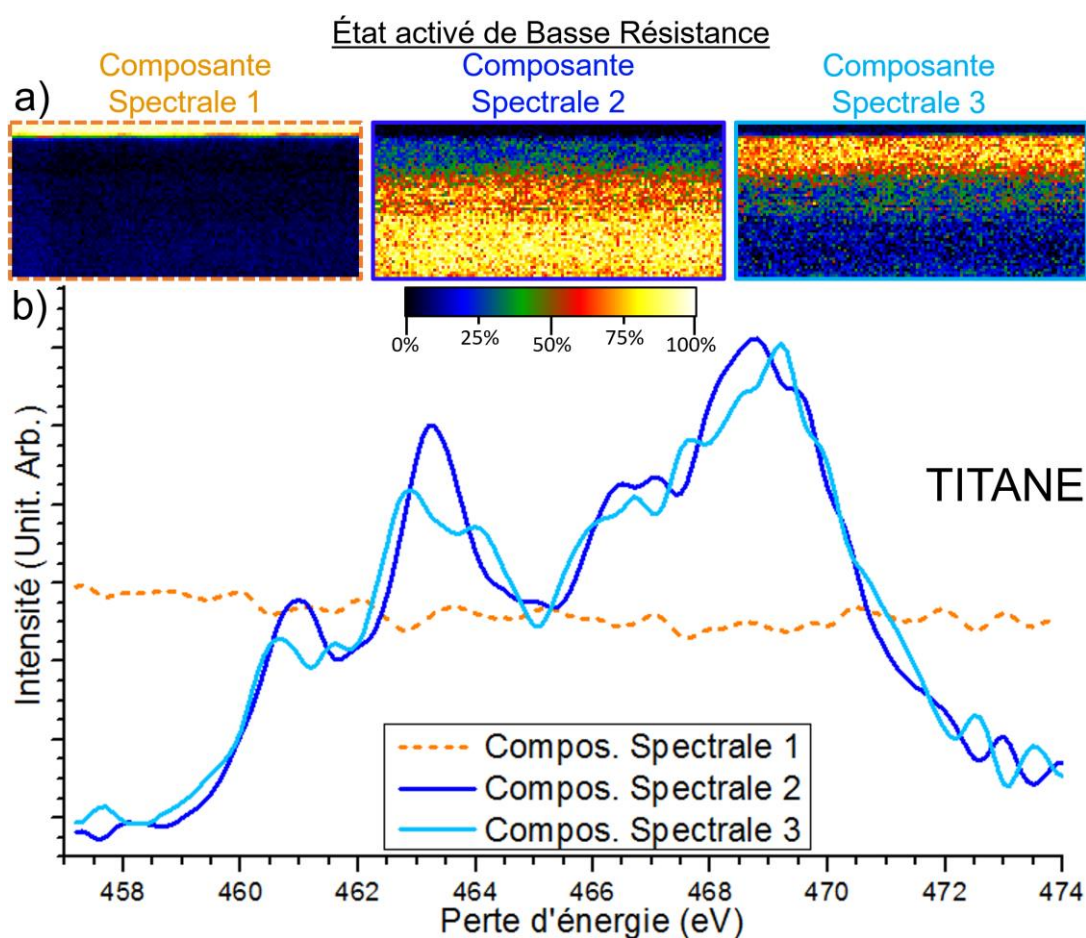


Figure Annexe C.1 : Démélange effectué sur la seule image hyperspectrale de l'échantillon en état activé de basse résistance sur la structure fine du titane

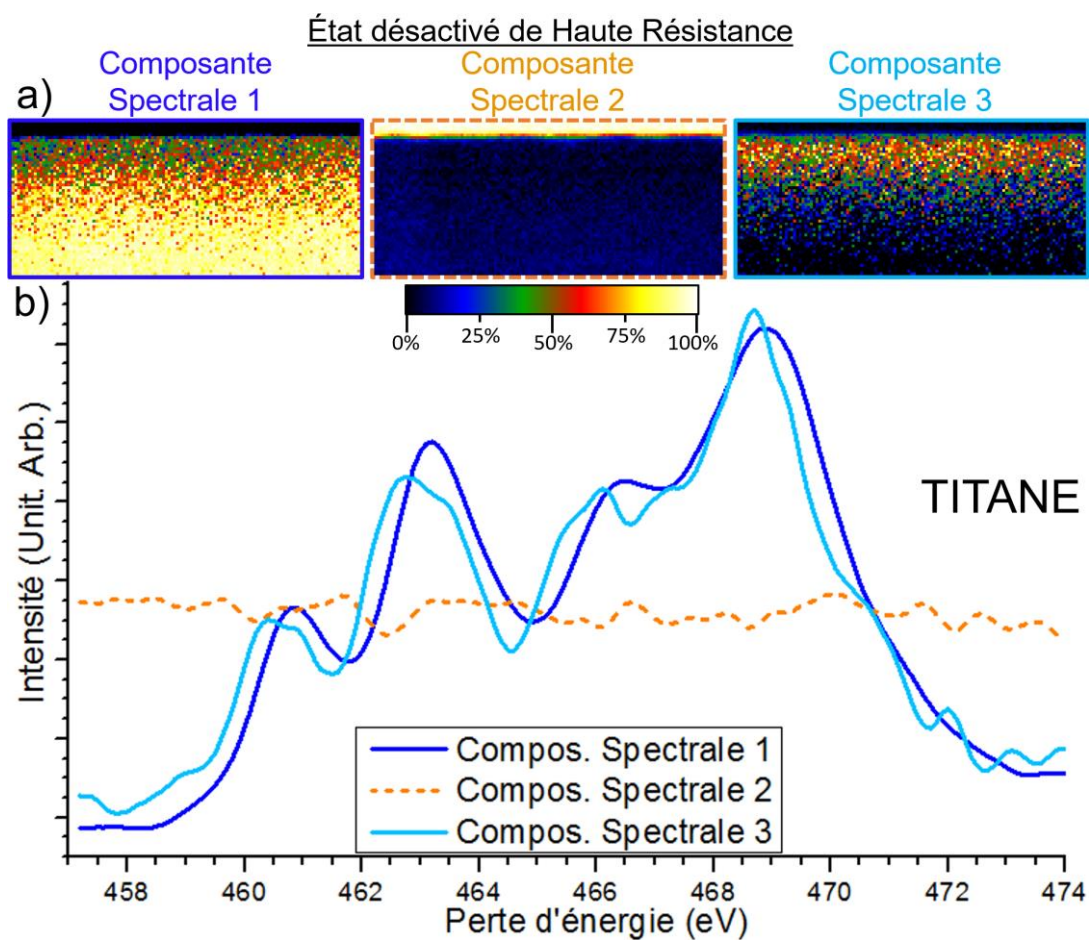


Figure Annexe C.2 : Démélange effectué sur la seule image hyperspectrale de l'échantillon en état désactivé de haute résistance sur la structure fine du titane

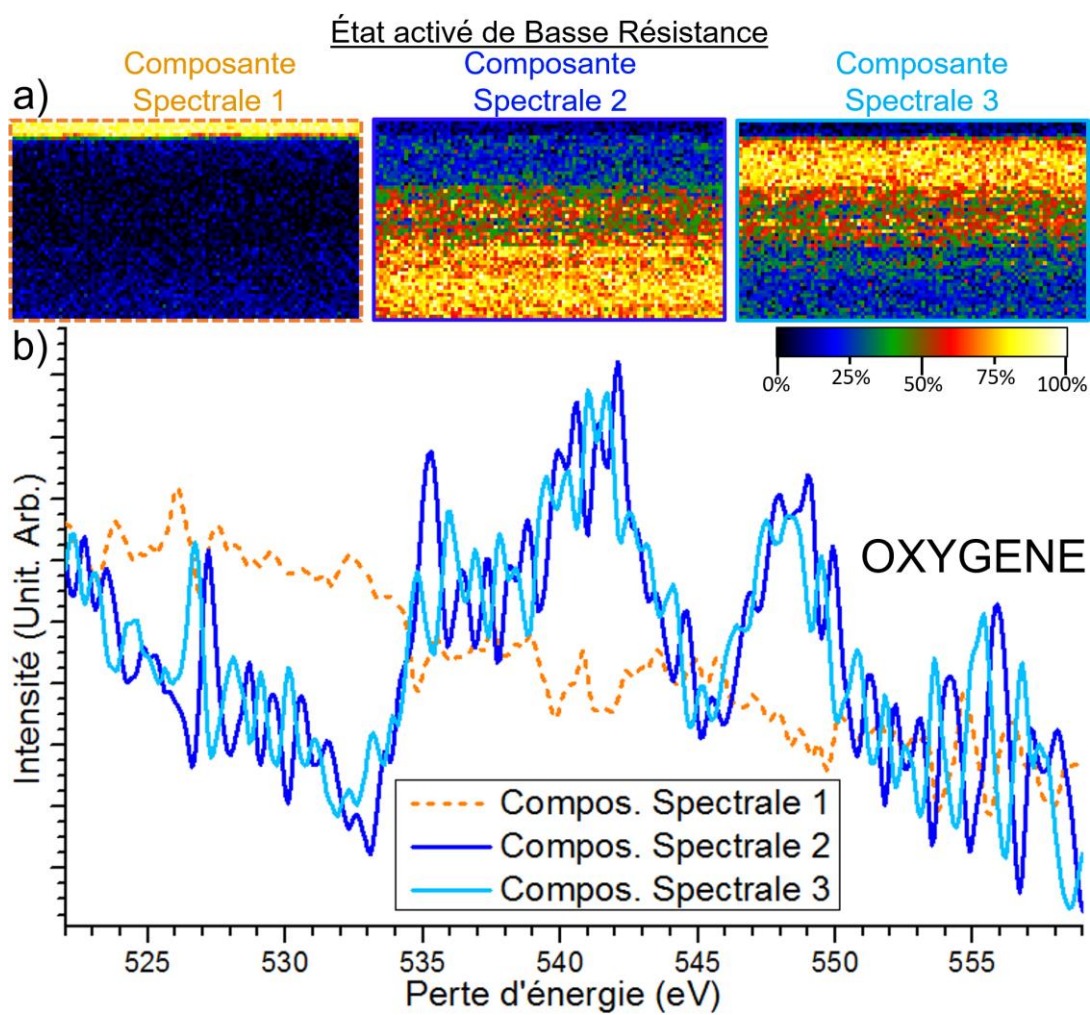


Figure Annexe C.3 : Démélange effectué sur la seule image hyperspectrale de l'échantillon en état activé de basse résistance sur la structure fine de l'oxygène

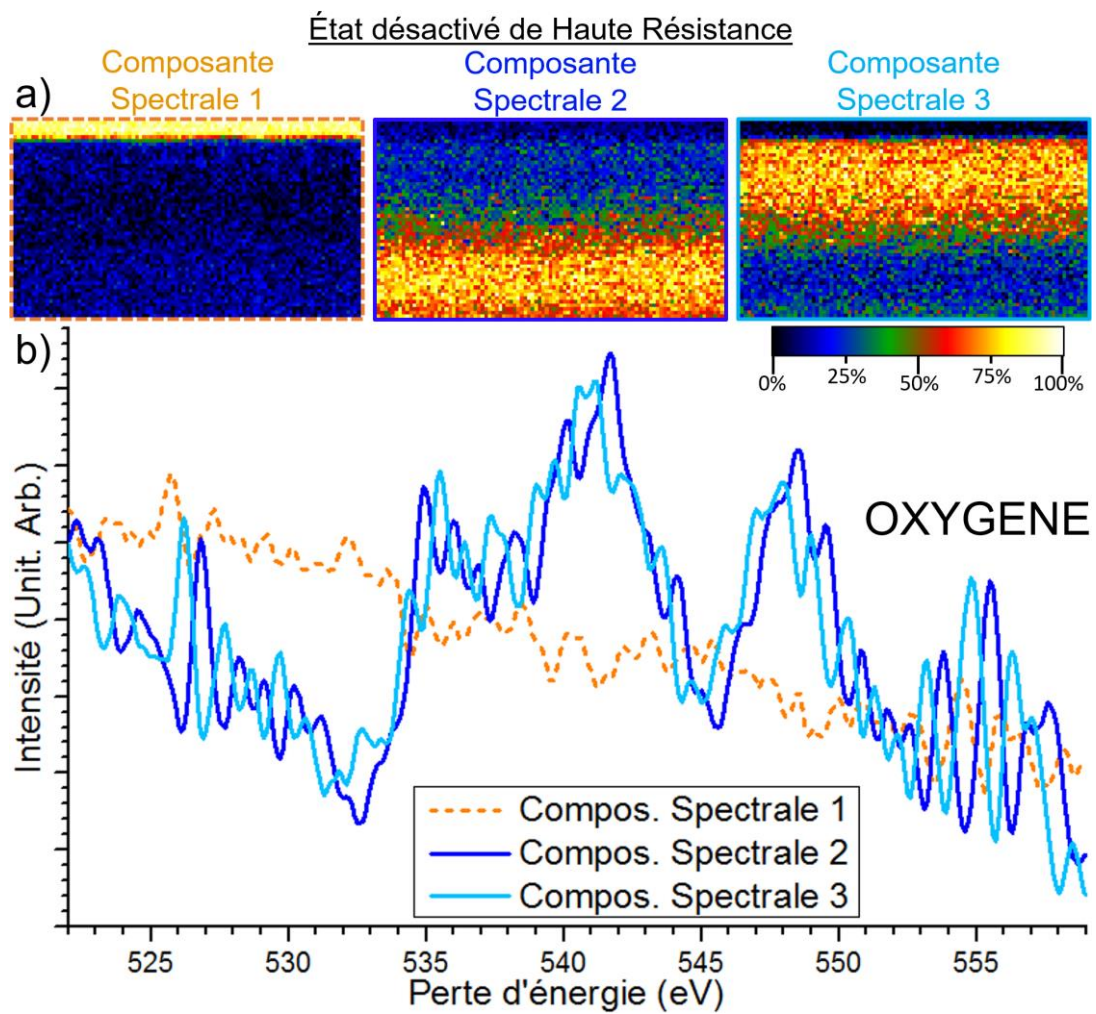


Figure Annexe C.4 : Démélange effectué sur la seule image hyperspectrale de l'échantillon en état désactivé de haute résistance sur la structure fine de l'oxygène

Annexe D : Spectres acquis et composantes spectrales extraites sur l'empilement mémoire à base de SrTiO₃ polycristallin

Cette Annexe D présente les spectres EEL bruts mesurés sur les images hyperspectrales acquises sur l'empilement mémoire à base de SrTiO₃, dont les analyses sont faites en section IV.D de ce manuscrit. Il est à noter que toutes les données acquises et traitées dans ce manuscrit sont en libre accès sur le site internet d'archive en ligne dataacc.org, depuis le lien suivant :

[INSEREZ URL]

Tous les spectres bruts présentés ici ont été moyenné sur 80 pixels adjacents les uns des autres, et chacun des spectres est seulement décalé en intensité d'une valeur toujours identique.

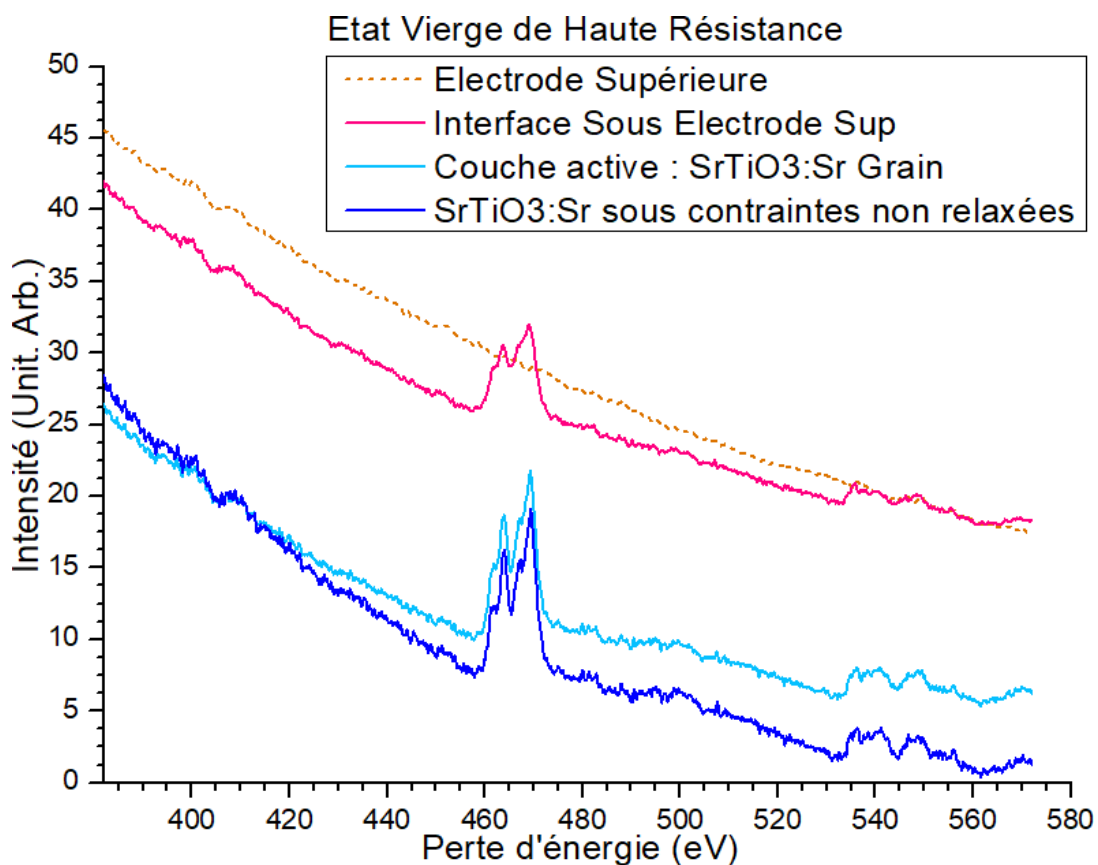


Figure Annexe D.1 : Spectres EEL mesurés sur l'image hyperspectrale de l'échantillon en état vierge de haute résistance.

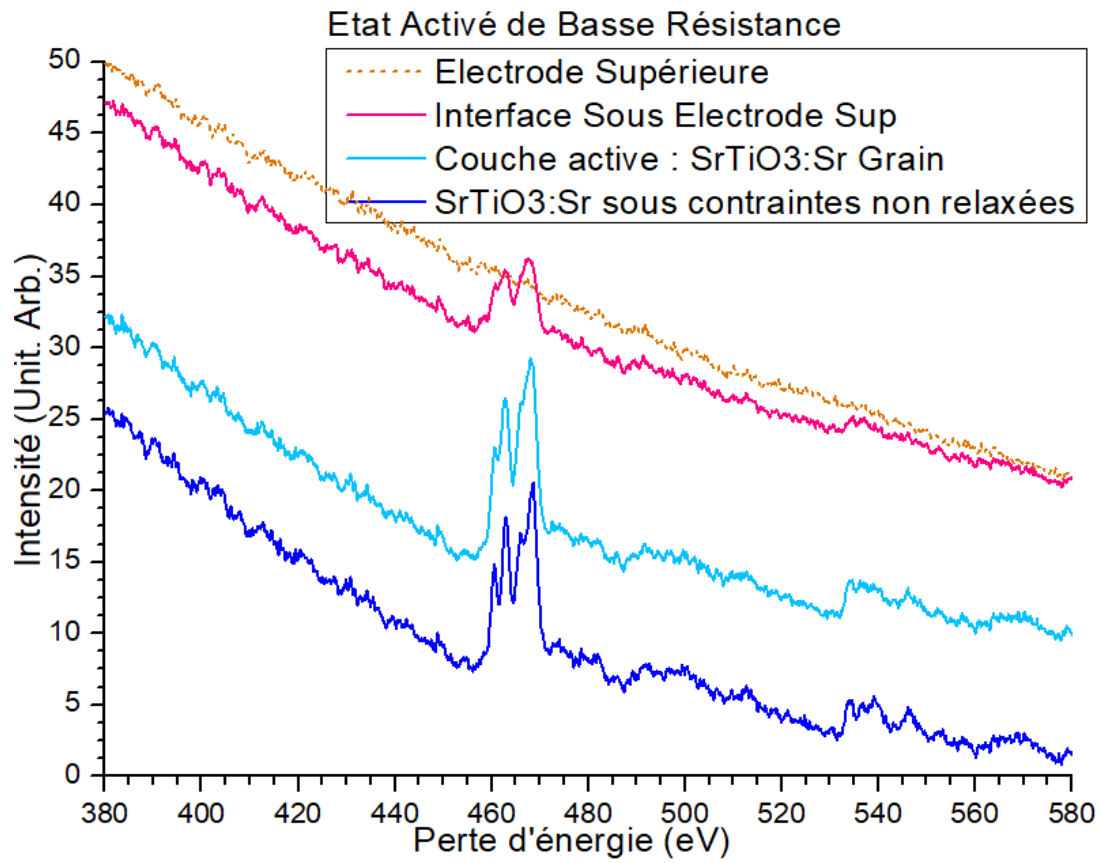


Figure Annexe D.2 : Spectres EEL mesurés sur l'image hyperspectrale de l'échantillon en état actif de basse résistance.

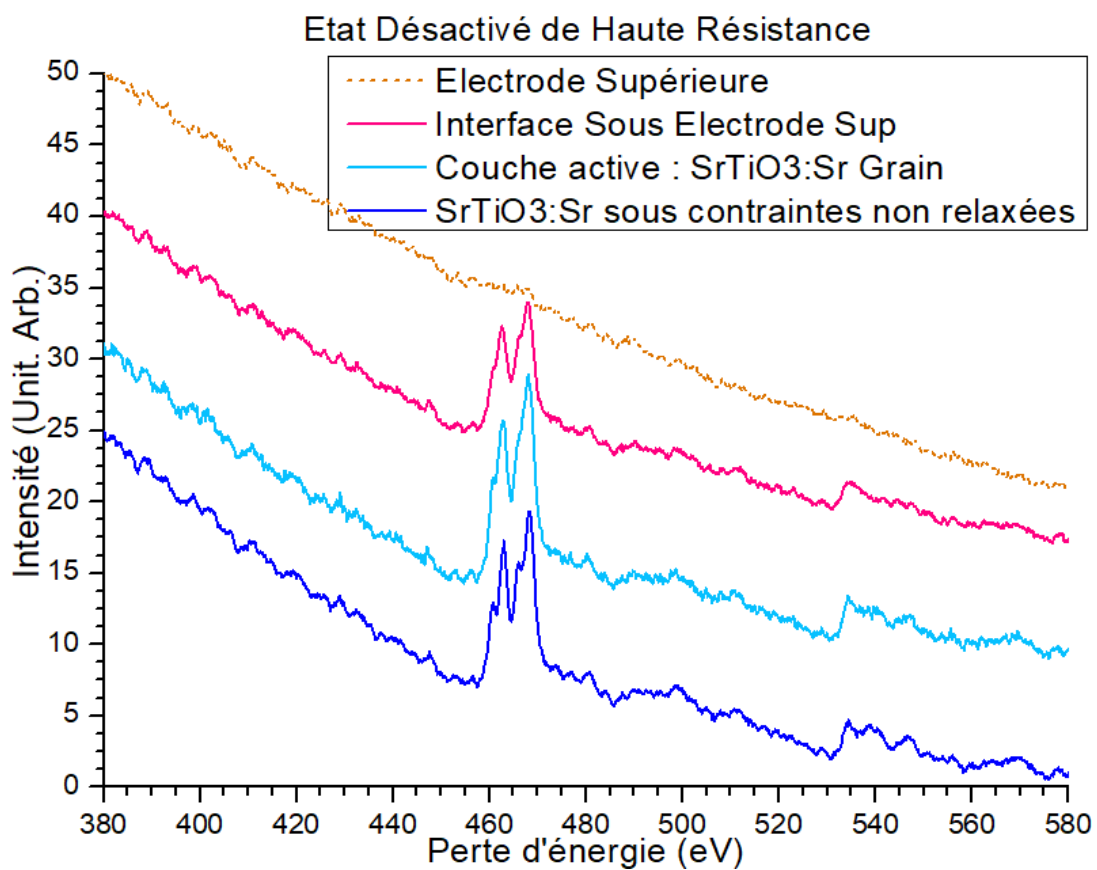


Figure Annexe D.3 : Spectres EEL mesurés sur l'image hyperspectrale de l'échantillon en état désactivé de haute résistance.

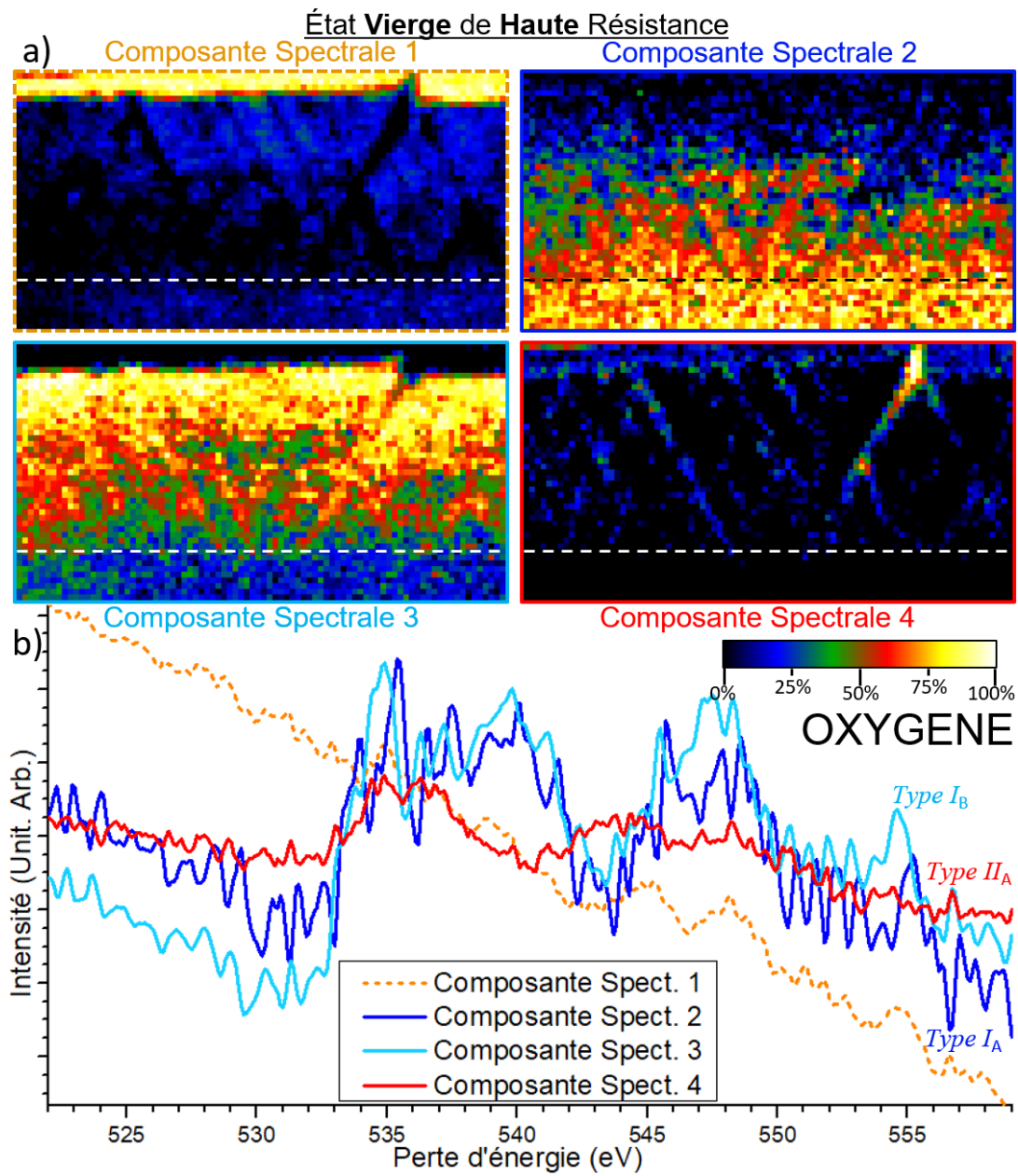


Figure Annexe D.4 : Démélange à 4 composantes effectué sur l'image hyperspectrale de l'échantillon en état vierge de haute résistance seulement et cadrée sur la structure fine de l'oxygène

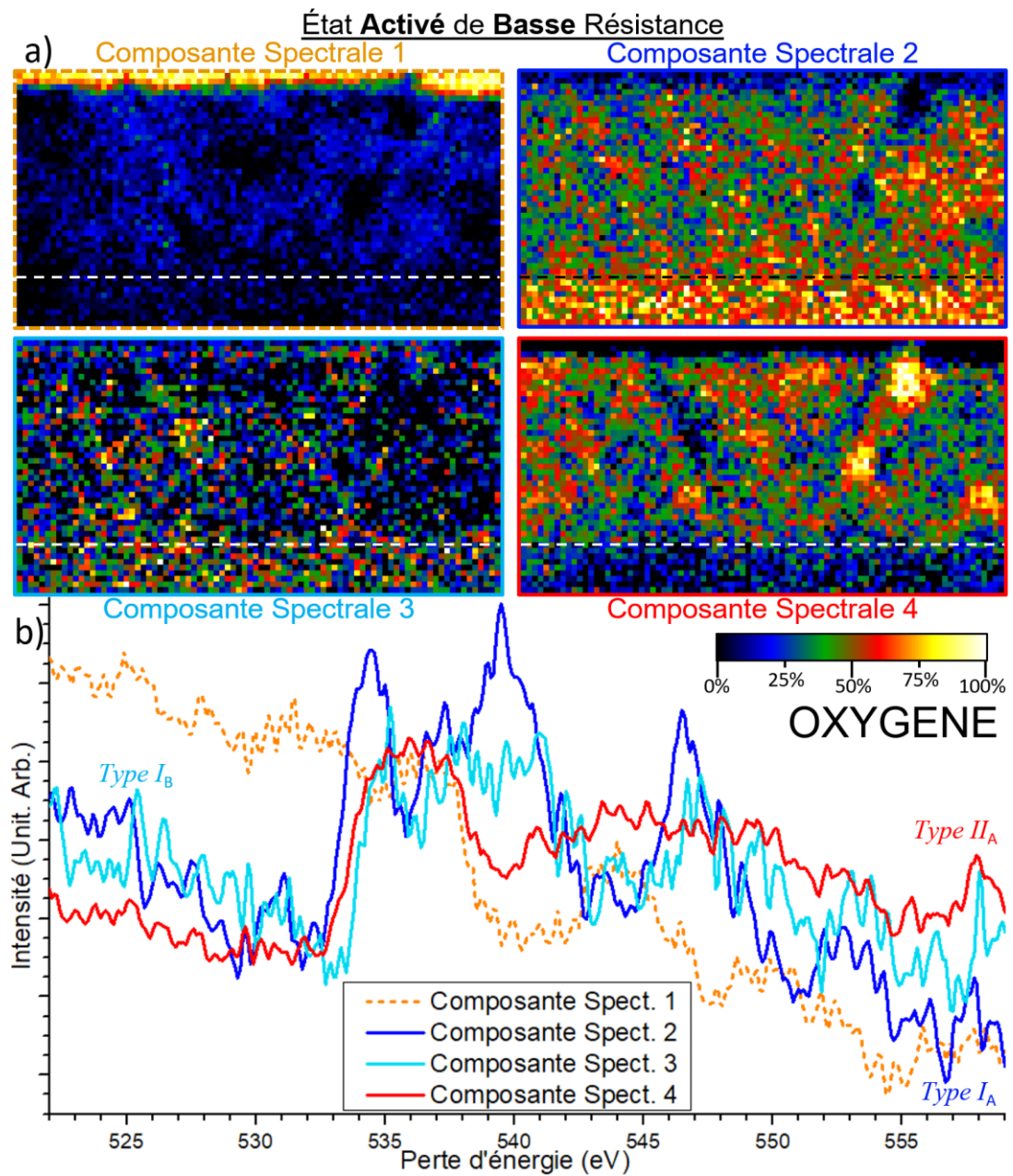


Figure Annexe D.5 : Démélange à 4 composantes effectué sur l'image hyperspectrale de l'échantillon en état activé de basse résistance seulement et cadrée sur la structure fine de l'oxygène

Les résultats présentés ci-après sont les résultats du démelange seul de l'image hyperspectrale de l'état désactivé de haute résistance. Cet état électrique de l'empilement mémoire est comparé avec l'état activé de basse résistance en section IV.D.5 de ce manuscrit.

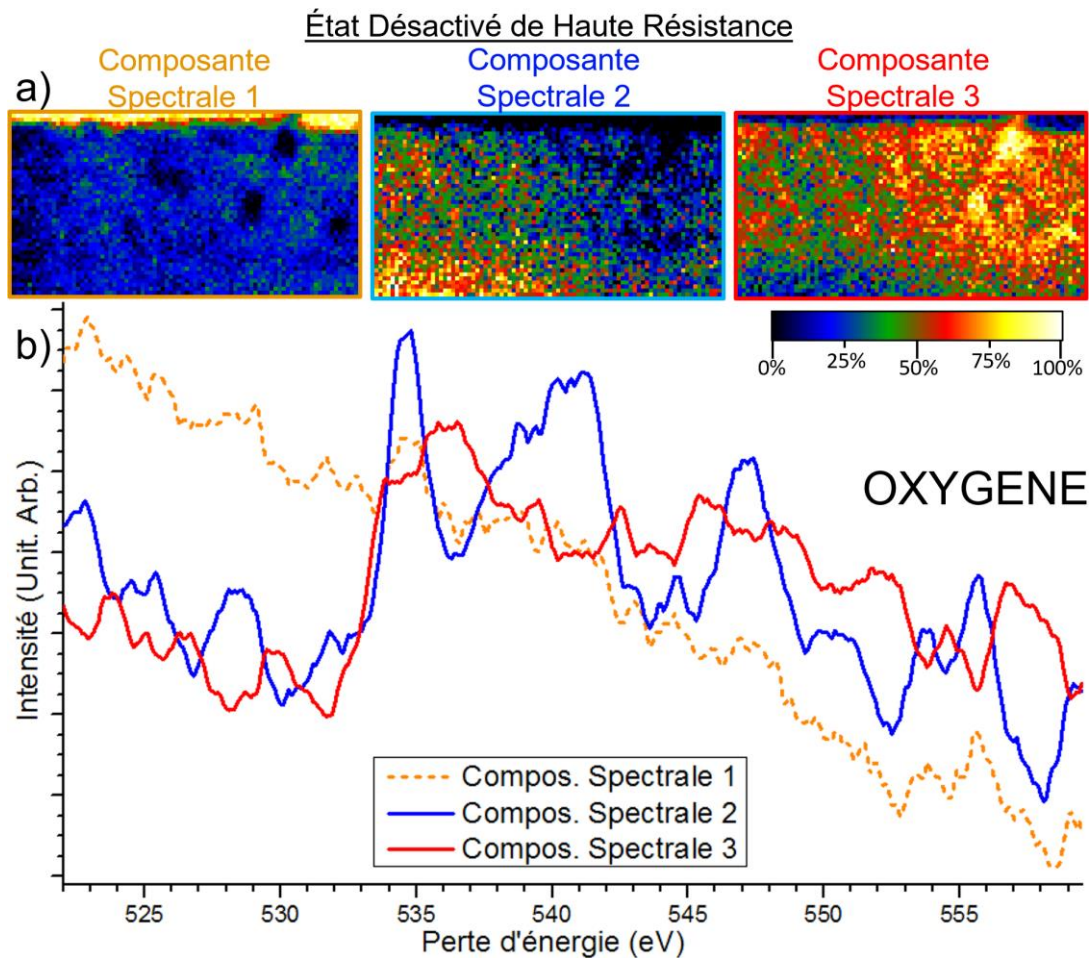


Figure Annexe D.6 : Démélange effectué sur la seule image hyperspectrale de l'échantillon en état désactivé de haute résistance sur la structure fine de l'oxygène

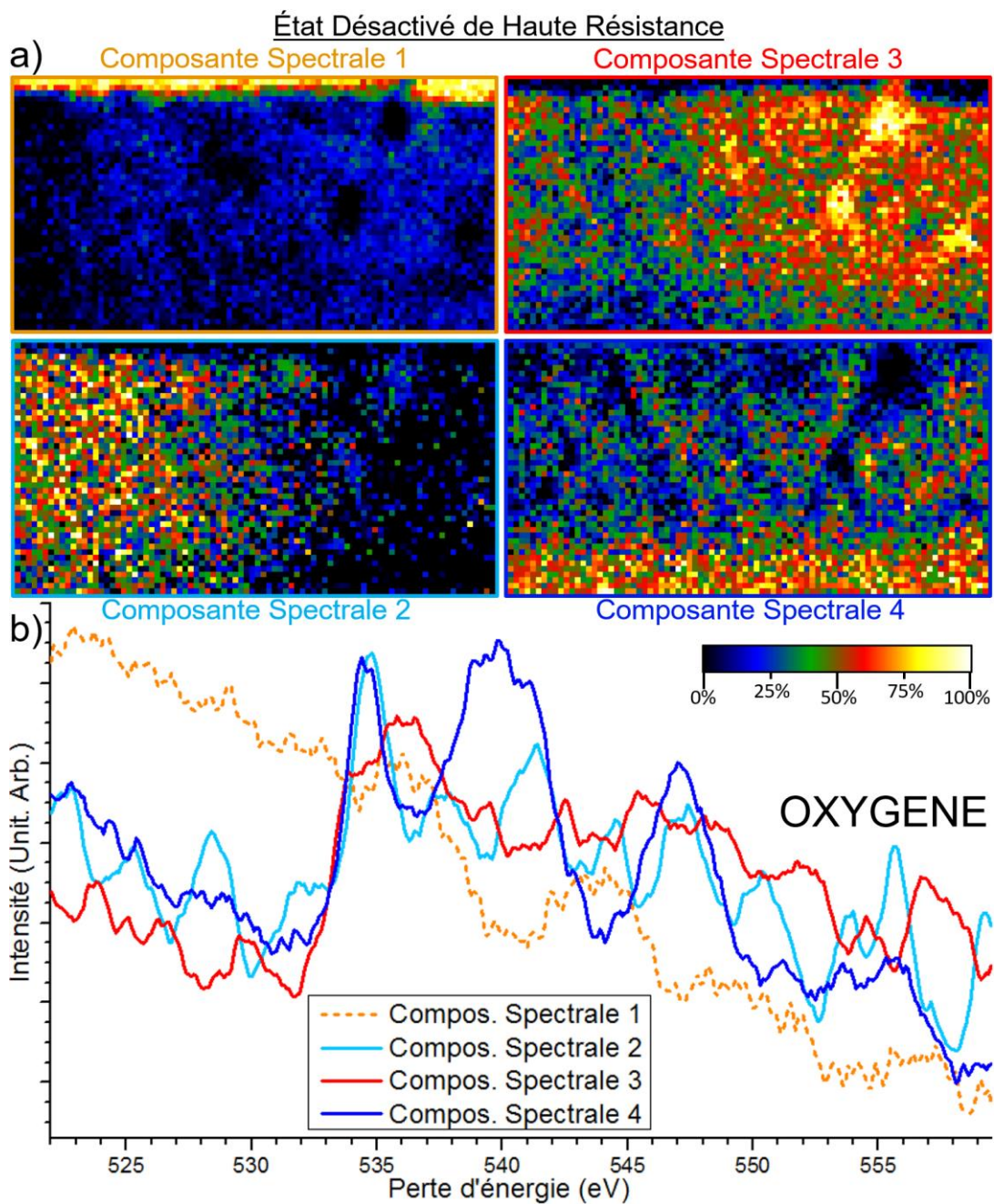


Figure Annexe D.7 : Démélange effectué sur la seule image hyperspectrale de l'échantillon en état désactivé de haute résistance sur la structure fine de l'oxygène

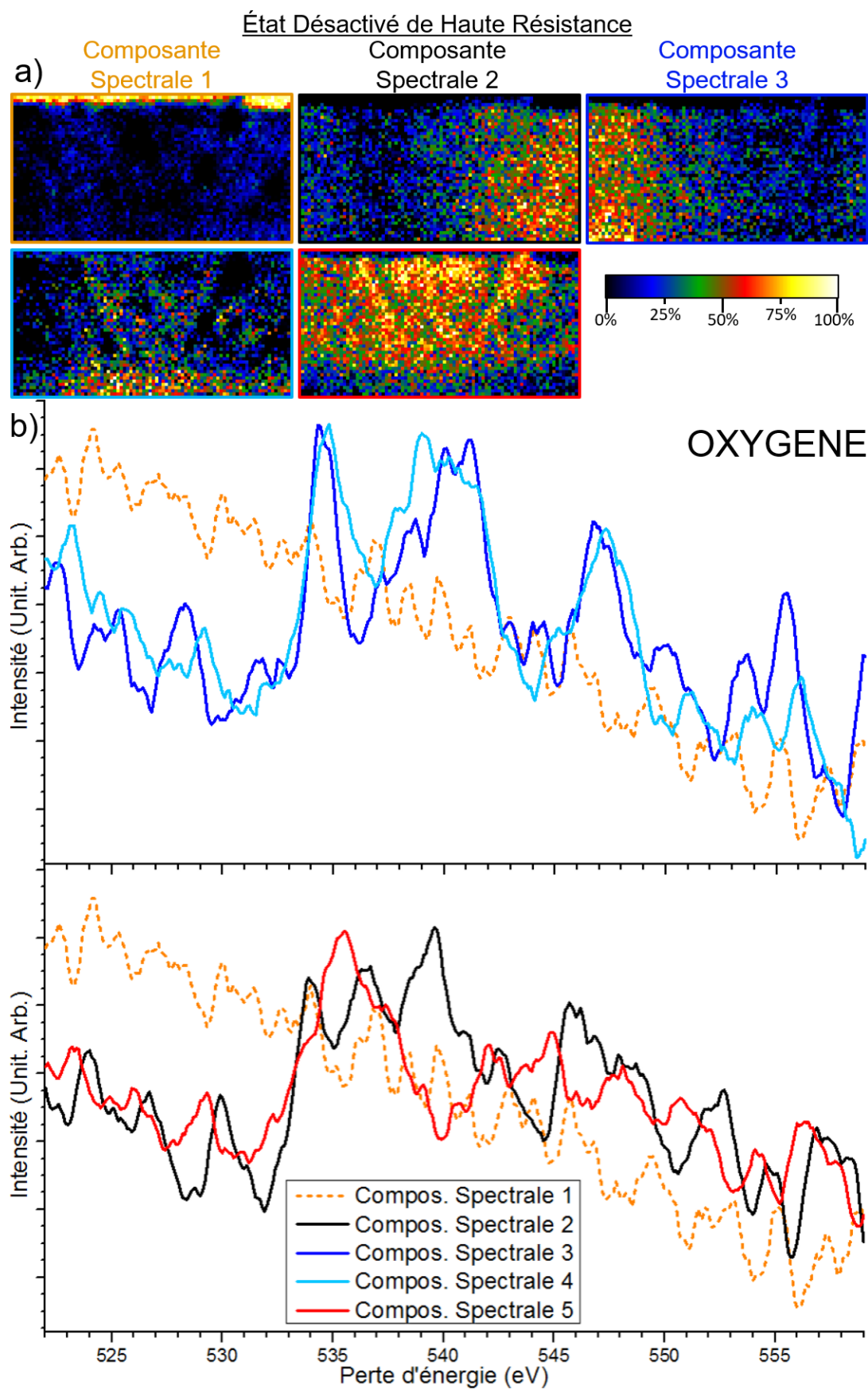


Figure Annexe D.8 : Démélange effectué sur la seule image hyperspectrale de l'échantillon en état désactivé de haute résistance sur la structure fine de l'oxygène

Annexe E : Spectres acquis et composantes spectrales extraites sur l'empilement mémoire à base de La_2NiO_4 cristallin

Les spectres bruts présentés ici sont mesuré sur la somme de 200 pixels adjacents.

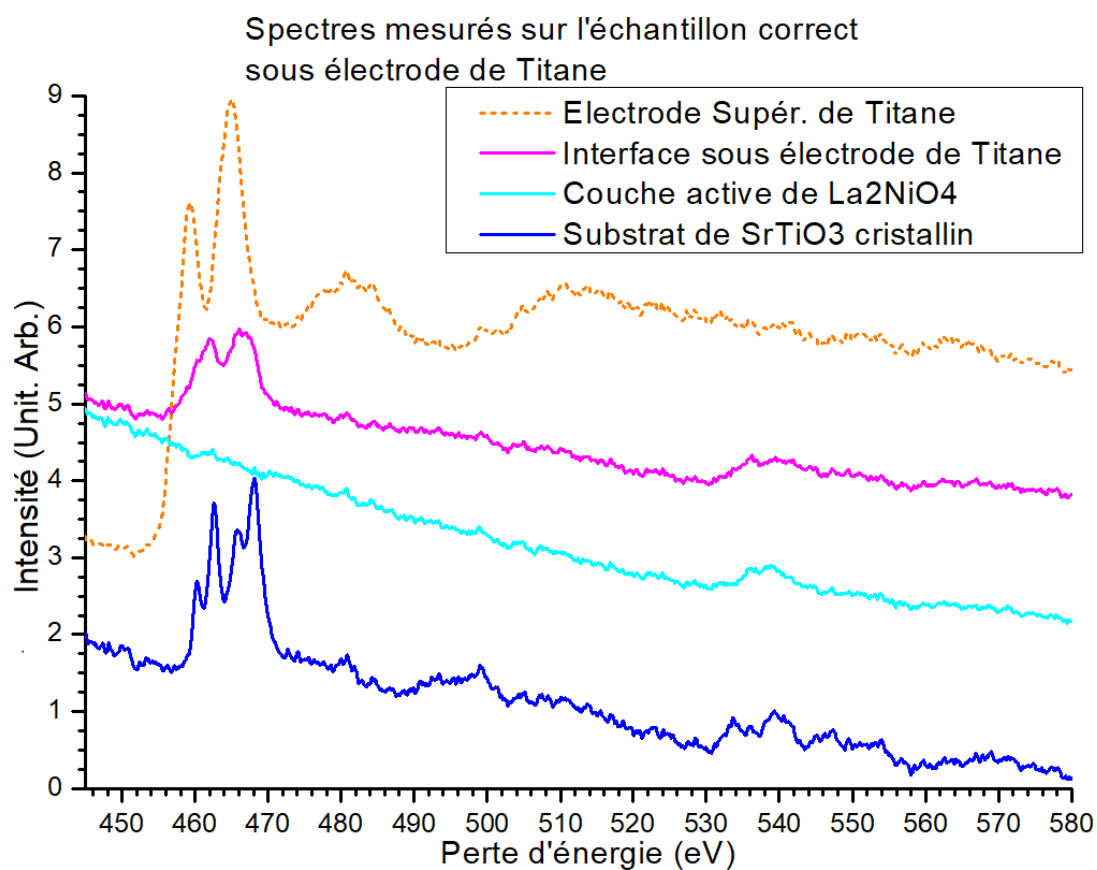


Figure Annexe E.1 : Spectres EEL mesurés sur l'image hyperspectrale de l'échantillon fonctionnant correctement en état vierge sous l'électrode de titane

Spectres mesurés sur l'échantillon correct
sous électrode de platine

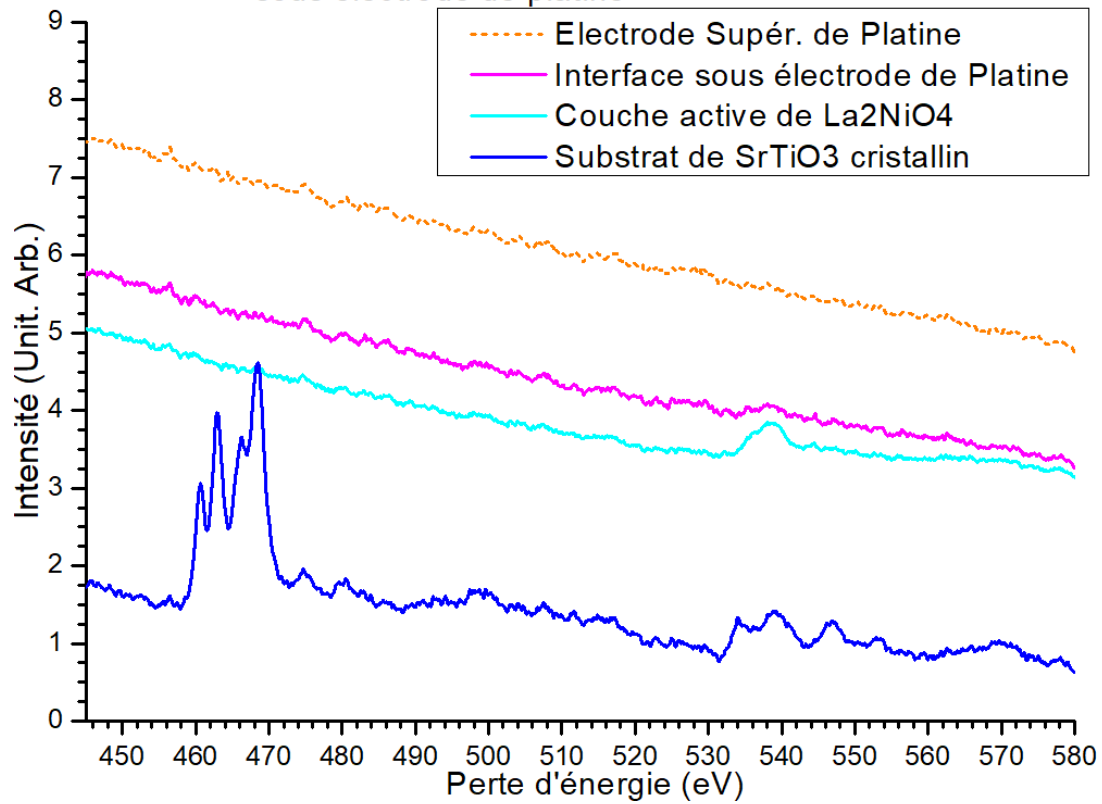


Figure Annexe E.2 : Spectres EEL mesurés sur l'image hyperspectrale de l'échantillon fonctionnant correctement en état vierge sous l'électrode de platine

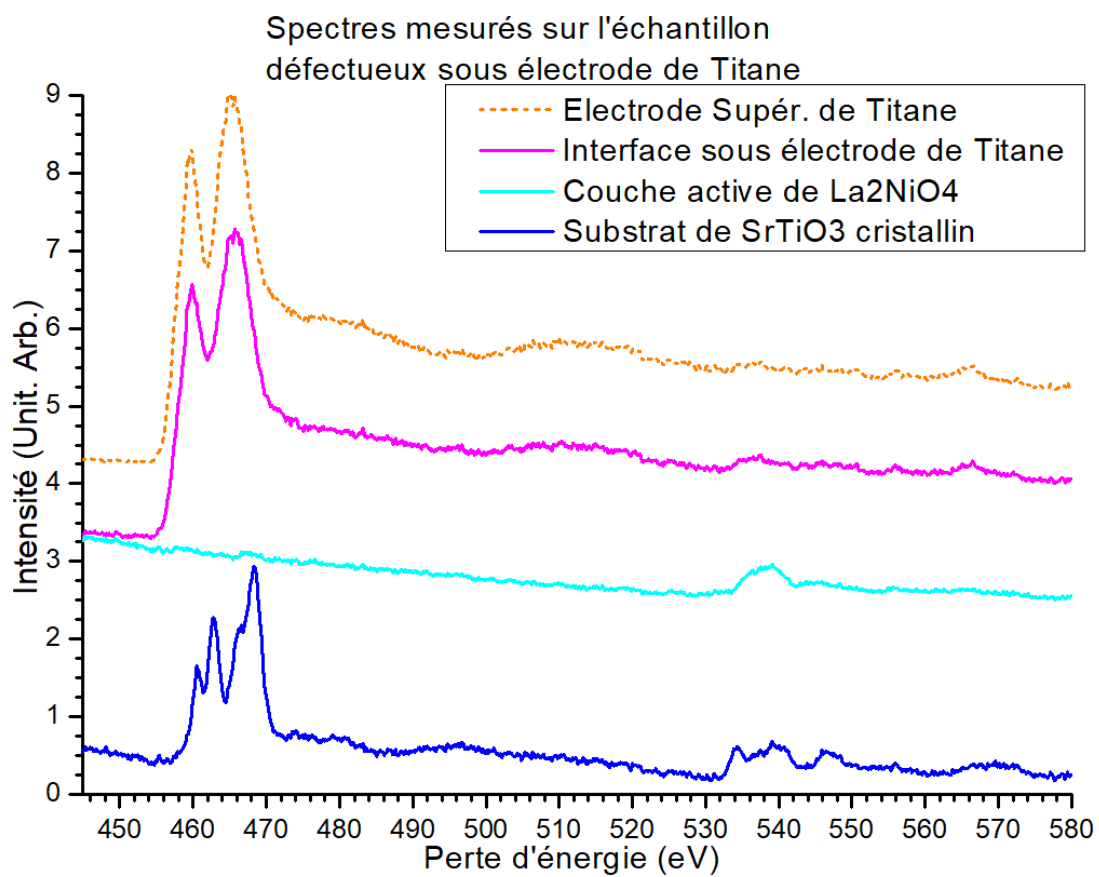


Figure Annexe E.3 : Spectres EEL mesurés sur l'image hyperspectrale de l'échantillon défectueux en état vierge sous l'électrode de titane

Références bibliographiques

- [1] D. Cooper, C. Baeumer, N. Bernier, A. Marchewka, C. La Torre, R.E. Dunin-Borkowski, S. Menzel, R. Wasser, R. Dittmann, Anomalous Resistance Hysteresis in Oxide ReRAM: Oxygen Evolution and Reincorporation Revealed by In Situ TEM, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1700212. <https://doi.org/10.1002/adma.201700212>.
- [2] M. Lamkimel, The Internet of Things, *LTE Magazine*. (2016). <https://itemagazine.com/the-internet-of-things>.
- [3] B. Heslop, By 2030, Each Person Will Own 15 Connected Devices, *MarTechAdvisor*. (2019). <https://www.martechadvisor.com/articles/iot/by-2030-each-person-will-own-15-connected-devices-heres-what-that-means-for-your-business-and-content/#>.
- [4] WeAreSocial, Hootsuite, *Digital 2019*, 2019.
- [5] Digital data storage is undergoing mind-boggling growth, *EeTimes*. (2018). http://www.eetimes.com/author.asp?section_id=36&doc_id=1330462.
- [6] M. LaPedus, Week In Review: Manufacturing, *Test*, (2020). <https://semiengineering.com/week-in-review-manufacturing-test-78/>.
- [7] Storage in big data market research report global forecast 2022, *Market Research Future*. (2020). <https://www.marketresearchfuture.com/reports/storage-in-big-data-market-2651>.
- [8] Share of big data and business analytics revenues worldwide in 2019, by industry, *Statista*. (2019). <https://www.statista.com/statistics/616225/worldwide-big-data-business-analytics-revenue/>.
- [9] 2015 International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), *Semiconductor Industry Association*. (2015). <https://www.semiconductors.org/resources/2015-international-technology-roadmap-for-semiconductors-itrs/>.
- [10] Solid State Drive (SSD) Requirements and endurance test method, *JEDEC*. (2016). <https://www.jedec.org/standards-documents/docs/jesd218b01>.
- [11] ClarivateAnalytics, Results Analysis : Publications per Years, *WebOfKnowledge*. (2019). http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=WOS&SID=F3wvW2f9kzQMmyWF7Mp&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true.
- [12] Y. de Charentenay, Emerging Non-Volatile Memory (NVM) Technologies & Markets by YOLE Development, in: 2017.
- [13] B. de Salvo, *Silicon Non-Volatile Memories: Paths of Innovation*, John Wiley & Sons, 2013.

- [14] Memristive Phenomena - From Fundamental Physics to Neuromorphic Computing (lectures notes), Rainer Waser&Matthias Wuttig, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2016.
- [15] M.M. McGibbon, N.D. Browning, M.F. Chisholm, A.J. McGibbon, S.J. Pennycook, V. Ravikumar, V.P. Dravid, Direct Determination of Grain Boundary Atomic Structure in SrTiO₃, *Science*. 266 (1994) 102–104. <https://doi.org/10.1126/science.266.5182.102>.
- [16] T.W. Hickmott, Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films, *Journal of Applied Physics*. 33 (1962) 2669–2682. <https://doi.org/10.1063/1.1702530>.
- [17] J.H. Simmons, P.B. Macedo, Analysis of Viscous Relaxation in Critical Oxide Mixtures, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 1325–1331. <https://doi.org/10.1063/1.1674972>.
- [18] ReRAM Advantages, Crossbar. (2018). <https://www.crossbar-inc.com/technology/reram-advantages/>.
- [19] H.-S.P. Wong, H.-Y. Lee, S. Yu, Y.-S. Chen, Y. Wu, P.-S. Chen, B. Lee, F.T. Chen, M.-J. Tsai, Metal–Oxide RRAM, *Proceedings of the IEEE*. 100 (2012) 1951–1970. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190369>.
- [20] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng, Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 83 (2014) 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.06.002>.
- [21] M. Prezioso, F. Merrih-Bayat, B.D. Hoskins, G.C. Adam, K.K. Likharev, D.B. Strukov, Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors, *Nature*. 521 (2015) 61–64. <https://doi.org/10.1038/nature14441>.
- [22] S. Yu, Y. Wu, R. Jeyasingh, D. Kuzum, H.-S.P. Wong, An Electronic Synapse Device Based on Metal Oxide Resistive Switching Memory for Neuromorphic Computation, *IEEE Trans. Electron Devices*. 58 (2011) 2729–2737. <https://doi.org/10.1109/TED.2011.2147791>.
- [23] B. Ku, B. Koo, A.S. Sokolov, M.J. Ko, C. Choi, Two-terminal artificial synapse with hybrid organic–inorganic perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ and low operating power energy (~47 fJ/μm²), *Journal of Alloys and Compounds*. 833 (2020) 155064. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155064>.
- [24] Z. Wang, S. Joshi, S.E. Savel'ev, H. Jiang, R. Midya, P. Lin, M. Hu, N. Ge, J.P. Strachan, Z. Li, Q. Wu, M. Barnell, G.-L. Li, H.L. Xin, R.S. Williams, Q. Xia, J.J. Yang, Memristors with diffusive dynamics as synaptic emulators for neuromorphic computing, *Nature Mater.* 16 (2017) 101–108. <https://doi.org/10.1038/nmat4756>.
- [25] J.J. Yang, D.B. Strukov, D.R. Stewart, Memristive devices for computing, *Nature Nanotech.* 8 (2013) 13–24. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.240>.
- [26] T. Ohno, T. Hasegawa, T. Tsuruoka, K. Terabe, J.K. Gimzewski, M. Aono, Short-term plasticity and long-term potentiation mimicked in single inorganic synapses, *Nature Mater.* 10 (2011) 591–595. <https://doi.org/10.1038/nmat3054>.
- [27] K. Maas, La₂NiO_{4+δ}, un Conducteur Mixte Ionique-Electronique pour les Mémoires à Changement de Valence, Université Grenoble Alpes, 2019.

- [28] C. Moreno, C. Munuera, S. Valencia, F. Kronast, X. Obradors, C. Ocal, Reversible Resistive Switching and Multilevel Recording in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Thin Films for Low Cost Nonvolatile Memories, *Nano Lett.* 10 (2010) 3828–3835. <https://doi.org/10.1021/nl1008162>.
- [29] G.W. Burr, R.M. Shelby, A. Sebastian, S. Kim, S. Kim, S. Sidler, K. Virwani, M. Ishii, P. Narayanan, A. Fumarola, L.L. Sanches, I. Boybat, M. Le Gallo, K. Moon, J. Woo, H. Hwang, Y. Leblebici, Neuromorphic computing using non-volatile memory, *Advances in Physics: X*. 2 (2017) 89–124. <https://doi.org/10.1080/23746149.2016.1259585>.
- [30] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2632–2663. <https://doi.org/10.1002/adma.200900375>.
- [31] J.E. Brewer, M. Gill, Nonvolatile Memory Technologies With Emphasis on Flash, IEEE Press Series on MicroElectronic Systems, IEEE Press Series, n.d.
- [32] Z. Wei, Y. Kanzawa, K. Arita, Y. Katoh, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, S. Fujii, K. Katayama, M. Iijima, T. Mikawa, T. Ninomiya, R. Miyanaga, Y. Kawashima, K. Tsuji, A. Himeno, T. Okada, R. Azuma, K. Shimakawa, H. Sugaya, T. Takagi, R. Yasuhara, K. Horiba, H. Kumigashira, M. Oshima, Highly reliable TaOx ReRAM and direct evidence of redox reaction mechanism, in: 2008 IEEE International Electron Devices Meeting, IEEE, San Francisco, CA, USA, 2008: pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2008.4796676>.
- [33] A. Sawa, Resistive switching in transition metal oxides, *Materials Today*. 11 (2008) 28–36. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70119-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70119-6).
- [34] S. Tappertzhofen, G. Di Martino, S. Hofmann, Nanoparticle Dynamics in Oxide-Based Memristive Devices, *Phys. Status Solidi A*. 217 (2020) 1900587. <https://doi.org/10.1002/pssa.201900587>.
- [35] R.A. De Souza, M.S. Islam, E. Ivers-Tiffée, Formation and migration of cation defects in the perovskite oxide LaMnO_3 , *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1621–1627. <https://doi.org/10.1039/a901512d>.
- [36] Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, W. Lu, Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories, *Nat Commun.* 3 (2012) 732. <https://doi.org/10.1038/ncomms1737>.
- [37] P. Calka, Nanocaractérisation d'oxydes à changement de résistance pour les mémoires résistives, Université Grenoble Alpes, 2012.
- [38] L.W. Song, S.S. Niu, Y.C. Sun, L.F. Hua, X. Zhao, W. Chen, Crystallinity dependence of resistive switching in $\text{Ti}/\text{Pr}(\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9})_2\text{Mn}_2\text{O}_7\text{Pt}$: Filamentary versus interfacial mechanisms, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 093502. <https://doi.org/10.1063/1.4867483>.
- [39] S. Stille, C. Baeumer, S. Krannich, C. Lenser, R. Dittmann, J. Perlich, S.V. Roth, R. Waser, U. Klemradt, Feasibility studies for filament detection in resistively switching SrTiO_3 devices by employing grazing incidence small angle X-ray scattering, *Journal of Applied Physics*. 113 (2013) 064509. <https://doi.org/10.1063/1.4792035>.
- [40] W. Lee, J. Park, S. Kim, J. Woo, J. Shin, G. Choi, S. Park, D. Lee, E. Cha, B.H. Lee, H. Hwang, High Current Density and Nonlinearity Combination of Selection Device Based on TaOx/TiO₂/TaOx Structure for One Selector–One Resistor Arrays, *ACS Nano*. 6 (2012) 8166–8172. <https://doi.org/10.1021/nn3028776>.

- [41] Yu.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin, S. Piskunov, D.E. Ellis, A comparative ab initio study of bulk and surface oxygen vacancies in PbTiO_3 , PbZrO_3 and SrTiO_3 perovskites, *Solid State Communications*. 149 (2009) 1359–1362. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.05.023>.
- [42] A.R. Genreith-Schriever, P. Hebbeker, J. Hinterberg, T. Zacherle, R.A. De Souza, Understanding Oxygen-Vacancy Migration in the Fluorite Oxide CeO_2 : An Ab Initio Study of Impurity-Anion Migration, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 28269–28275. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07813>.
- [43] A. Schönhal, C.M.M. Rosário, S. Hoffmann-Eifert, R. Waser, S. Menzel, D.J. Wouters, Role of the Electrode Material on the RESET Limitation in Oxide ReRAM Devices, *Adv. Electron. Mater.* 4 (2018) 1700243. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700243>.
- [44] S. Menzel, P. Kaupmann, R. Waser, Understanding filamentary growth in electrochemical metallization memory cells using kinetic Monte Carlo simulations, *Nanoscale*. 7 (2015) 12673–12681. <https://doi.org/10.1039/C5NR02258D>.
- [45] S. Menzel, M. Waters, A. Marchewka, U. Böttger, R. Dittmann, R. Waser, Origin of the Ultra-nonlinear Switching Kinetics in Oxide-Based Resistive Switches, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 4487–4492. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101117>.
- [46] G.-S. Park, Y.B. Kim, S.Y. Park, X.S. Li, S. Heo, M.-J. Lee, M. Chang, J.H. Kwon, M. Kim, U.-I. Chung, R. Dittmann, R. Waser, K. Kim, In situ observation of filamentary conducting channels in an asymmetric $\text{Ta}_2\text{O}_5-x/\text{TaO}_2-x$ bilayer structure, *Nat Commun.* 4 (2013) 2382. <https://doi.org/10.1038/ncomms3382>.
- [47] B. Arndt, F. Borgatti, F. Offi, M. Phillips, P. Parreira, T. Meiners, S. Menzel, K. Skaja, G. Panaccione, D.A. MacLaren, R. Waser, R. Dittmann, Spectroscopic Indications of Tunnel Barrier Charging as the Switching Mechanism in Memristive Devices, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1702282. <https://doi.org/10.1002/adfm.201702282>.
- [48] T. Ahmed, S. Walia, E.L.H. Mayes, R. Ramanathan, P. Guagliardo, V. Bansal, M. Bhaskaran, J.J. Yang, S. Sriram, Inducing tunable switching behavior in a single memristor, *Applied Materials Today*. 11 (2018) 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.03.003>.
- [49] T. Ahmed, S. Walia, E.L.H. Mayes, R. Ramanathan, P. Guagliardo, V. Bansal, M. Bhaskaran, J.J. Yang, S. Sriram, Data related to the nanoscale structural and compositional evolution in resistance change memories, *Data in Brief*. 21 (2018) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.09.087>.
- [50] H. Du, C.-L. Jia, A. Koehl, J. Barthel, R. Dittmann, R. Waser, J. Mayer, Nanosized Conducting Filaments Formed by Atomic-Scale Defects in Redox-Based Resistive Switching Memories, *Chem. Mater.* 29 (2017) 3164–3173. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00220>.
- [51] P. Gao, Z. Wang, W. Fu, Z. Liao, K. Liu, W. Wang, X. Bai, E. Wang, In situ TEM studies of oxygen vacancy migration for electrically induced resistance change effect in cerium oxides, *Micron*. 41 (2010) 301–305. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2009.11.010>.
- [52] Q. Zhang, X. He, J. Shi, N. Lu, H. Li, Q. Yu, Z. Zhang, L.-Q. Chen, B. Morris, Q. Xu, P. Yu, L. Gu, K. Jin, C.-W. Nan, Atomic-resolution imaging of electrically induced oxygen vacancy migration and phase transformation in $\text{SrCoO}_{2.5-\sigma}$, *Nat Commun.* 8 (2017) 104. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00121-6>.

- [53] T. Kramer, D. Mierwaldt, M. Scherff, M. Kanbach, C. Jooss, Developing an in situ environmental TEM set up for investigations of resistive switching mechanisms in Pt-Pr_{1-x}CaxMnO_{3-δ}-Pt sandwich structures, *Ultramicroscopy*. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.08.012>.
- [54] N. Dobigeon, N. Brun, Spectral mixture analysis of EELS spectrum-images, *Ultramicroscopy*. 120 (2012) 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.05.006>.
- [55] M. Shiga, K. Tatsumi, S. Muto, K. Tsuda, Y. Yamamoto, T. Mori, T. Tanji, Sparse modeling of EELS and EDX spectral imaging data by nonnegative matrix factorization, *Ultramicroscopy*. 170 (2016) 43–59. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.08.006>.
- [56] M. Duchamp, M. Lachmann, C.B. Boothroyd, A. Kovács, F.-J. Haug, C. Ballif, R.E. Dunin-Borkowski, Compositional study of defects in microcrystalline silicon solar cells using spectral decomposition in the scanning transmission electron microscope, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 133902. <https://doi.org/10.1063/1.4800569>.
- [57] N. Bonnet, N. Brun, C. Colliex, Extracting information from sequences of spatially resolved EELS spectra using multivariate statistical analysis, *Ultramicroscopy*. 77 (1999) 97–112. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(99\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(99)00042-X).
- [58] G.H. Golub, C. Reinsch, Singular value decomposition and least squares solutions, *Numer. Math.* 14 (1970) 403–420.
- [59] V. Perrier, R. Mohr, *La Décomposition en Valeurs Singulières*, (2011).
- [60] M. Türlér, Principal component analysis: comme outils d'analyse de la variabilité spectrale, in: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2006: pp. 433–459.
- [61] M. Richardson, *Principal Component Analysis*, in: 2009: p. 23.
- [62] A. Martin, *L'analyse de données*, in: *ENSIETA*, 2004: p. 119.
- [63] Q. Guo, C. Zhang, Y. Zhang, H. Liu, An Efficient SVD-Based Method for Image Denoising, *IEEE Trans. Circuits Syst. Video Technol.* 26 (2016) 868–880. <https://doi.org/10.1109/TCSVT.2015.2416631>.
- [64] J.E. Ball, S. Kari, N.H. Younan, Hyperspectral pixel unmixing using singular value decomposition, in: *IEEE International IEEE International IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium, 2004. IGARSS '04. Proceedings. 2004, IEEE, Anchorage, AK, USA, 2004*: pp. 3253–3256. <https://doi.org/10.1109/IGARSS.2004.1370395>.
- [65] J.M. Bioucas-Dias, A. Plaza, N. Dobigeon, M. Parente, Q. Du, P. Gader, J. Chanussot, Hyperspectral Unmixing Overview: Geometrical, Statistical, and Sparse Regression-Based Approaches, *IEEE J. Sel. Top. Appl. Earth Observations Remote Sensing*. 5 (2012) 354–379. <https://doi.org/10.1109/JSTARS.2012.2194696>.
- [66] N. Dobigeon, Y. Altmann, N. Brun, S. Moussaoui, Linear and Nonlinear Unmixing in Hyperspectral Imaging, in: *Data Handling in Science and Technology*, Elsevier, 2016: pp. 185–224. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63638-6.00006-1>.
- [67] M.-D. Iordache, J.M. Bioucas-Dias, A. Plaza, Sparse Unmixing of Hyperspectral Data, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*. 49 (2011) 2014–2039. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2010.2098413>.

- [68] P.M. Voyles, Informatics and data science in materials microscopy, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 21 (2017) 141–158. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.10.001>.
- [69] N. Dobigeon, J.-Y. Tourneret, C.-I. Chang, Semi-Supervised Linear Spectral Unmixing Using a Hierarchical Bayesian Model for Hyperspectral Imagery, *IEEE Trans. Signal Process.* 56 (2008) 2684–2695. <https://doi.org/10.1109/TSP.2008.917851>.
- [70] Y.M. Masalmah, Unsupervised unmixing of hyperspectral imagery using the constrained positive matrix factorization, University Of Puerto Rico Mayaguez Campus, 2007.
- [71] A. Lagrange, M. Fauvel, S. May, J. Bioucas-Dias, N. Dobigeon, Matrix cofactorization for joint representation learning and supervised classification – Application to hyperspectral image analysis, *Neurocomputing*. 385 (2020) 132–147. <https://doi.org/10.1016/j.neucom.2019.12.068>.
- [72] M. Karoui, F. Benhalouche, Y. Deville, K. Djerriri, X. Briottet, T. Houet, A. Le Bris, C. Weber, Partial Linear NMF-Based Unmixing Methods for Detection and Area Estimation of Photovoltaic Panels in Urban Hyperspectral Remote Sensing Data, *Remote Sensing*. 11 (2019) 2164. <https://doi.org/10.3390/rs11182164>.
- [73] N. Keshava, J.F. Mustard, Spectral unmixing, *IEEE Signal Process. Mag.* 19 (2002) 44–57. <https://doi.org/10.1109/79.974727>.
- [74] O. Besson, N. Dobigeon, J.-Y. Tourneret, Bayesian estimation of a subspace, in: 2011 Conference Record of the Forty Fifth Asilomar Conference on Signals, Systems and Computers (ASILOMAR), IEEE, Pacific Grove, CA, USA, 2011: pp. 629–633. <https://doi.org/10.1109/ACSSC.2011.6190078>.
- [75] J.M. Bioucas-Dias, M.A.T. Figueiredo, Alternating direction algorithms for constrained sparse regression: Application to hyperspectral unmixing, in: 2010 2nd Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing, IEEE, Reykjavik, Iceland, 2010: pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/WHISPERS.2010.5594963>.
- [76] S. Jia, Y. Qian, Constrained Nonnegative Matrix Factorization for Hyperspectral Unmixing, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*. 47 (2009) 161–173. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2008.2002882>.
- [77] Y. Qian, S. Jia, J. Zhou, A. Robles-Kelly, Hyperspectral Unmixing via $L_{1/2}$ Sparsity-Constrained Nonnegative Matrix Factorization, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*. 49 (2011) 4282–4297. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2011.2144605>.
- [78] S.A. Robila, L.G. Maciak, A parallel unmixing algorithm for hyperspectral images, in: D.P. Casasent, E.L. Hall, J. Röning (Eds.), Boston, MA, 2006: p. 63840F. <https://doi.org/10.1117/12.685655>.
- [79] Z.-L. Sun, L. Shang, An improved constrained ICA with reference based unmixing matrix initialization, *Neurocomputing*. 73 (2010) 1013–1017. <https://doi.org/10.1016/j.neucom.2009.12.016>.
- [80] B.A. Pearlmutter, A Context-Sensitive Generalization of ICA, (n.d.) 7.
- [81] V. Vigneron, V. Zarzoso, E. Moreau, R. Gribonval, E. Vincent, Latent Variable Analysis and Signal Separation, in: 2010: p. 672.

- [82] J.M.P. Nascimento, J.M.B. Dias, Vertex component analysis: a fast algorithm to unmix hyperspectral data, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*. 43 (2005) 898–910. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2005.844293>.
- [83] F. Kowkabi, A. Keshavarz, Using spectral Geodesic and spatial Euclidean weights of neighbourhood pixels for hyperspectral Endmember Extraction preprocessing, *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*. 158 (2019) 201–218. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2019.10.005>.
- [84] J.M.P. Nascimento, J.M. Bioucas-Dias, Hyperspectral Unmixing Based on Mixtures of Dirichlet Components, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*. 50 (2012) 863–878. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2011.2163941>.
- [85] R. Feng, L. Wang, Y. Zhong, Least Angle Regression-Based Constrained Sparse Unmixing of Hyperspectral Remote Sensing Imagery, *Remote Sensing*. 10 (2018) 1546. <https://doi.org/10.3390/rs10101546>.
- [86] J. Krmar, M. Vukićević, A. Kovačević, A. Protić, M. Zečević, B. Otašević, Performance comparison of non-linear and linear regression algorithms coupled with different attribute selection methods for quantitative structure - retention relationships modelling in micellar liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*. 1623 (2020) 461146. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461146>.
- [87] B. Prats Mateu, M.T. Hauser, A. Heredia, N. Gierlinger, Waterproofing in Arabidopsis: Following Phenolics and Lipids In situ by Confocal Raman Microscopy, *Front. Chem*. 4 (2016). <https://doi.org/10.3389/fchem.2016.00010>.
- [88] J. Spiegelberg, J. Ruzs, T. Thersleff, K. Pelckmans, Analysis of electron energy loss spectroscopy data using geometric extraction methods, *Ultramicroscopy*. 174 (2017) 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.12.014>.
- [89] E. Monier, T. Oberlin, N. Brun, X. Li, M. Tencé, N. Dobigeon, Fast reconstruction of atomic-scale STEM-EELS images from sparse sampling, *ArXiv:2002.01225 [Cond-Mat]*. (2020). <http://arxiv.org/abs/2002.01225> (accessed July 1, 2020).
- [90] E. Monier, T. Oberlin, N. Brun, X. Li, M. Tence, N. Dobigeon, Fast reconstruction of atomic-scale STEM-EELS images from sparse sampling – Supplementary materials, *Ultramicroscopy*. (n.d.) 13.
- [91] E. Monier, T. Oberlin, N. Brun, M. Tence, M. de Frutos, N. Dobigeon, Reconstruction of Partially Sampled Multiband Images—Application to STEM-EELS Imaging, *IEEE Trans. Comput. Imaging*. 4 (2018) 585–598. <https://doi.org/10.1109/TCI.2018.2866961>.
- [92] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, 2nd ed, Springer, New York, 2008.
- [93] J.M. Zuo, J.C.H. Spence, *Advanced Transmission Electron Microscopy*, Springer New York, New York, NY, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6607-3>.
- [94] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Springer US, Boston, MA, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9583-4>.
- [95] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission electron microscopy: physics of image formation*, 5. ed, Springer, New York, NY, 2008.

- [96] M. Schaffer, B. Schaffer, Q. Ramasse, Sample preparation for atomic-resolution STEM at low voltages by FIB, *Ultramicroscopy*. 114 (2012) 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.01.005>.
- [97] F. Yi, P.M. Voyles, Analytical and computational modeling of fluctuation electron microscopy from a nanocrystal/amorphous composite, *Ultramicroscopy*. 122 (2012) 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.07.022>.
- [98] M. KARLÍK, B. JOUFFREY, Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Formation des images, *Techniques de l'Ingénieur*. (2008). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-metallographiques-des-metaux-et-alliages-42343210/etude-des-metaux-par-microscopie-electronique-en-transmission-met-m4135/> (accessed July 2, 2020).
- [99] J. Verbeeck, P. Schattschneider, A. Rosenauer, Image simulation of high resolution energy filtered TEM images, *Ultramicroscopy*. 109 (2009) 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.01.003>.
- [100] T. Ohsuna, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Kuroda, TEM image simulation of mesoporous crystals for structure type identification, *Solid State Sciences*. 13 (2011) 736–744. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.04.028>.
- [101] A. Maltsi, T. Niermann, T. Streckenbach, K. Tabelow, T. Koprucki, Numerical simulation of TEM images for In(Ga)As/GaAs quantum dots with various shapes, *Opt Quant Electron*. 52 (2020) 257. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02356-y>.
- [102] D.E. Newbury, The New X-ray Mapping: X-ray Spectrum Imaging above 100 kHz Output Count Rate with the Silicon Drift Detector, *Microsc. Microanal.* 12 (2006) 26–35. <https://doi.org/10.1017/S143192760606020X>.
- [103] P. Statham, Digital Pulse Processing and Pile Up Correction for Accurate Interpretation of High Rate SDD Spectrum Images, *Microscopy and Microanalysis*. 13 (2007) 1428–1429. <https://doi.org/10.1017/S1431927607073242>.
- [104] H. von Harrach, P. Dona, B. Freitag, H. Soltau, A. Niculae, M. Rohde, An integrated Silicon Drift Detector System for FEI Schottky Field Emission Transmission Electron Microscopes, *Microsc Microanal.* 15 (2009) 208–209. <https://doi.org/10.1017/S1431927609094288>.
- [105] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer US, Boston, MA, 2003. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9>.
- [106] C. Grigis, S. Schamm, Element and phase identification via fine structure analysis in EELS: application to MOCVD-Y1Ba2Cu3O7– δ thin films, *Ultramicroscopy*. 74 (1998) 159–167. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(98\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(98)00040-0).
- [107] EELS atlas, EELS.Info. (2020). <https://eels.info/atlas>.
- [108] R.F. Egerton, Electron energy-loss spectroscopy in the TEM, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 016502. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/1/016502>.
- [109] W.J. MoberlyChan, D.P. Adams, M.J. Aziz, G. Hobler, T. Schenkel, Fundamentals of Focused Ion Beam Nanostructural Processing: Below, At, and Above the Surface, *MRS Bulletin*. 32 (2007) 424–432. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.66>.

- [110] G. Sir Taylor, Disintegration of water drops in an electric field, Royal Society. (1964) 383–397. <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0151>.
- [111] L.A. Giannuzzi, N.C.S. University, Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice, Springer Science & Business Media, 2006.
- [112] A. Claverie, Transmission Electron Microscopy in Micro-nanoelectronics, John Wiley & Sons, 2013.
- [113] A.J. Steckl, H.C. Mogul, S.M. Mogren, Ultrashallow Si p⁺-n junction fabrication by low energy Ga⁺ focused ion beam implantation, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena. 8 (1990) 1937–1940. <https://doi.org/10.1116/1.584878>.
- [114] S. Rajsiri, B.W. Kempshall, S.M. Schwarz, L.A. Giannuzzi, FIB Damage in Silicon: Amorphization or Redeposition?, Microsc Microanal. 8 (2002) 50–51. <https://doi.org/10.1017/S1431927602101577>.
- [115] K.A. Unocic, M.J. Mills, G.S. Daehn, Effect of gallium focused ion beam milling on preparation of aluminium thin foils, Journal of Microscopy. 240 (2010) 227–238. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2010.03401.x>.
- [116] L.A. Giannuzzi, N.C.S. University, Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice, Springer Science & Business Media, 2004.
- [117] R.G. Elliman, J.S. Williams, Advances in ion beam modification of semiconductors, Current Opinion in Solid State and Materials Science. 19 (2015) 49–67. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.11.007>.
- [118] I. Utke, P. Hoffmann, J. Melngailis, Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication, J. Vac. Sci. Technol. B. 26 (2008) 1197. <https://doi.org/10.1116/1.2955728>.
- [119] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: Third Edition, Springer Science & Business Media, 2012.
- [120] M. Ishida, J. Fujita, T. Ichihashi, Y. Ochiai, T. Kaito, S. Matsui, Focused ion beam-induced fabrication of tungsten structures, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 21 (2003) 2728–2731. <https://doi.org/10.1116/1.1627806>.
- [121] S. Matsui, T. Kaito, J. Fujita, M. Komuro, K. Kanda, Y. Haruyama, Three-dimensional nanostructure fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 18 (2000) 3181. <https://doi.org/10.1116/1.1319689>.
- [122] J.D. Jr, D.P. Nackashi, S.E. Mick, Electron microscope sample holder for forming a gas or liquid cell with two semiconductor devices, US8829469B2, 2014. <https://patents.google.com/patent/US8829469B2/en> (accessed July 3, 2020).
- [123] L.F. Allard, W.C. Bigelow, M. Jose-Yacamán, D.P. Nackashi, J. Damiano, S.E. Mick, A new MEMS-based system for ultra-high-resolution imaging at elevated temperatures, Microscopy Research and Technique. 72 (2009) 208–215. <https://doi.org/10.1002/jemt.20673>.
- [124] TT10 - Bruker AFM Probes, (n.d.). <https://www.brukerafmprobes.com/p-3442-tt10.aspx> (accessed July 3, 2020).

- [125] R.J. Kamaladasa, A.A. Sharma, Y.-T. Lai, W. Chen, P.A. Salvador, J.A. Bain, M. Skowronski, Y.N. Picard, In Situ TEM Imaging of Defect Dynamics under Electrical Bias in Resistive Switching Rutile-TiO₂, *Microsc Microanal.* 21 (2015) 140–153. <https://doi.org/10.1017/S1431927614013555>.
- [126] R.J. Kamaladasa, A.A. Sharma, Y.-T. Lai, W. Chen, P.A. Salvador, J.A. Bain, M. Skowronski, Y.N. Picard, In Situ TEM Imaging of Defect Dynamics under Electrical Bias in Resistive Switching Rutile-TiO₂, *Microscopy and Microanalysis.* 21 (2015) 140–153. <https://doi.org/10.1017/S1431927614013555>.
- [127] J.S. Lee, S. Lee, T.W. Noh, Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches, *Appl. Phys. Rev.* 2 (2015) 031303. <https://doi.org/10.1063/1.4929512>.
- [128] J. Kwon, A.A. Sharma, J.A. Bain, Y.N. Picard, M. Skowronski, Oxygen Vacancy Creation, Drift, and Aggregation in TiO₂ - Based Resistive Switches at Low Temperature and Voltage, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 2876–2883. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500444>.
- [129] S. Ambrogio, S. Balatti, Z.Q. Wang, Y.-S. Chen, H.-Y. Lee, F.T. Chen, D. Ielmini, Data retention statistics and modelling in HfO₂ resistive switching memories, in: 2015 IEEE International Reliability Physics Symposium, 2015: p. MY.7.1-MY.7.6. <https://doi.org/10.1109/IRPS.2015.7112810>.
- [130] M. Wu, A. Tafel, P. Hommelhoff, E. Spiecker, Determination of 3D electrostatic field at an electron nano-emitter, *Appl. Phys. Lett.* 114 (2019) 013101. <https://doi.org/10.1063/1.5055227>.
- [131] S. Rubanov, P.R. Munroe, FIB-induced damage in silicon, *J Microsc.* 214 (2004) 213–221. <https://doi.org/10.1111/j.0022-2720.2004.01327.x>.
- [132] J.-Y. Chen, C.-L. Hsin, C.-W. Huang, C.-H. Chiu, Y.-T. Huang, S.-J. Lin, W.-W. Wu, L.-J. Chen, Dynamic Evolution of Conducting Nanofilament in Resistive Switching Memories, (2013). <https://doi.org/10.1021/nl4015638>.
- [133] A.S.M. International, *Istfa '98: Proceedings of the 24Th International Symposium for Testing and Failure Analysis*, ASM International, 1998.
- [134] Y.H. Lee, R. Biswas, C.M. Soukoulis, C.Z. Wang, C.T. Chan, K.M. Ho, Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity in amorphous silicon, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 6573–6580. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6573>.
- [135] A. Zintler, U. Kunz, Y. Pivak, S.U. Sharath, S. Vogel, E. Hildebrandt, H.-J. Kleebe, L. Alff, L. Molina-Luna, FIB based fabrication of an operative Pt/HfO₂/TiN device for resistive switching inside a transmission electron microscope, *Ultramicroscopy.* 181 (2017) 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.04.008>.
- [136] P.A. Crozier, Quantitative elemental mapping of materials by energy-filtered imaging, *Ultramicroscopy.* 58 (1995) 157–174. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(94\)00201-W](https://doi.org/10.1016/0304-3991(94)00201-W).
- [137] M. Dalla Mura, J. Chanussot, A. Plaza, An Overview on Hyperspectral Unmixing, in: *gipsa-lab*, 2014: p. 83.
- [138] J.C. Harsanyi, C.-I. Chang, Hyperspectral image classification and dimensionality reduction: an orthogonal subspace projection approach, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing.* 32 (1994) 779–785. <https://doi.org/10.1109/36.298007>.

- [139] D.P. Bertsekas, S. Pallottino, M.G. Scutell[✉], Polynomial auction algorithms for shortest paths, *Comput Optim Applic.* 4 (1995) 99–125. <https://doi.org/10.1007/BF01302891>.
- [140] D.P. Bertsekas, Nonlinear Programming, *Journal of the Operational Research Society.* 48 (1997) 334–334. <https://doi.org/10.1057/palgrave.jors.2600425>.
- [141] M.A.T. Figueiredo, J.M. Bioucas-Dias, Restoration of Poissonian Images Using Alternating Direction Optimization, *IEEE Trans. on Image Process.* 19 (2010) 3133–3145. <https://doi.org/10.1109/TIP.2010.2053941>.
- [142] T. Heisig, C. Baeumer, U.N. Gries, M.P. Mueller, C. La Torre, M. Luebben, N. Raab, H. Du, S. Menzel, D.N. Mueller, C.-L. Jia, J. Mayer, R. Waser, I. Valov, R.A. De Souza, R. Dittmann, Oxygen Exchange Processes between Oxide Memristive Devices and Water Molecules, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1800957. <https://doi.org/10.1002/adma.201800957>.
- [143] V.E. Alexandrov, E.A. Kotomin, J. Maier, R.A. Evarestov, First-principles study of bulk and surface oxygen vacancies in SrTiO₃ crystal, *Eur. Phys. J. B.* 72 (2009) 53–57. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2009-00339-4>.
- [144] T.J. Bailey, R. Jha, Understanding Synaptic Mechanisms in SrTiO₃ RRAM Devices, *IEEE Trans. Electron Devices.* 65 (2018) 3514–3520. <https://doi.org/10.1109/TED.2018.2847413>.
- [145] N. Bickel, G. Schmidt, K. Heinz, K. MOiler, Structure determination of the SrTiO₃(100) surface, *Vacuum.* 41 (1990) 46–48.
- [146] T. Wolfram, E.A. Kraut, F.J. Morin, d-Band Surface States on Transition-Metal Perovskite Crystals: I. Qualitative Features and Application to SrTiO₃, *Phys. Rev. B.* 7 (1973) 1677–1694. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.1677>.
- [147] S. Stille, Ch. Lenser, R. Dittmann, A. Koehl, I. Krug, R. Muenstermann, J. Perlich, C.M. Schneider, U. Klemradt, R. Waser, Detection of filament formation in forming-free resistive switching SrTiO₃ devices with Ti top electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 223503. <https://doi.org/10.1063/1.4724108>.
- [148] K. van Benthem, C. Elsässer, M. Rühle, Core-hole effects on the ELNES of absorption edges in SrTiO₃, *Ultramicroscopy.* 96 (2003) 509–522. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(03\)00112-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(03)00112-8).
- [149] D.A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J.L. Grazul, H.Y. Hwang, Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO₃, *Nature.* 430 (2004) 657–661. <https://doi.org/10.1038/nature02756>.
- [150] J.P. Buban, M. Chi, D.J. Masiel, J.P. Bradley, B. Jiang, H. Stahlberg, N.D. Browning, Structural variability of edge dislocations in a SrTiO₃ low-angle [001] tilt grain boundary, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 2191–2199. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0259>.
- [151] K. Fleck, U. Bottger, R. Waser, S. Menzel, Interrelation of Sweep and Pulse Analysis of the SET Process in SrTiO₃ Resistive Switching Memories, *IEEE Electron Device Lett.* 35 (2014) 924–926. <https://doi.org/10.1109/LED.2014.2340016>.
- [152] T. Mizoguchi, Y. Sato, J.P. Buban, K. Matsunaga, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Sr vacancy segregation by heat treatment at SrTiO₃ grain boundary, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 241920. <https://doi.org/10.1063/1.2146051>.

- [153] S.-D. Mo, W.Y. Ching, M.F. Chisholm, G. Duscher, Electronic structure of a grain-boundary model in SrTiO₃, *Phys. Rev. B.* 60 (1999) 2416–2424. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.2416>.
- [154] M. Abbate, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, A. Fujimori, Y. Tokura, Y. Fujishima, O. Strebel, M. Domke, G. Kaindl, J. van Elp, B.T. Thole, G.A. Sawatzky, M. Sacchi, N. Tsuda, Soft-x-ray-absorption studies of the location of extra charges induced by substitution in controlled-valence materials, *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 5419–5422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.5419>.
- [155] C. Baeumer, C. Schmitz, A. Marchewka, D.N. Mueller, R. Valenta, J. Hackl, N. Raab, S.P. Rogers, M.I. Khan, S. Nemsak, M. Shim, S. Menzel, C.M. Schneider, R. Waser, R. Dittmann, Quantifying redox-induced Schottky barrier variations in memristive devices via in operando spectromicroscopy with graphene electrodes, *Nature Communications.* 7 (2016) 12398. <https://doi.org/10.1038/ncomms12398>.
- [156] R. Muenstermann, T. Menke, R. Dittmann, R. Waser, Coexistence of Filamentary and Homogeneous Resistive Switching in Fe-Doped SrTiO₃ Thin-Film Memristive Devices, *Advanced Materials.* 22 (2010) 4819–4822. <https://doi.org/10.1002/adma.201001872>.
- [157] H. Du, C.-L. Jia, L. Houben, V. Metlenko, R.A. De Souza, R. Waser, J. Mayer, Atomic structure and chemistry of dislocation cores at low-angle tilt grain boundary in SrTiO₃ bicrystals, *Acta Materialia.* 89 (2015) 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.02.016>.
- [158] L.F. Kourkoutis, H.L. Xin, T. Higuchi, Y. Hotta, J.H. Lee, Y. Hikita, D.G. Schlom, H.Y. Hwang, D.A. Muller, Atomic-resolution spectroscopic imaging of oxide interfaces, *Philosophical Magazine.* 90 (2010) 4731–4749. <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.518983>.
- [159] A.S. Sefat, G. Amow, M.-Y. Wu, G.A. Botton, J.E. Greedan, High-resolution EELS study of the vacancy-doped metal/insulator system, Nd_{1-x}TiO₃, to 0.33., *Journal of Solid State Chemistry.* 178 (2005) 1008–1016. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.12.027>.
- [160] F.M.F. de Groot, J. Faber, J.J.M. Michiels, M.T. Czyżyk, M. Abbate, J.C. Fuggle, Oxygen 1s x-ray absorption of tetravalent titanium oxides: A comparison with single-particle calculations, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 2074–2080. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.2074>.
- [161] V. Metlenko, A.H.H. Ramadan, F. Gunkel, H. Du, H. Schraknepper, S. Hoffmann-Eifert, R. Dittmann, R. Waser, R.A.D. Souza, Do dislocations act as atomic autobahns for oxygen in the perovskite oxide SrTiO₃?, *Nanoscale.* 6 (2014) 12864–12876. <https://doi.org/10.1039/C4NR04083J>.
- [162] G. Bertoni, E. Beyers, J. Verbeeck, M. Mertens, P. Cool, E.F. Vansant, G. Van Tendeloo, Quantification of crystalline and amorphous content in porous TiO₂ samples from electron energy loss spectroscopy, *Ultramicroscopy.* 106 (2006) 630–635. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2006.03.006>.
- [163] I. Tanaka, T. Nakajima, J. Kawai, H. Adachi, H. Gu, M. Ruhle, Dopant-modified local chemical bonding at a grain, *Philosophical Magazine Letters.* 75 (1997) 21–28. <https://doi.org/10.1080/095008397179877>.
- [164] H. Seo, A.B. Posadas, C. Mitra, A.V. Kvit, J. Ramdani, A.A. Demkov, Band alignment and electronic structure of the anatase TiO₂/SrTiO₃ (001) heterostructure integrated on Si(001), *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 075301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075301>.

[165] L.H. Karlsson, J. Birch, J. Halim, M.W. Barsoum, P.O.Å. Persson, Atomically Resolved Structural and Chemical Investigation of Single MXene Sheets, *Nano Lett.* 15 (2015) 4955–4960. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00737>.

[166] F. de la Peña, M.-H. Berger, J.-F. Hochepeid, F. Dynys, O. Stephan, M. Walls, Mapping titanium and tin oxide phases using EELS: An application of independent component analysis, *Ultramicroscopy*. 111 (2011) 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.10.001>.

[167] L. Fitting, S. Thiel, A. Schmehl, J. Mannhart, D.A. Muller, Subtleties in ADF imaging and spatially resolved EELS: A case study of low-angle twist boundaries in SrTiO₃, *Ultramicroscopy*. 106 (2006) 1053–1061. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.04.019>.

[168] T. Leichtweiss, R.A. Henning, J. Koettgen, R.M. Schmidt, B. Holländer, M. Martin, M. Wuttig, J. Janek, Amorphous and highly nonstoichiometric titania (TiO_x) thin films close to metal-like conductivity, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 6631. <https://doi.org/10.1039/c3ta14816e>.

[169] W. Hu, L. Li, W. Tong, G. Li, T. Yan, Tailoring the nanoscale boundary cavities in rutile TiO₂ hierarchical microspheres for giant dielectric performance, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 8659–8667. <https://doi.org/10.1039/C0JM01232G>.

[170] X. Hu, H. Shen, Y. Cheng, X. Xiong, S. Wang, J. Fang, S. Wei, One-step modification of nano-hydroxyapatite coating on titanium surface by hydrothermal method, *Surface and Coatings Technology*. 205 (2010) 2000–2006. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.088>.

[171] S.C. Oh, H.Y. Jung, H. Lee, Effect of the top electrode materials on the resistive switching characteristics of TiO₂ thin film, *Journal of Applied Physics*. 109 (2011) 124511. <https://doi.org/10.1063/1.3596576>.

[172] T. Dewolf, Nano-caractérisation des mécanismes de commutation dans les mémoires résistives à base d'HfO₂, Université de Toulouse 3, 2018.

[173] K. Maas, E. Villepreux, D. Cooper, C. Jiménez, H. Roussel, L. Rapenne, X. Mescot, Q. Rafhay, M. Boudard, M. Burriel, Using a mixed ionic electronic conductor to build an analog memristive device with neuromorphic programming capabilities, *J. Mater. Chem. C*. 8 (2020) 464–472. <https://doi.org/10.1039/C9TC03972D>.

[174] K. Maas, E. Villepreux, D. Cooper, E. Salas-Colera, J. Rubio-Zuazo, G.R. Castro, O. Renault, C. Jimenez, H. Roussel, X. Mescot, Q. Rafhay, M. Boudard, M. Burriel, Tuning Memristivity by Varying the Oxygen Content in a Mixed Ionic–Electronic Conductor, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1909942. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909942>.

[175] I.K. Schuller, R. Stevens, R. Pino, M. Pechan, Neuromorphic Computing – From Materials Research to Systems Architecture Roundtable, USDOE Office of Science (SC) (United States), 2015. <https://doi.org/10.2172/1283147>.

[176] K. Watari, B. Brahmaroutu, G.L. Messing, S. Trolrier-McKinstry, S.-C. Cheng, Epitaxial Growth of Anisotropically Shaped, Single-crystal Particles of Cubic SrTiO₃, *Journal of Materials Research*. 15 (2000) 846–849. <https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0121>.

- [177] M.A. Bin Adnan, K. Arifin, L.J. Minggu, M.B. Kassim, Titanate-based perovskites for photochemical and photoelectrochemical water splitting applications: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (2018) 23209–23220. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.173>.
- [178] X.-D. Wang, W.-G. Li, J.-F. Liao, D.-B. Kuang, Recent Advances in Halide Perovskite Single-Crystal Thin Films: Fabrication Methods and Optoelectronic Applications, *Solar RRL*. 3 (2019) 1800294. <https://doi.org/10.1002/solr.201800294>.
- [179] H.H. Wu, D.R. Trinkle, Direct Diffusion through Interpenetrating Networks: Oxygen in Titanium, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 045504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.045504>.
- [180] F.M.F. de Groot, M. Grioni, J.C. Fuggle, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, H. Petersen, Oxygen 1s x-ray-absorption edges of transition-metal oxides, *Phys. Rev. B*. 40 (1989) 5715–5723. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.5715>.
- [181] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Electronic Structure of Defect States in Hydroxylated and Reduced Rutile $\text{TiO}_2(110)$ Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 166803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.166803>.
- [182] M. Abbate, G. Zampieri, F. Prado, A. Caneiro, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, Electronic structure and metal-insulator transition in $\text{LaNiO}_{3-\delta}$, *Phys. Rev. B*. 65 (2002) 155101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.155101>.
- [183] EELS Data Base, EELS Data Base. (2020). <https://eelsdb.eu/>.
- [184] Y. Wang, M.R.S. Huang, U. Salzberger, K. Hahn, W. Sigle, P.A. van Aken, Towards atomically resolved EELS elemental and fine structure mapping via multi-frame and energy-offset correction spectroscopy, *Ultramicroscopy*. 184 (2018) 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.10.014>.
- [185] L.A. Grunes, R.D. Leapman, C.N. Wilker, R. Hoffmann, A.B. Kunz, Oxygen K near-edge fine structure: An electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d Transition-metal oxides, *Phys. Rev. B*. 25 (1982) 7157–7173. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.7157>.
- [186] J. Bassat, Anisotropic ionic transport properties in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ single crystals, *Solid State Ionics*. 167 (2004) 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.12.012>.
- [187] M. Burriel, G. Garcia, J. Santiso, J.A. Kilner, R.J. Chater, S.J. Skinner, Anisotropic oxygen diffusion properties in epitaxial thin films of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 416–422. <https://doi.org/10.1039/B711341B>.
- [188] M. Burriel, H. Téllez, R.J. Chater, R. Castaing, P. Veber, M. Zaghrioui, T. Ishihara, J.A. Kilner, J.-M. Bassat, Influence of Crystal Orientation and Annealing on the Oxygen Diffusion and Surface Exchange of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 17927–17938. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05666>.

Publications et communications de l'auteur

Publications

- K. Maas, E. Villepreux, D. Cooper, C. Jiménez, H. Roussel, L. Rapenne, X. Mescot, Q. Rafhay, M. Boudard, M. Burriel, « *Using a mixed ionic electronic conductor to build an analog memristive device with neuromorphic programming capabilities* », J. Mater. Chem. C. 8 (2020) 464–472. <https://doi.org/10.1039/C9TC03972D>
- K. Maas, E. Villepreux, D. Cooper, E. Salas - Colera, J. Rubio - Zuazo, G.R. Castro, O. Renault, C. Jimenez, H. Roussel, X. Mescot, Q. Rafhay, M. Boudard, M. Burriel, « *Tuning Memristivity by Varying the Oxygen Content in a Mixed Ionic–Electronic Conductor* », Adv. Funct. Mater. 30 (2020) 1909942. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909942>.
- Un article en premier auteur est en cours de préparation, concernant les résultats obtenus en utilisant notre traitement de données algorithmique basé sur l'algorithme VCA et sur l'échantillon de SrTiO₃ polycristallin observé en STEM *operando*

▪ Conférences Orales

- Orateur : Édouard Villepreux. « In-situ characterisation of oxygen vacancies during the electrical switching of an oxide-based resistive memory in a TEM by EELS » - JEELS 2018 – 11^{ème} Journées d'EELS 2018 (du 11 au 14 Juin), Porquerolles (FRANCE)

▪ Conférences Posters

- Auteur : Édouard Villepreux. « In-situ characterisation of oxygen vacancies during the electrical switching of an oxide-based resistive memory in a TEM by

EELS » - JEELS 2018 – 11^{ème} Journées d'EELS 2018 (du 11 au 14 Juin),
Porquerolles (FRANCE)

- Auteur : Édouard Villepreux. « In-situ characterisation of Oxygen ions in memristive by advanced TEM » - EMC 2016 – 16^{ème} European Microscopy Congress 2016 (du 28 Aout au 2 Septembre) Lyon, (FRANCE)

Résumé

Les besoins en capacité de stockage étant toujours plus important, les recherches sur les technologies émergentes de dispositifs mémoires et leur développement sont en plein essor. Parmi les mémoires émergentes, ces travaux de thèse s'intéressent aux mémoires à accès aléatoire résistives à base d'oxyde (OxRRAM). Le mouvement des ions d'oxygène pendant la commutation électrique de ce type de mémoire est encore très mal connu, et le connaître permettrait d'améliorer et d'optimiser ces dispositifs. Le MET, associé à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), permet l'observation des variations de distributions d'ions d'oxygènes dans ce type d'empilement. Les derniers développements techniques permettent aussi une polarisation *in situ*. Les porte-objet, dont dépend la préparation d'échantillon utilisée, ainsi que les artefacts à prendre en compte au moment des commutations *operando*, présentent des spécificités qui leur sont propre. Dans cette thèse, trois porte-objet dédiés aux polarisations électriques en TEM ont été présentés, celui de NanoFactory, de Hummingbird, et enfin de Protochips. Ces deux premiers porte-objet sont à pointe, tant dis que le dernier est un porte-objet à puce.

Un protocole traitement d'images hyperspectrales EELS basé sur l'algorithme de VCA a été développé et appliqué à deux types d'empilements mémoire. Le premier est un empilement mémoire de référence à base de SrTiO₃ sur lequel deux études ont été faites. Une première étude de ce type d'empilement a été menée sur des données acquises précédemment et dont les résultats sont déjà publiés avec un empilement à base de SrTiO₃ cristallin. Cette première analyse a permis de confirmer le bon fonctionnement du protocole de traitement d'images hyperspectrales. Une deuxième analyse a été faite sur un empilement mémoire à base de SrTiO₃ polycristallin, peu connu. L'analyse en STEM-EELS *operando* de ce second échantillon s'est effectuée via l'utilisation du porte-objet à puce Protochips associé au traitement de données développé, permettant d'en apprendre davantage. Cette seconde analyse à montrer que l'utilisation de ce traitement de données basée sur l'algorithme de VCA peut donner des informations complémentaires au traitement conventionnel. Le second type d'empilement étudié est un dispositif mémoire à base de La₂NiO₄, conçu pour des applications dans le domaine des applications neuromorphique en raison de son comportement volatile. Les protocoles de caractérisation et de traitement de données développés au cours de cette thèse peuvent ainsi servir de supports aux études d'autres dispositifs mémoires de taille micrométrique.

Mots-clés : MET *operando*, EELS, commutation électrique, OxRRAM, traitement de données hyperspectrales, VCA

Abstract

As storage capacity requirements are ever greater, research on emerging memory device technologies and their development is booming. Among the emerging memory devices, this thesis is interested in resistive oxide-based random-access memories (OxRRAM). The movement of oxygen ions during the electrical switching of this type of memory is still very poorly understood and knowing it would help to improve and optimize these devices. An *operando* TEM analysis protocol has allowed the development of an experimental method dedicated to the characterization of variations in oxygen ions distributions during the electrical polarization of this kind of stack. The sample holders, on which the sample preparation used depends, as well as the artefacts to be taken into account during *operando* switching, have their own specificities. For this, three TEM sample holders dedicated to electrical polarizations in *operando* TEM were presented, that of NanoFactory, Hummingbird, and finally Protochips.

An EELS hyperspectral image processing protocol based on the VCA algorithm has been developed and applied to two types of memory stacks. The first one is a reference memory stack based on SrTiO₃ on which two studies have been made. A first study of this type of stacking was carried out on previously acquired data, the results of which have already been published with a stack based on crystalline SrTiO₃. This first analysis confirmed the correct working of the hyperspectral image processing protocol. A second analysis was carried out on a memory stack based on polycrystalline SrTiO₃, little known. The STEM-EELS *operando* analysis of this second sample was carried out through the use of the Protochips microarray associated with the data processing developed, allowing to learn more. This second analysis shows that the use of this data processing based on the VCA algorithm can provide additional information to conventional processing. The second type of stack studied is a La₂NiO₄-based memory device, designed for applications in the field of neuromorphic applications due to its volatile behavior. The characterization and data processing protocols developed during this thesis can thus serve as supports for the studies of other micrometric-sized memory devices.

Keywords : *in-situ* TEM, EELS, electrical polarization, OxRRAM, hyperspectral data processing, VCA