



HAL
open science

Mémoires de Mott : étude du matériau candidat GaV₄S₈

Julia Mokdad

► **To cite this version:**

Julia Mokdad. Mémoires de Mott : étude du matériau candidat GaV₄S₈. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALY030 . tel-03498728

HAL Id: tel-03498728

<https://theses.hal.science/tel-03498728>

Submitted on 21 Dec 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'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : Physique de la Matière Condensée et du rayonnement

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

« **Julia MOKDAD** »

Thèse dirigée par Daniel BRAITHWAITE, CEA Grenoble, et
codirigée par Gabriel MOLAS, CEA Grenoble

préparée au sein du Laboratoire Photonique, Electronique et
Ingénierie QuantiqueS
dans l'École Doctorale de Physique

Mémoires de Mott : Etude du matériau candidat GaV₄S₈

Thèse soutenue publiquement le 8 avril 2021,
devant le jury composé de :

Madame Elsa LHOTEL

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS Délégation Alpes (Président)

Monsieur Miguel MONTEVERDE

MAITRE DE CONFERENCE HDR, Université Paris Saclay (Rapporteur)

Monsieur Etienne JANOD

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS Bretagne et Pays de la Loire
(Rapporteur)

Madame Sylvie HEBERT

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS Délégation Normandie (Membre)

Monsieur Thierry OUISSE

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP - Phelma (Membre)



THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Julia MOKDAD

Thèse dirigée par **Daniel BRAITHWAITE**
et codirigée par **Gabriel MOLAS, CEA**

préparée au sein du Laboratoire PHotonique, ELectronique et Ingénierie QuantiqueS
dans l'École Doctorale Physique

Mémoires de Mott : Etude du matériau candidat GaV_4S_8
Mott memories : Study of the candidate material GaV_4S_8

Thèse soutenue publiquement le 8 avril 2021 ,
devant le jury composé de :

Madame Elsa LHOTEL (Président)
Monsieur Miguel MONTEVERDE (Rapporteur)
Monsieur Etienne JANOD (Rapporteur)
Madame Sylvie HEBERT (Examinateur)
Monsieur Thierry OUISSE (Examinateur)

Résumé

Les isolants de Mott sont des systèmes qui d'après la théorie des bandes, devraient être conducteurs, mais en réalité se trouvent isolants à cause des fortes corrélations électroniques. Cependant l'état métallique peut être induit par l'application de pression ou de champ électrique.

Dans certains de ces systèmes, il a été montré qu'un pulse de champ électrique relativement faible contrôle la transition de l'état isolant vers un état métallique : c'est ce qu'on appelle le switching résistif. La possibilité de switching dans les isolants de Mott a un fort intérêt pour la réalisation d'un nouveau type de mémoires résistives (RRAM), les mémoires de Mott. Contrairement aux autres types de RRAM à diélectrique, où le filament conducteur créé lors du switching est causé par la migration de cations ou d'anions, le mécanisme de formation du filament dans les isolants de Mott est d'origine purement électronique ce qui pourrait résoudre le problème majeur des RRAM qui est la variabilité. Le switching dans les isolants de Mott est probablement dû à un phénomène d'avalanche électronique mais le mécanisme de formation du filament pour la transition non-volatile n'est pas encore compris. Par analogie avec l'état métallique induit sous pression, une hypothèse possible est un effet de compression local du matériau.

Dans cette thèse nous avons entrepris l'étude de GaV_4S_8 , un isolant de Mott à faible gap de la famille des spinelles lacunaires AM_4X_8 dans lequel le phénomène de switching a déjà été mis en évidence et qui est un bon système modèle pour avancer la compréhension du phénomène et essayer de déterminer si les mémoires de Mott présentent effectivement un avantage par rapport aux autres RRAM. Nous présentons plusieurs développements instrumentaux pour adapter les techniques de mesures sous pression existantes à l'étude des isolants. Nous avons fait des mesures de calorimétrie AC, de capacitance ou constante diélectrique, de pertes, de résistivité et de susceptibilité magnétique AC dans une cellule à enclumes diamant avec un système d'application de pression in-situ utilisable sur une grande gamme de température. Grâce à cela nous présentons une étude complète de son diagramme de phase en pression et température, mettant en évidence la transition vers l'état métallique vers 14 GPa et permettant de déterminer l'évolution du gap de Mott avec la pression. Ce composé présente aussi un diagramme de phases très riche en température, champ magnétique et pression avec une transition structurale Jahn-Teller ferroélectrique à 43 K puis une transition magnétique à 12.7 K vers une phase cycloïdale puis ferromagnétique à plus basse température et vers une phase skyrmionique de type Néel sous champ magnétique. Notre étude sous pression nous a permis de suivre ces différentes transitions sous pression et suivre l'évolution des différentes phases avec la pression.

L'évaluation des performances d'un matériau en vue des applications implique des protocoles de tests bien définis. En général cela passe par la réalisation de couches minces, puis de dispositifs test, ce qui est très lourd. Nous avons exploré la faisabilité de réaliser des dispositifs lithographiés sur des monocristaux qui permettraient de réaliser beaucoup plus facilement de tels tests dans le cadre de l'exploration de nouveaux matériaux. Nous présentons des simulations numériques qui montrent qu'il est possible en principe de définir des géométries sur monocristaux qui auraient

des caractéristiques proches des dispositifs couche mince. Nous présentons ensuite les différentes étapes réalisées pour obtenir de tels dispositifs et les difficultés rencontrées.

Enfin nous présentons une étude originale pour étudier le phénomène de switching en combinant les deux paramètres qui induisent l'état métallique : pression et champ électrique. Nous montrons que le champ électrique seuil nécessaire pour induire une transition volatile change peu avec la pression alors que le gap de Mott diminue fortement. Nous discutons les implications de ces résultats pour mieux comprendre la formation de l'état métallique dans ce système.

MOTS CLES

Isolant de Mott, Transition isolant-métal, Switching résistif, pression, mémoires, systèmes à fortes corrélations.

Abstract

Mott insulators are systems that according to band theory should be conductors, but in reality are found to be insulators because of the strong electronic correlations. However, the metallic state can be induced by the application of pressure or an electric field.

In some of these systems, a relatively weak electric field pulse has been shown to control the insulator to metal transition : this is called resistive switching. The possibility of switching in Mott insulators is of great interest to realize a new type of resistive memories (RRAM), called Mott memories. Unlike other types of RRAM, where the conductive filament created during switching is caused by ion migration, the filament formation mechanism in Mott insulators is of purely electronic origin, which could solve the major problem of RRAM which is variability. Switching in Mott insulators is probably due to an electronic avalanche breakdown phenomenon, but the mechanism of filament formation is not yet understood. By analogy with the metallic state induced under pressure, one possible hypothesis is a local compressive effect of the material.

In this thesis we study the GaV_4S_8 compound, a narrow gap Mott insulator of the AM_4X_8 lacunar spinel family in which the switching phenomenon has already been demonstrated and which is a good model system to advance the understanding of the phenomenon and try to determine if Mott memories actually have an advantage over other RRAMs. We present several instrumental developments where we have adapted existing pressure measurement techniques to the study of insulators. We have performed measurements of AC calorimetry, capacitance or dielectric constant, loss, resistivity and AC magnetic susceptibility in a diamond anvil cell with an in-situ pressure tuning system that can be used over a wide temperature range. This enables us to present a complete study of the temperature - pressure phase diagram in GaV_4S_8 , highlighting the transition to the metallic state at around 14 GPa and the evolution of the Mott gap with pressure. This compound also presents a very rich phase diagram with temperature and magnetic field with a ferroelectric Jahn-Teller structural transition at 43 K then a magnetic transition at 12.7 K towards a cycloidal phase then a ferromagnetic phase at lower temperature and towards a skyrmionic phase of the type Néel under magnetic field. Our study under pressure allowed us to follow these different transitions and the evolution of the different phases with pressure.

Evaluating a material's performance for applications involves well-defined test protocols. In general this involves the long and costly process of the production of thin layers, then of test devices. We explored the feasibility of using lithography techniques on single crystals that would make it much easier to perform such tests to explore new materials. We present numerical simulations which show that it is possible in principle to define geometries on single crystals which would have characteristics close to thin film devices. We then present the different steps carried out to obtain such devices and the difficulties encountered.

Finally, we present an original study of the switching phenomenon by combining the two parameters that induce the metallic state : pressure and electric field. We show that the threshold electric field necessary to induce a volatile transition changes little with the pressure while the Mott gap

decreases sharply. We discuss the implications of these results to better understand the formation of the metallic state in this system.

KEYWORDS

Mott insulator, Insulator-to-metal transition, Resistive switching, Pressure, Memories, Strong correlation systems.

Remerciements

Cette thèse est le fruit de trois ans et demi de travail qui auraient été très longs et difficiles si ce n'était pour l'équipe formidable qui m'entourait. La première année a commencé par la naissance de mon fils Ali William et la dernière année le virus de Covid19 a bouleversé nos habitudes de travail (confinement, couvre-feu, télétravail...). Malgré une thèse pleine d'évènements inattendus, de surprises, de quelques déceptions, je suis incroyablement heureuse d'avoir achevé une recherche aussi passionnante avec une équipe qui croyait en moi.

Bien entendu, mes premiers remerciements vont naturellement vers mon directeur de thèse Daniel Braithwaite pour son soutien continu, sa disponibilité, ses nombreux conseils et sa rapidité à corriger les articles et les chapitres de thèse que j'ai rédigé. Merci pour ta patience et merci d'avoir supporté une thésarde qui arrivait en retard et partait tôt presque chaque jour.

Cette thèse n'aurait pas pu être réalisée sans le financement du CEA. Merci au CEA et à l'UGA pour m'avoir donné cette énorme opportunité de suivre mes études en thèse.

Un énorme merci à Jean-Pascal pour sa disponibilité permanente. Une preuve vivante que les hommes peuvent aussi être multitâches et jongler plein de choses en même temps et d'accorder quand même une attention particulière à tous les membres du groupe. Merci pour les phrases qui me remontaient le moral, m'encourageaient et me laissaient croire que : je peux le faire. Elles resteront gravés dans ma mémoire pour toujours.

Je voudrais bien sûr remercier Georg qui était le premier à m'apprendre comment préparer une cellule de pression pendant mon stage, qui essayait toujours de me convaincre que ça va marcher alors qu'il paraît toujours pessimiste. Tu m'as remonté le moral plusieurs fois lorsque je pleurais (pour avoir perdu mon échantillon dans la poussière) et tu as littéralement couru deux fois pour moi et ça je n'oublierai jamais.

Alexandre, je suis désolée parce que je n'ai pas pu faire le 'pot du siècle' pour ma soutenance. Mais ça a quand même fallu une pandémie mondiale pour m'empêcher de le faire.

Iulian, merci pour les conversations, les bons plans touristiques, les conseils et les beaux moments partagés, en plus de toutes tes réalisations et du cryostat qui sans eux tout ce travail n'aurait pas été possible. Et Michel, merci pour les pièces que tu m'a fabriqué et je suis contente que j'ai pu finir ma thèse sans casser ta statuette de rugby.

Les beaux cristaux de cette thèse proviennent du travail de Christophe Marin et Gérard Lapertot. Merci à vous deux et merci à Karine de m'avoir aidé avec le polissage fastidieux des cristaux et avoir supporté les déceptions. Merci à Hassan, Emmanuelle et Nimbo, je vous souhaite une bonne continuation.

J'en profite pour remercier les membres du jury encore une fois : Elsa, Etienne, Miguel, Sylvie et Thierry, qui ont accepté de participer à cette thèse et qui m'ont donné plusieurs conseils avant et après la soutenance. Elsa était aussi dans le comité de suivi de thèse pendant trois ans avec Xavier Jehl et ils m'ont donné beaucoup de conseils, merci.

Ai-Fang, I miss you. My PhD journey and the office just weren't the same since you left. And Qun, I wish you all the best. Adrien, Simon, Lucie, bon courage. Une thèse de 3 ans peut paraître longue mais ca passe très vite et vous avez de la chance d'être dans une bonne équipe.

Frédéric et Jean-Luc, merci pour les dispositifs. C'était dur, il a fallu beaucoup d'essais et de changements de stratégie mais vous n'avez pas abandonné et je vous en remercie.

Marielle, tu es super. On ne peut rien faire sans toi.

Un merci en vrac pour tout le groupe de Lateqs, en particulier Cécile et Gonzalo, au Leti, à Gabriel, et pour tous ceux qui venaient me voir pour que je leur apprenne le secret pour réussir les Falafels libanais, je suis toujours joignable par mail...

Bien sûr je n'oublie pas Albin De Muer, Emilie Despiau-Pujo, Thierry Dombre qui m'ont donné l'opportunité d'enseigner à l'UGA. Et merci au groupe de Nantes, de m'avoir accueilli chez vous pour me montrer les astuces pour réussir le switching. Je suivrai vos nouvelles...

Surtout, je remercie mon cher mari Ali qui était mon plus gros soutien pour pouvoir jongler une thèse, un enfant, une maison, une deuxième grossesse... qui avait plus confiance en moi que moi-même. A mon adorable fils Ali William qui lira peut-être cette page dans vingt ans, je te remercie de m'avoir fait croire que je suis vraiment une super-maman lorsque je me doutais ou que je me culpabilisais de ne pas avoir été plus présente à côté de toi.

A mes parents et mon frère qui ne savent pas du tout sur quoi je travaille, vos appels, vos attentions, votre soutien moral et matériel et vos encouragements m'ont accompagné tout au long de ces années et m'ont encouragé à mener à bien cette thèse pour que nos années de séparations ne vont pas pour rien. Votre confiance indéfectible dans mes choix m'a donné énormément de force pour aboutir à mes ambitions. Papa, j'ai tenu ma promesse...

Mes amis, ma grande famille, mes beau-parents, Abbass, Akl, Hussein, Rim, Nour, Farah, Marwa, Zahraa, Hassnaa, Siba, Clément, Samia... qui non plus n'ont aucune idée sur quoi je travaille et qui ne vont même pas lire ces remerciements, qui ont confiance en moi et qui ont commencé à m'appeler docteur dès le premier mois de thèse, un grand merci pour votre soutien.

La liste est longue, je remercie tous ceux qui m'ont aidé à arriver jusque là, même sans le savoir, et j'espère pouvoir vous aider à mon tour pour accomplir vos rêves et vos souhaits...

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Remerciements	vii
Introduction	1
1 Introduction théorique	3
1.1 Généralités sur les isolants de Mott	3
1.1.1 La différence entre un isolant de bandes et un isolant de Mott	3
1.1.2 La transition de Mott	4
1.2 Les spinelles lacunaires AM_4X_8	5
1.2.1 Structure cristalline des spinelles et spinelles lacunaires	6
1.2.2 Les différents composés de spinelles lacunaires dans la littérature	7
1.2.3 Switching résistif dans les spinelles lacunaires	7
1.3 Le composé GaV_4S_8	10
1.3.1 Structure cristalline de GaV_4S_8	11
Effet Jahn Teller dans GaV_4S_8	11
1.3.2 Les propriétés électroniques de GaV_4S_8	12
1.3.3 Le magnétisme dans GaV_4S_8	12
2 Croissance et caractérisation de monocristaux de GaV_4S_8	15
2.1 Méthode de transport en phase vapeur	15
2.2 Structure et orientation des cristaux	16
2.3 Qualité cristalline	18
3 Techniques expérimentales	21
3.1 Caractérisation à pression ambiante	21
3.1.1 Mesure de chaleur spécifique par relaxation	21
3.1.2 Mesures magnétiques	22
3.1.3 Mesure de pyrocourant	23
3.1.4 Mesure de résistivité	23
3.2 Caractérisation sous pression	24
3.2.1 Cellule à enclumes diamant DAC	24
Mesure de la pression par la fluorescence du rubis	24
3.2.2 Développement d'un système d'application de pression in-situ	25
3.2.3 Calorimétrie AC sous pression	27
3.2.4 Susceptibilité magnétique AC	30
3.2.5 Développement d'une technique de mesure de constante diélectrique	31
3.2.6 Résistivité DC et mesure de pertes (loss) : deux mesures complémentaires	31

3.3	Switching résistif à pression ambiante et sous pression	32
4	Résultats sur GaV₄S₈	35
4.1	Caractérisation de GaV ₄ S ₈ à pression ambiante	35
4.1.1	Transition structurale Jahn-Teller T _S	35
4.1.2	La transition magnétique T _m	36
4.1.3	Diagramme de phase H - T	38
	Comparaison aux diagrammes de phase magnétiques existants	39
4.2	Détermination du diagramme de phase magnétique et structural du GaV ₄ S ₈ sous pression	41
4.2.1	Calorimétrie AC	41
4.2.2	Constante diélectrique ou capacitance	42
4.2.3	Résistivité DC et pertes	43
4.2.4	Susceptibilité magnétique ac	45
4.3	Diagramme de phase de GaV ₄ S ₈ sous pression	47
4.4	Evolution du gap de Mott sous pression et transition isolant-métal IMT sous pression dans GaV ₄ S ₈	49
4.5	Discussion	50
5	Utilisation de monocristaux avec des techniques de microélectronique de laboratoire pour simuler un dispositif couche mince	55
5.1	Simulations numériques et conception des dispositifs	56
5.2	Réalisation des dispositifs	59
5.3	Résultats	60
5.4	Discussion	63
6	Switching résistif sur des monocristaux de GaV₄S₈ sous pression	65
6.1	Switching résistif dans GaV ₄ S ₈ à pression ambiante : Transition volatile et non-volatile	65
6.1.1	Transition volatile	66
	La transition volatile : un effet thermique ?	66
6.1.2	Transition non-volatile	67
	Hystéresis en température après un switching non-volatile	68
6.2	Switching sur monocristaux de GaV ₄ S ₈ en fonction de la pression et de la température	69
6.2.1	Effet de la valeur du pulse et de R _{load} sur V _{seuil} et t _{délai}	69
6.2.2	Effet de la température	70
6.2.3	Effet de la pression	70
	Effet de la pression sur t _{délai}	71
6.2.4	Transition volatile en-dessous de la transition structurale T _S	72
6.3	Discussion	74
	Conclusion	79
	Bibliographie	81
	Liste des publications relatives à ce travail de thèse	85

Introduction

De nos jours, le marché des mémoires non-volatiles dans l'industrie est dominé par la technologie Flash basée sur les semi-conducteurs. Or les limites de cette technologie, en terme de réduction de taille, de temps d'écriture/effacement, ou de consommation d'énergie, poussent les chercheurs à développer de nouveaux types de mémoires et à proposer des solutions alternatives. Les évolutions continuent sur les mémoires existantes, principalement la NAND Flash et sur les mémoires émergentes, comme les mémoires ferroélectriques, les mémoires magnétiques, les mémoires à changement de phase [5] et les mémoires résistives (RRAM pour Résistive Random Access Memory).

Le RRAM est un candidat intéressant pour les mémoires de nouvelle génération basées sur le changement de résistance d'un matériau actif : c'est ce qu'on appelle le switching résistif. L'application d'une courte impulsion de tension sur le matériau induit la formation d'un filament conducteur qui relie les deux électrodes, et donc bascule le matériau vers un état de basse résistance (état ON). L'application d'une impulsion de nature différente provoque la perturbation du filament conducteur rétablissant la résistance élevée entre les électrodes, on sera donc dans l'état OFF. On peut donc basculer le matériau entre ces deux états qui constituent les états 0 et 1 de la mémoire et qui vont servir au stockage d'informations. En général, les RRAM pourront résoudre le problème de réduction de taille grâce au filament conducteur localisé et à leur architecture à deux terminaux.

Contrairement à la technologie Flash qui est monopolisée par le Silicium, le RRAM a beaucoup de candidats possibles dont HfO_2 , Al_2O_3 , GeS, SiO_2 , etc... Tous ces matériaux ont le switching résistif comme mécanisme commun. Mais ce mécanisme s'est révélé pas tout à fait identique dans tous les composés. Les RRAM les plus célèbres sont les OXRAM (OXide-based RAM), CBRAM (Conductive Bridging RAM) et les RRAM à base de carbone. Dans les OXRAM et CBRAM, le mécanisme de formation du filament consiste en un déplacement de cations ou d'anions entre les électrodes utilisées pour appliquer la tension ; alors que dans les RRAM à base de carbone, le switching est causé par un réarrangement de liaisons carbone-hydrogène. De ce fait, il y a une difficulté pour dissoudre le filament conducteur de façon complète et reproductible. La variabilité est donc un problème fondamental dans ces mémoires. On parle de variabilité entre cellules (cell-to-cell variability) et entre cycles (cycle-to-cycle variability). La résistance de l'état OFF peut varier de plusieurs ordres de grandeurs après plusieurs cycles, ce qui peut causer un 'recouvrement' entre la valeur de la résistance de l'état ON et celle de l'état OFF. Nous avons donc besoin d'une fiabilité sur des millions et des milliards de cycles. La valeur de la tension nécessaire pour induire l'état ON peut aussi varier entre une cellule et une autre. Le verrou de la variabilité est tel que l'industrie de microélectronique, habituellement très 'frileuse' à changer de matériau à cause des investissements énormes, estime avoir besoin de nouveaux matériaux fonctionnels.

Les isolants de Mott représentent une classe sérieuse de matériaux candidats pour la réalisation d'un nouveau type de mémoires résistives (RRAM), les mémoires de Mott. Le switching résistif a été observé dans ces systèmes où l'application de pulses de champ électrique relativement faibles

induit une chute de résistance dans ces matériaux via la formation d'un filament conducteur entre les électrodes [26]. Contrairement aux autres types de RRAM à diélectrique, le mécanisme de formation du filament dans les isolants de Mott est d'origine purement électronique, ce qui pourrait résoudre le problème de la variabilité. En particulier, dans les isolants de Mott de la famille des spinelles lacunaires AM_4Q_8 ($A = Ga, Ge$; $M = V, Nb, Ta$; $Q = S, Se$), plusieurs études [25] ont pu exclure l'effet thermique qui est un mécanisme de base pour une transition isolant-métal dans d'autres familles d'isolants de Mott comme VO_2 . Dans les spinelles lacunaires, le mécanisme de la transition est purement électronique causé par un phénomène d'avalanche.

Dans cette thèse amont-aval, nous avons entrepris l'étude de GaV_4S_8 , un isolant de Mott à faible gap de la famille des spinelles lacunaires AM_4Q_8 dans lequel le phénomène de switching a déjà été mis en évidence et qui est un bon système modèle pour avancer la compréhension du phénomène de formation du filament conducteur. Nous avons mené une étude originale pour étudier le phénomène de switching en combinant les deux paramètres qui induisent l'état métallique : pression et champ électrique.

Nous commençons cette étude par un premier chapitre d'introduction théorique où nous présentons des généralités sur les isolants de Mott et les spinelles lacunaires ainsi que le switching dans ces matériaux et une description assez détaillée de notre composé GaV_4S_8 .

Le deuxième chapitre présente la méthode utilisée pour faire la croissance cristalline des monocristaux de GaV_4S_8 ainsi que la structure et les plans cristallographiques dans ce composé.

Dans le chapitre 3, nous présentons dans un premier temps, les différentes techniques de caractérisation à pression ambiante. Puis nous faisons une description détaillée du montage de l'échantillon à l'intérieur d'une cellule de pression à enclumes diamant ainsi que le développement d'un nouveau système d'application de la pression in-situ. Nous présentons plusieurs développements instrumentaux pour adapter les techniques de mesures sous pression existantes à l'étude des isolants dont une technique de mesure de la constante diélectrique sous pression.

Le chapitre 4 concerne le premier axe d'étude du composé GaV_4S_8 sous pression. Nous avons fait des mesures de calorimétrie AC, de capacitance ou constante diélectrique, de pertes, de résistivité et de susceptibilité magnétique AC sous pression. Grâce à cela nous présentons une étude complète de son diagramme de phase en pression et température, mettant en évidence la transition vers l'état métallique vers 14 GPa et permettant de déterminer l'évolution du gap de Mott avec la pression. Nous avons aussi pu suivre l'évolution du diagramme de phase magnétique sous pression.

La chapitre 5 constitue le deuxième axe de recherche où nous avons exploré la faisabilité de réaliser des dispositifs lithographiés sur des monocristaux qui permettraient de réaliser beaucoup plus facilement des tests d'évaluation des performances des matériaux pour les mémoires avec des caractéristiques proches des dispositifs couche mince, sans passer par l'étape lourde de réaliser des couches minces.

Enfin, dans le chapitre 6, nous avons combiné les aspects amont et aval et nous avons fait une étude de switching résistif dans GaV_4S_8 sous pression. Nous montrons que le champ électrique seuil nécessaire pour induire une transition volatile change peu avec la pression alors que le gap de Mott diminue fortement et nous montrons que le temps $t_{\text{délai}}$ après lequel on a la chute de résistance est corrélé au gap de Mott.

Chapitre 1

Introduction théorique

La RRAM (Resistive Random Access Memory) est un type de mémoires émergentes qui se montre de plus en plus prometteur pour franchir les limites de la technologie Flash surtout en réduction de taille. Ces mémoires sont basées sur le switching d'un matériau actif d'un état de haute résistance à un état de basse résistance en appliquant un champ électrique qui formeront les états 0 et 1 d'une mémoire. Cependant, ces mémoires ont la variabilité comme problème essentiel puisque le filament conducteur qui se crée dans le matériau lors de la transition est dû à un déplacement ionique. Les isolants de Mott sont de nouveaux candidats qui pourraient résoudre ce problème puisque le filament conducteur s'avère être d'origine purement électronique.

Ce chapitre débute par une brève description de la différence entre un isolant de Mott et un isolant de bandes, ainsi qu'une introduction de la transition de Mott d'un état isolant à un état métallique. Dans un second temps, nous présentons la structure des isolants de Mott de la famille des spinelles lacunaires ainsi que le mécanisme de switching résistif dans ces matériaux. Nous expliquons notre choix du composé GaV_4S_8 pour cette étude et nous montrons l'état de l'art de ce composé et les différentes transitions qu'il subit.

1.1 Généralités sur les isolants de Mott

1.1.1 La différence entre un isolant de bandes et un isolant de Mott

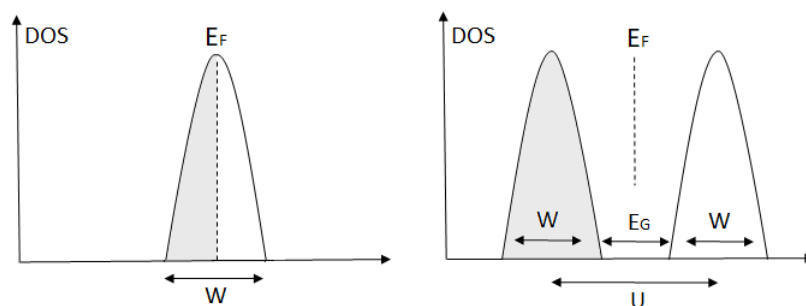


FIGURE 1.1 – Densité d'états en fonction de l'énergie pour un réseau avec une bande partiellement remplie. A gauche, la répulsion coulombienne est négligée, on obtient alors un métal avec le niveau de Fermi au milieu de la bande de largeur W . A droite, lorsque l'interaction entre les électrons est prise en compte, la bande se divise en deux et on obtient un isolant.

Pour parler d'un isolant de Mott, il faut d'abord le différencier d'un isolant 'normal', un isolant de bandes. La première description théorique réussie des isolants et des métaux est celle de la théorie

des bandes basée sur le remplissage des bandes électroniques par des électrons. Dans un isolant, la dernière bande d'énergie est complètement remplie avec un nombre pair d'électrons par site, donc le niveau de Fermi se situe dans un gap. Dans un métal, la dernière bande est partiellement remplie et donc le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction. Un semi conducteur est un isolant avec un petit gap qui permet donc aux électrons de franchir le gap vers la bande de conduction lorsqu'ils possèdent l'énergie suffisante.

Cette théorie marche très bien pour les systèmes à faibles interactions électroniques. Mais lorsque l'interaction entre les électrons augmente, et ne peut plus être négligée, comme dans le cas de systèmes avec une bande d partiellement remplie par exemple, cette théorie ne marche plus. En fait la théorie des bandes prévoit des systèmes conducteurs alors qu'en réalité ils sont isolants. L'interaction électron - électron joue donc un rôle majeur dans ces systèmes.

La figure 1.1 montre la densité d'états en fonction de l'énergie. Prenons le cas d'un système à une seule bande partiellement remplie (nombre impair d'électrons). Dans le cas où on traite de façon « moyenne » l'interaction entre les électrons ($U = 0$), on obtient un métal de Drude avec une bande d'énergie de largeur de bande W et le niveau de Fermi au milieu de cette bande. Lorsqu'on prend en compte cette interaction, qui est la répulsion entre les électrons sur un même site, si ($U \gg W$), on a un écart en énergie U entre les états simplement et doublement occupés donc la bande se divise en deux et à demi-remplissage on obtient un isolant, avec le niveau de Fermi au milieu du gap ($E_G \sim U - W$). Ces matériaux sont des isolants de Mott, en hommage à N. Francis Mott qui a proposé une première explication de l'origine de ce caractère isolant en 1937 [34]. Lorsqu'on a un électron par site atomique, la forte répulsion coulombienne U entre les électrons les empêche de bouger et ils restent donc fixés à leurs sites, ce qui conduit à ce caractère isolant. Le mouvement des électrons est donc contrôlé par le rapport de la répulsion coulombienne sur-site U sur l'énergie cinétique ou l'énergie de transfert et donc sur la largeur de bande W . Si le rapport $\frac{U}{W} \gg 1$, un comportement isolant est favorisé alors qu'un comportement métallique serait favorable lorsque $\frac{U}{W} \ll 1$. Une transition isolant - métal (IMT) du 1^{er} ordre peut donc être induite en contrôlant ce rapport $\frac{U}{W}$.

1.1.2 La transition de Mott

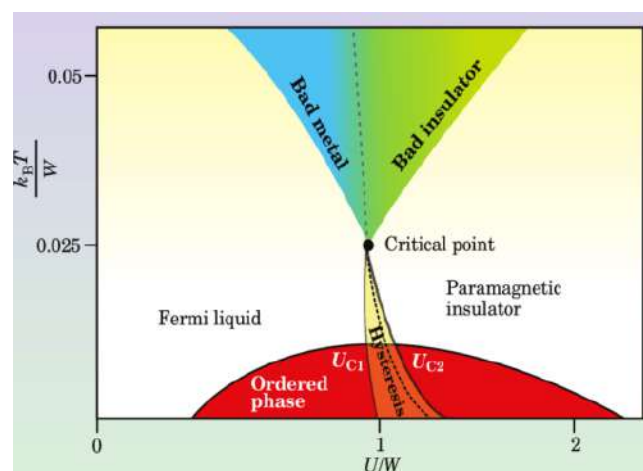


FIGURE 1.2 – Diagramme de phase universel des isolants de Mott [44].

Le caractère isolant dans les isolants de Mott vient de la forte corrélation électronique dans ces systèmes. Le contrôle de cette corrélation électronique, et donc la réalisation d'une transition isolant-métal, peut être réalisé en contrôlant la largeur de bande (W) (bandwidth controlled IMT), le

remplissage électronique (filling controlled IMT) ou la température (temperature controlled IMT). Le changement de la largeur de bande peut-être fait par application de pression ou par dopage [22]. L'application de la pression diminue la distance inter-atomique et favorise le recouvrement orbital et donc augmente l'interaction de transfert (t) et la largeur de bande (W) en gardant l'interaction coulombienne sur-site (U) ou inter-site (V) inchangées [22] [25]. On peut aussi créer un effet équivalent à une pression en substituant un atome par un atome de volume différent, ce qui diminuera aussi la distance entre les atomes. Une transition isolant-métal peut aussi être induite par remplissage électronique. En fait, le cas de demi-remplissage représente un cas particulier ou idéal d'un isolant de Mott, mais il existe aussi des systèmes avec un nombre d'électrons non-appariés différent du nombre de sites. Pour cela, il existe une valeur de dopage seuil x_c au-delà de laquelle un dopage en électrons ou en trous peut induire cette transition vers un état métallique [19] [60].

La figure 1.2 montre un diagramme de phase $\frac{T}{W} - \frac{U}{W}$ universel pour tous les isolants de Mott. Lorsque $\frac{U}{W}$ est petit, on a la phase métallique et pour un $\frac{U}{W} > 1.15$ [25], on a la phase isolante. Le passage d'une phase à l'autre constitue la transition métal-isolant de Mott. C'est une transition du 1^{er} ordre donc qui peut avoir de l'hystérésis, ce qui implique l'existence d'une zone de coexistence entre les deux phases. La ligne de transition de premier ordre se termine par un point critique terminal à haute température qui correspond à une transition de second ordre, au-dessus duquel apparaissent les zones de crossover sans brisure de symétrie cristalline : mauvais métal et mauvais isolant.

Jusqu'à présent, la transition de Mott que nous avons décrite concerne la transition d'un matériau massif (bulk) d'un état isolant à un état métallique stable. Cependant, on peut aussi induire une transition métastable et/ou locale en appliquant des paramètres extérieurs comme le champ électrique (phénomène de switching résistif) ou même par un faisceau laser [4]. Le switching résistif consiste à baisser la résistance d'un matériau en appliquant un champ électrique supérieur à un champ seuil E_{seuil} . Pour des valeurs modérées de champ électrique, la résistance de l'échantillon chute après un temps $t_{\text{délai}}$ pendant le pulse mais revient à la valeur de résistance initiale après la fin du pulse : c'est la transition volatile. Une transition non-volatile est induite par un champ électrique bien supérieur à E_{seuil} où la résistance après le pulse reste dans l'état "basse résistance". L'application d'un pulse convenable de tension peut aussi faire revenir le matériau à son état de haute résistance (Reset). Le mécanisme de switching résistif sera détaillé dans la section suivante de ce chapitre. Que ça soit pour une transition volatile ou non-volatile, on s'attend à ce que la transition soit filamentaire et donc le système sera inhomogène.

Une thèse récente [3] a aussi montré qu'un pulse laser peut induire le phénomène de switching dans l'isolant de Mott V_2O_3 . Le groupe a montré que le pulse laser induit un phénomène d'avalanche qui va faire une compression du matériau, ce qui induira une transition isolant-métal.

1.2 Les spinelles lacunaires AM_4X_8

Les spinelles lacunaires sont des isolants de Mott particuliers puisque le caractère isolant vient du fait que les électrons sont localisés dans les clusters espacés les uns des autres et pas localisés sur les sites atomiques comme dans un isolant de Mott normal. Les spinelles lacunaires présentent une classe intéressante de composés de métaux de transition qui sont dominés par des corrélations électroniques fortes. Ces composés présentent des états fondamentaux exotiques dont la supraconductivité à haute pression [1], [11], [35], les transitions métal-isolant [41], un état isolant topologique 2D [29] et des propriétés électroniques comme une grande magnétorésistance négative [17], switching résistif par application de champ électrique [51] [18] [20] [12], des propriétés multiferroïques ferroélectrique/ferromagnétique [49] [45] [57], une phase de skyrmions de type

Néel, etc... [58] L'existence de tous ces phénomènes dans les spinelles lacunaires reflète un fort couplage entre les degrés de liberté structuraux, électroniques et magnétiques dans ces systèmes.

1.2.1 Structure cristalline des spinelles et spinelles lacunaires

Les spinelles sont une classe de minéraux de formule générale AM_2X_4 . Ces composés cristallisent dans la structure cubique de symétrie $Fd\bar{3}m$: les anions X^{2-} forment un empilement cubique à face centré compact. Dans la plupart des cas, les cations A et M possèdent les degrés d'oxydation 2 (A^{2+}) et 3 (M^{3+}), et occupent respectivement les sites tétraédriques (environnement AX_4) et octaédriques (AX_6) de cette structure.

Dans un spinelle lacunaire AM_4X_8 avec A un atome trivalent comme Ga, Al ou tétravalent comme Ge; M un métal de transition comme V, Mo, Nb, Ta; X un chalcogénure comme S, Se; un site sur deux de l'ion A reste vide par rapport à la structure spinelle normale AM_2X_4 . Un réarrangement structural conduit au décalage du métal de transition M du centre de l'octaèdre X_6 selon la direction [111], ce qui conduit à la formation de deux clusters faiblement liés en forme de cubes 'tordues' (cubane) $(M_4X_4)^{n+}$ (ou tétraèdres M_4) et de tétraèdres $(AX_4)^{n-}$ [58] (voir figure 1.3a).

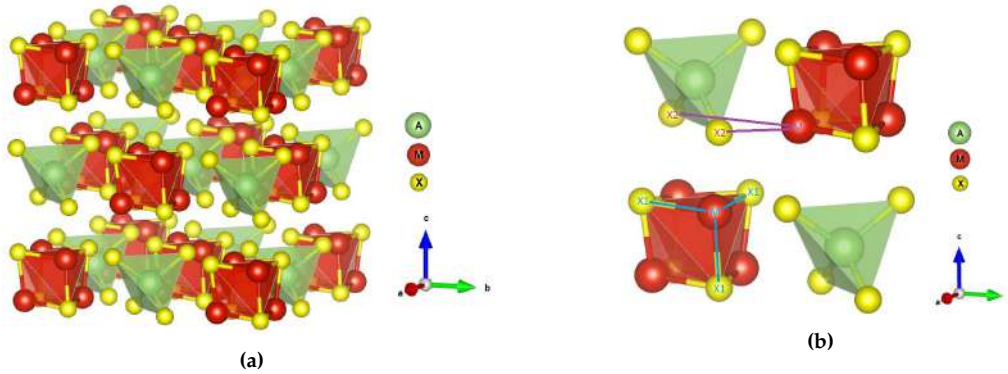


FIGURE 1.3 – (a) Structure cristallographique des composés de spinelle lacunaire AM_4X_8 dans la phase cubique. Les atomes A, M et X sont représentés par des boules verte, rouge et jaune respectivement. Le tétraèdre AX_4 est représenté en vert et le cluster M_4X_4 en rouge. (b) Distinction entre les distances M-X1 à l'intérieur du cluster M_4X_4 (traits bleus) et les distances M-X2 qui relient un atome M à des atomes X du cluster voisin (traits violets).

Dans ces composés, il existe deux distances entre les atomes M. La distance M-M à l'intérieur du cluster tétraédrique M_4 qu'on note M-M ($\leq 3 \text{ \AA}$) et la distance entre deux atomes M situés dans deux clusters voisins, notée M·M ($\sim 3.93 \text{ \AA}$) [1]. La distance M-M est à peu près 30 % plus petite que la distance M·M.

On distingue aussi les distances M-X1 et M-X2 avec M-X1 la distance entre l'atome M et l'atome X à l'intérieur du cluster M_4X_4 qui est bien inférieure à M-X2 qui est la distance qui relie un atome M du cluster et un atome X du cluster voisin comme le montre la figure 1.3b.

Les électrons sont libres de se déplacer entre les liaisons métalliques M-M mais sont localisés dans les clusters séparés par de longues distances autour de 4 \AA [42], ce qui cause le caractère isolant. Pour cela, ces matériaux sont une classe spéciale d'isolants de Mott. En 1968, Mott introduit le concept de 'variable range hopping' (VRH) où il décrit la dépendance empirique de la conductivité en $\sigma \sim T^{-1/4}$. On pourrait donc imaginer que la conduction électronique dans les spinelles lacunaires se fait par le saut des électrons entre les clusters M_4 bien séparés au lieu de sauter entre des atomes. Ces systèmes montrent quand même aussi une conduction à activation thermique comme d'autres isolants de Mott ou semi-conducteurs.

1.2.2 Les différents composés de spinelles lacunaires dans la littérature

Dans la littérature, on trouve jusqu'à présent des études sur les composés suivants : GaV_4S_8 , GaV_4Se_8 , $GaNb_4S_8$, $GaNb_4Se_8$, $GaTa_4Se_8$, $GaMo_4S_8$ et GeV_4S_8 . Ces différents composés présentent des similarités et des différences qui dépendent beaucoup du nombre d'électrons non appariés dans le système et des orbitales.

Tous les composés de spinelle lacunaire AM_4X_8 ont une structure cubique $F\bar{4}3m$ non-centrosymétrique à 300K avec des paramètres de maille légèrement différents. Ils sont des composés à faible gap entre 100 et 300 meV [20]. Ils sont tous paramagnétiques au-dessus de 55 K [42] [43] [35] et ne subissent pas de transition isolant-métal en température jusqu'à 800 K.

GaV_4S_8 et GaV_4Se_8 présentent beaucoup de similarités [50]. Ce sont des composés avec un électron 3d non apparié par cluster V_4 . Ils subissent une transition structurale Jahn-Teller à 43 K et 41 K respectivement vers une symétrie rhomboédrique via une élongation des tétraèdres GaS_4 et V_4 selon la direction [111]; et une transition ferromagnétique à plus basse température (13 K et 18 K respectivement).

Plusieurs études montrent que les propriétés magnétiques et structurales dans les spinelles lacunaires peuvent être ajustées par la variation du nombre d'électrons par cluster [7]. En ajoutant un seul électron au cluster V_4 , l'ordre magnétique change de ferro à antiferromagnétique à 18 K dans GeV_4S_8 qui a deux électrons non appariés dans le cluster V_4 . La distorsion structurale à 30 K induit une symétrie orthorhombique ($Imm2$) [7].

$GaMo_4S_8$ est un composé avec un métal de transition relativement lourd (4d). Il subit une transition ferromagnétique et une transition Jahn-Teller dans le sens opposé à celui dans GaV_4S_8 et GaV_4Se_8 avec plutôt une compression selon [111] [37].

$GaNb_4Se_8$ et $GaTa_4Se_8$ sont des spinelles lacunaires 4d et 5d qui ont un fort couplage spin-orbite qui leur permet de lever la dégénérescence de l'orbitale t_{2g} au lieu d'une transition du type Jahn-Teller [23]. Ce sont les composés de cette famille qui subissent une transition isolant-métal sous pression (à 19 et 15 GPa respectivement) précédée de l'émergence d'une phase supraconductrice (à 13 et 11.5 GPa respectivement) [1] [43]. Ils restent paramagnétiques jusqu'aux plus basses températures mesurées.

1.2.3 Switching résistif dans les spinelles lacunaires

Le switching résistif est une transition isolant - métal locale induite par l'application d'un champ électrique sur un matériau dépassant un champ électrique seuil E_{seuil} . Dans les spinelles lacunaires, les valeurs de E_{seuil} sont très basses (1 - 10 kV/cm) [12] et ne peuvent donc pas être expliquées par un claquage diélectrique par effet Zener. Ce dernier ne serait possible dans ces matériaux que pour des valeurs de champ électrique de l'ordre de 10^6 - 10^7 V/cm permettant ainsi une conduction électronique par effet tunnel [40] [39] [38]. Une autre explication de l'origine de formation du filament dans les spinelles lacunaires est donc nécessaire. C'est le phénomène d'avalanche électronique.

Le phénomène d'avalanche est observé dans les semiconducteurs comme Si, Ge, GaAs... Lorsqu'on envoie un pulse de tension dans un matériau, on induit un champ électrique à travers l'échantillon. Les électrons dans la bande de conduction sont accélérés par le champ électrique et gagnent une énergie suffisante pour ioniser un atome par impact. On a donc généré des paires électron-trou. La répétition de ce processus conduit à une multiplication des porteurs si le taux

d'ionisation excède le taux de recombinaison électron-trous, et induit alors un claquage diélectrique avec une forte augmentation du courant au champ seuil [20] [32]. La valeur du champ électrique seuil dépend du gap dans les semi-conducteurs et suit la loi :

$$E_{th} \propto E_G^{2.5} \quad (1.1)$$

Des études de switching résistif sur des composés de spinelles lacunaires ont montré un comportement similaire. En appliquant un pulse de tension supérieur à une tension seuil V_{seuil} (ou un champ électrique supérieur à $E_{seuil} = \frac{V_{seuil}}{d}$; avec d la distance entre les électrodes), on induit une transition volatile après un temps $t_{délai}$ qui diminue quand la valeur de la tension appliquée augmente. La tension de l'échantillon après la transition reste toujours à la même valeur égale à V_{seuil} quelque soit la tension du pulse appliquée. Il a été montré que la valeur du champ électrique seuil en fonction du gap de Mott [25] [20] suit le comportement de la formule 1.1. Cela implique que le phénomène d'avalanche est à l'origine du switching dans cette famille d'isolants de Mott. Lorsque les électrons sont accélérés par le champ électrique et tapent d'autres électrons qui passent vers la bande de conduction, il existera des sites atomiques avec 2 électrons au lieu d'un seul et donc le caractère 'isolant de Mott' sera détruit et sera remplacé par un état métallique localement [25]. Dans ce sens, le filament conducteur sera créé au passage des électrons accélérés donc entre les électrodes utilisées pour appliquer le champ.

Ce phénomène a été modélisé dans Ref [25] par un modèle simple de réseau de résistances formé par des cellules qui peuvent être dans un état d'isolant de Mott (haute résistance) ou un état de métal corrélé (basse résistance). L'application d'un champ électrique va induire une transition isolant-métal et en même temps les sites métalliques vont relaxer vers l'état isolant par activation thermique. On a donc deux processus en compétition : la création de sites métalliques et la relaxation des sites métalliques vers l'état isolant, chacun avec sa propre vitesse. La transition isolant-métal est obtenue lorsque la vitesse de création excède celle de relaxation et une densité suffisante de sites métalliques induit le phénomène d'avalanche.

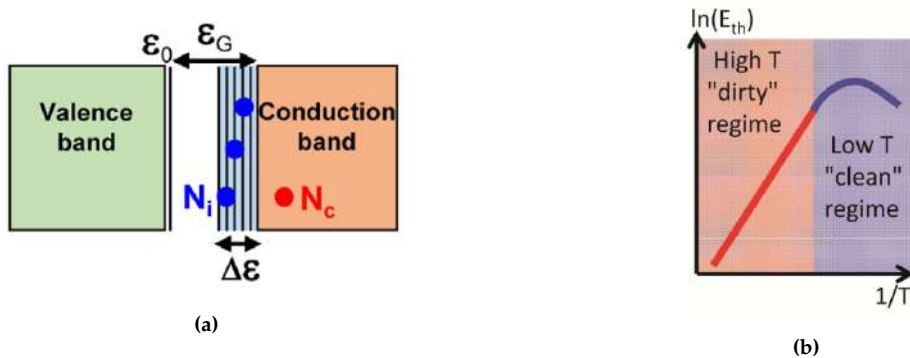


FIGURE 1.4 – (a) Description schématique du claquage diélectrique dans le régime 'sale' de Fröhlich. Les électrons de la bande de conduction sont représentés par des points rouges. Les points bleus présentent les électrons piégés dans les niveaux générés par les défauts répartis sur la largeur d'énergie $\Delta\epsilon$ (zone bleue) [16]. (b) Evolution du champ électrique seuil E_{th} avec la température.

Dans tout ce qui précède, on ne voit aucune dépendance de la température. Cependant, Ref [16] a vu des effets non négligeables de la température surtout sur la valeur de la tension seuil V_{seuil} dans les isolants de Mott de la famille des spinelles lacunaires et donc l'a expliqué en utilisant le modèle

d'avalanche de Fröhlich dans les semi-conducteurs. D'après Fröhlich, il existe deux régimes différents pour le phénomène d'avalanche : un régime correspondant à une limite 'propre' et l'autre à un régime dit 'sale'. La limite propre correspond à des semi-conducteurs très purs avec des électrons très rares et indépendants présents dans la bande de conduction. Ce sont ces électrons qui participeront au phénomène d'avalanche à basse température. Les électrons gagnent de l'énergie par le champ électrique et ce gain n'est limité que par la diffusion électron-phonon. Cette dernière augmente avec la température, ce qui fait que le champ électrique seuil E_{seuil} augmente lui aussi avec la température [44] [16]. Cependant, Fröhlich a montré que le régime propre échoue à décrire le comportement observé à haute température où on voit que le champ seuil décroît quand la température T augmente. Cela l'a amené à proposer son modèle dit « de limite sale » pour les hautes températures, et qui est par ailleurs d'autant plus adapté aux semiconducteurs contenant des défauts. Ces défauts induisent des niveaux discrets sur une plage d'énergie ΔE dans le gap sous la bande de conduction et les électrons sont piégés dans ces niveaux (voir figure 1.4a). Ces derniers ne peuvent donc pas être accélérés par le champ électrique. Le gap E_G est égal au gap d'énergie entre l'état fondamental des électrons piégés et la bande de conduction. Les électrons de la bande de conduction sont accélérés par le champ et gagnent une puissance (gain P_{in}) et tapent les électrons piégés par les défauts qui cèdent cette puissance au réseau (P_{out}). Au-dessus d'un champ électrique seuil, les deux valeurs de puissance gagnée et cédée ne peuvent plus s'équilibrer, ce qui permet une augmentation de la température électronique T_E . La limite sale implique un modèle à deux températures, une pour les électrons, l'autre pour le réseau. C'est l'augmentation de T_E qui fait augmenter le peuplement de la bande de conduction par simple excitation thermique à la Boltzman, contrairement au régime propre où le mécanisme est une ionisation par impact. Ce régime n'est pas limité aux basses températures et peut apparaître à haute température lorsque la diffusion électron-électron devient importante. Le gain d'énergie est partagé par tous les électrons présents dans la bande de conduction et donc le champ électrique seuil a un comportement thermiquement activé :

$$E_{th} \propto \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{4kT}\right) \quad (1.2)$$

Le comportement phénoménologique en loi de puissance du champ seuil $E_{th} \propto E^{2.5}$ est observé dans les semiconducteurs

Ces modèles peuvent expliquer la transition volatile où l'échantillon revient à son état initial dès qu'on enlève la tension. Cela peut déjà être intéressant pour des applications, comme pour faire un sélecteur intégré à d'autres classes de mémoires émergentes. Ce sélecteur offrirait des tensions de commutation a priori plus faible que d'autres types de sélecteurs connus. Cependant, pour les applications aux mémoires résistives, il faut une transition non-volatile. Cette transition peut être obtenue en appliquant un pulse de tension plus grande ou sur un temps plus long. La nature du filament conducteur lors de la transition non-volatile n'est pas encore établi. Des études montrent une grande similarité entre la phase supraconductrice induite par champ électrique et celle induite par la pression dans $GaTa_4Se_8$. Ref [56] a donc suggéré que les pulses électriques génèrent un effet de pression mécanique, par phénomène électrostrictif, qui induit une transition isolant-métal de Mott classique localement le long des lignes de courant. Ceci a été observé par STM [18] où les échantillons ayant subi une transition non-volatile par pulses électriques présentaient des zones métalliques et isolantes arrangées en structure filamentaire orientée dans la direction d'application du champ électrique. L'application de pulses induit donc une séparation de phase de nature électronique. Dans le cas de transition volatile, les tensions modérées génèrent des contraintes modérées qui relaxent à la fin du pulse. Tandis que pendant une transition non-volatile, les contraintes sont plus importantes et sont piégées par les défauts structuraux. Un retour à l'état initial peut

aussi être établi en appliquant un pulse de tension modérée sur un temps relativement long pour chauffer localement le filament et le 'dépiéger'.

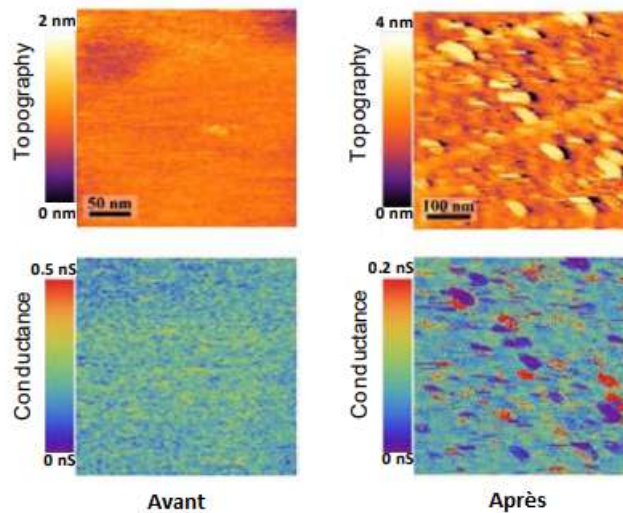


FIGURE 1.5 – Images STM de la surface d'un cristal de GaTa_4Se_8 avant et après une transition non-volatile. La surface cristalline du cristal après la transition montre une structure filamentaire. La conductance de surface de l'état initial montre une répartition électronique homogène alors que celle du cristal après la transition montre de fortes inhomogénéités électroniques [56] [44].

Ce qui nous intéresse le plus c'est le fait que quelque soit la manière utilisée pour induire le switching, on a tendance à toujours revenir au fait qu'à la base, le phénomène qui induit la transition, c'est la pression. D'où l'intérêt de faire une étude détaillée des isolants de Mott sous pression, pour essayer de comprendre le mécanisme de la création du filament conducteur et mieux cerner les possibilités offertes par l'application d'un champ électrique.

1.3 Le composé GaV_4S_8

GaV_4S_8 est un isolant de Mott qui appartient à la famille des spinelles lacunaires. C'est un composé dans lequel le phénomène de switching a déjà été vu dans des cristaux et des couches minces, ce qui le rend un bon système modèle pour les tests. C'est un système dont on maîtrise la croissance en méthode de transport en phase vapeur.

En plus de la possibilité du switching dans ce matériau, GaV_4S_8 présente un diagramme de phase très riche. Il subit une transition structurale qui a été identifiée comme une transition Jahn-Teller accompagnée d'une transition ferroélectrique. A plus basse température, il présente un ordre magnétique, ce qui le rend multiferroïque. Cet ordre est de type cycloïdal et il apparaît aussi des phases de skyrmions type Néel en présence d'un champ magnétique faible. Enfin, une phase ferromagnétique normale apparaît à encore plus basse température. Des études sous pression dans la littérature existent sur GaNb_4Se_8 , GaNb_4S_8 et GaTa_4Se_8 où la transition isolant-métal a été détectée sous pression avec l'apparition d'une phase supraconductrice [1] [43] [41]. Cependant, le comportement de GaV_4S_8 sous pression est toujours inconnu, notamment la transition isolant-métal. Nous initiions alors cette étude.

1.3.1 Structure cristalline de GaV_4S_8

GaV_4S_8 a structure cristalline cubique $F\bar{4}3m$ non-centrosymétrique à 300K, de paramètre de maille $a=9.661 \text{ \AA}$ [42]. La structure est présentée dans la figure 1.3a. Elle est constituée de 2 clusters : les $(GaS_4)^{5-}$ tétraédriques qui forment une structure cubique à faces centrées CFC, séparés par des $(V_4S_4)^{5+}$ cubanes. A 300K, les distances inter-atomiques Ga-S dans le cluster GaS_4 sont identiques et égales à 2.27 \AA , pareil pour les distances V-V dans V_4S_4 qui sont égales à 2.9 \AA [42].

Les propriétés de l'état fondamental de ces composés dépendent fortement de la structure électronique locale du cluster V_4 qui est déterminé principalement par le nombre d'électrons de valence par cluster [1] [27] [42]. GaV_4S_8 se compose de $Ga^{3+}V_4^{3.25}S_8^{2-}$ où 7 électrons dans des orbitales 3d sont impliqués dans les liaisons métalliques V-V. Dans le cas cubique, les états moléculaires du cluster V_4 sont a_1 , e et t_2 ; a_1 et e sont doublement occupés (par deux et quatre électrons respectivement) et ne contribuent pas au magnétisme ; cependant, le niveau t_2 est 3 fois dégénéré et occupé par un électron [42].

Effet Jahn Teller dans GaV_4S_8

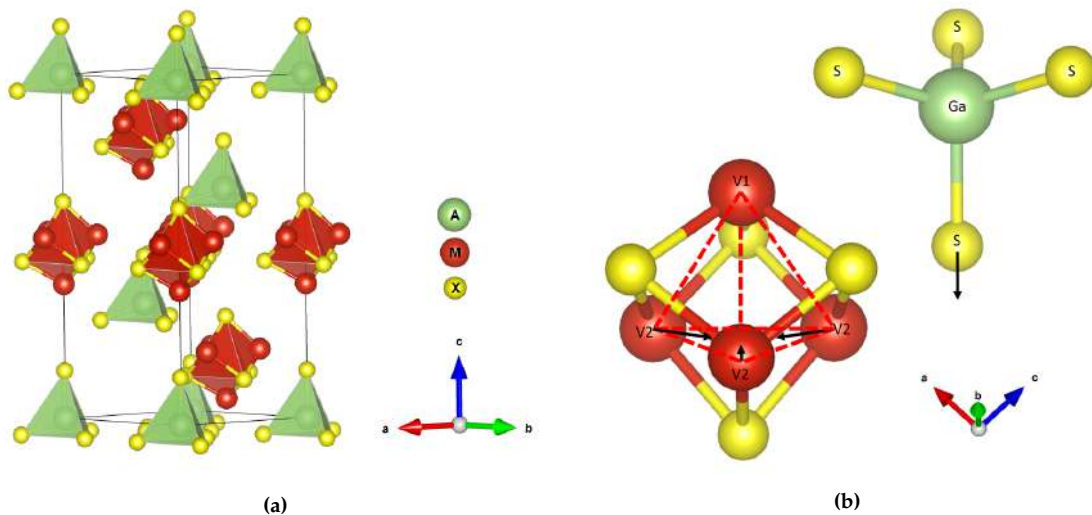


FIGURE 1.6 – (a) Structure cristalline de GaV_4S_8 à 20 K. (b) Elongation du tétraèdre GaS_4 et diminution des distances V2-V2 dans le tétraèdre V_4 (ou le cluster V_4S_4) pendant la transition structurale Jahn-Teller.

A $T_s=44 \text{ K}$, GaV_4S_8 subit une transition structurale qui a été identifiée comme une distorsion de Jahn-Teller [35] [45] [46] [59]. En 1937, Hermann Arthur Jahn et Edward Teller démontrent que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule [24].

La distorsion Jahn-Teller peut avoir plusieurs formes : élongation, contraction, etc... Dans le cas du GaV_4S_8 , la distorsion est une élongation du tétraèdre GaS_4 comme le montre la figure 1.6b [36]. Au lieu de quatre distances de Ga-S de 2.27 \AA à 300 K, on se retrouve avec 3 distances Ga-S de 2.29 \AA et une distance Ga-S de 2.32 \AA où on a l'élongation selon la direction cristallographique [111] [42] (voir figure 1.6b).

Une autre distorsion a lieu dans le tétraèdre V_4 où les distances V1-V2 restent les mêmes et les distances V2-V2 diminuent de 2.9 \AA à 2.83 \AA . Ce qui fait que la base du tétraèdre se 'contracte'

(voir figure 1.6b) . Les quatre ions de Vanadium ne sont plus équivalents avec l'ion V1 selon [111] devenant unique par rapport aux trois autres V2. La distorsion du tétraèdre V_4 conduit à une forte polarisation et donc la transition structurale est accompagnée par l'apparition d'un état ferroélectrique [45] dû principalement au passage d'un groupe d'espace centrosymétrique $F\bar{4}3m$ interdisant la ferroélectricité à un groupe non-centrosymétrique $R3m$ où elle est permise.

Ces changements dans les distances dans les clusters dus à l'effet Jahn-Teller réduisent la symétrie de la molécule de cubique $F\bar{4}3m$ à rhomboédrique $R3m$ [42] [35]. La figure 1.6a montre la structure à 20 K présentée avec des axes hexagonaux de paramètres $a=6.799 \text{ \AA}$ et $c=16.782 \text{ \AA}$; sachant que pour une représentation avec des axes rhomboédriques, les paramètres de maille seront $a_{rh} = 6.834 \text{ \AA}$ et $\alpha_{rh} = 59.66^\circ$ [42].

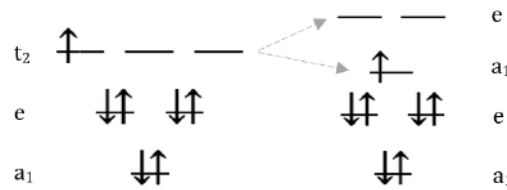


FIGURE 1.7 – Schéma d'orbitale moléculaire du cluster V_4 avant et après la transition Jahn-Teller. Dans l'état cubique (à gauche), le niveau t_2 est triplement dégénéré, alors qu'après la transition (à droite), le niveau t_2 est divisé en 2 niveaux : l'un de symétrie e 2 fois dégénéré et l'autre de symétrie a_1 non-dégénéré.

La distorsion Jahn-Teller réduit la symétrie et enlève la dégénérescence du niveau t_2 en le divisant en 2 niveaux : l'un de symétrie e 2 fois dégénéré et l'autre de symétrie a_1 non-dégénéré comme le montre la figure 1.7 [50] [42]. Il faut noter que la figure montre les niveaux d'énergie du cluster V_4 en entier au-dessous du niveau de Fermi et pas ceux de l'atome de Vanadium.

1.3.2 Les propriétés électroniques de GaV_4S_8

GaV_4S_8 a une résistivité qui présente un comportement d'activation thermique à haute température. Il montre un caractère isolant de Mott, avec un gap de Mott autour de 300 meV. La résistivité diverge en-dessous de 100 K et son comportement n'est pas bien étudié à des températures plus basses mais en-dessous de la transition Jahn-Teller ($T < T_s$) il pourrait être plus proche d'un comportement de 'variable range hopping' [31] [58].

1.3.3 Le magnétisme dans GaV_4S_8

Les propriétés magnétiques de GaV_4S_8 dépendent fortement du cluster V_4 puisque le Vanadium est le seul atome magnétique dans le composé. C'est l'électron non apparié de l'état moléculaire t_2 3 fois dégénéré qui est l'origine de tout le magnétisme du composé [42], [27]. Dans la phase cubique, tous les atomes de Vanadium sont équivalents et cet électron est également partagé entre les quatre atomes V du cluster V_4 .

Dans la phase rhomboédrique en-dessous de la transition structurale, l'atome V1 est décalé par la distorsion Jahn-Teller et n'est plus équivalent aux trois autres atomes V2. D'après Muller et al [35], la transition Jahn-Teller est responsable de la formation de l'ordre magnétique à plus basse température avec une accumulation des densités de spins (up) des électrons non appariés sur l'atome V1, avec les trois autres atomes V2 restant presque non magnétiques. Cela implique un couplage de l'ordre magnétique à la ferroélectricité qui apparaît en-dessous de la transition structurale, ce qui rend ce matériau un multiferroïque.

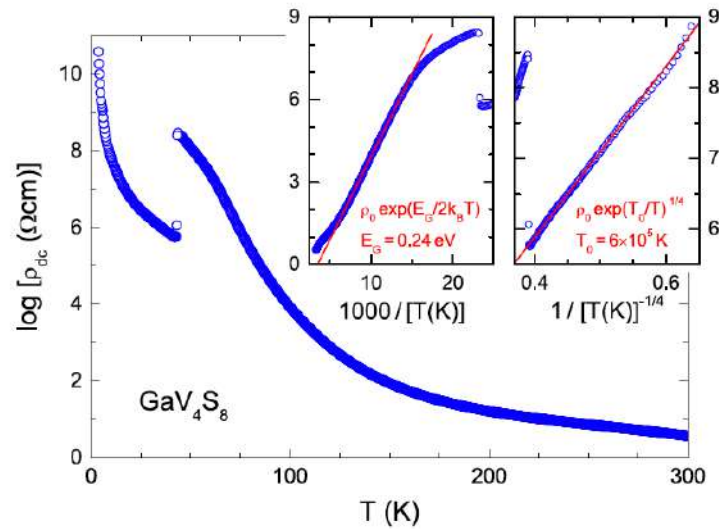


FIGURE 1.8 – Dépendance en température de la résistivité électrique de GaV_4S_8 . L'insert de gauche montre une représentation d'Arrhenius de la résistivité à haute température ($T > T_S$). L'insert de droite montre une représentation de la conductivité en 'variable range hopping' VRH ($T < T_S$). [58]

Bien en dessous de la transition structurale, une transition magnétique a lieu à $T_m = 12.7$ K où le matériau entre dans une phase cycloïdale pour devenir complètement ferromagnétique à plus basse température [28] (voir figure 1.9a). Un examen précis des mesures pyroélectriques de Ref [45] montre que la polarisation ferroélectrique commence à changer lorsque l'ordre magnétique cycloïdal commence à se développer [14]. En appliquant un champ magnétique, une phase de réseau de skyrmions de type Néel apparaît (voir figure 1.9b). Il faut noter que GaV_4S_8 et GaV_4Se_8 [10], avec VOSe_2O_5 [30], sont les seuls cristaux 'bulks' découverts jusqu'à présent avec des réseaux de skyrmions de type Néel. Les théories prédisent l'existence de ces textures de spin dans tous les systèmes magnétiques et polaires qui ont une symétrie C_{nv} [9] [14]. La figure 1.10 montre le diagramme de phase $H - T$ de GaV_4S_8 avec les différentes transitions qu'il subit.

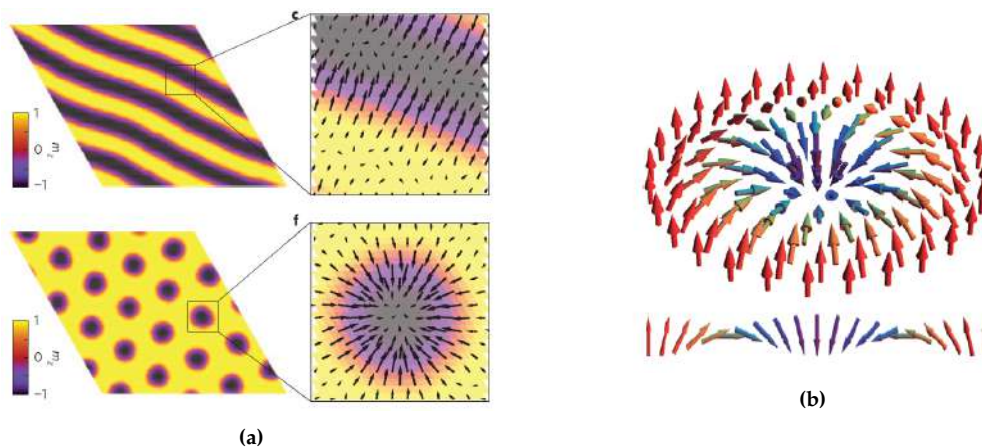


FIGURE 1.9 – (a) Etat cycloïdal de spin (en haut) et état skyrmionique (en bas) [28], (b) Représentation d'un skyrmion de type Néel où les spins sont en rotation dans le plan radial et se déplacent de la périphérie au centre [28].

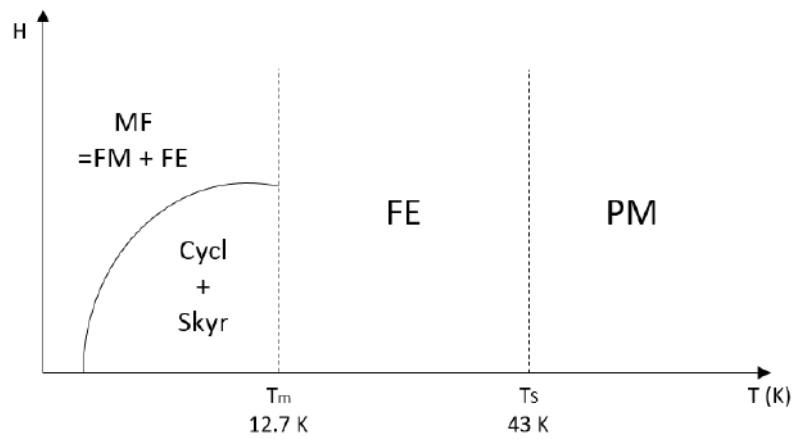


FIGURE 1.10 – Diagramme de phase H-T simplifié de GaV_4S_8 qui montre la transition ferro-électrique (PM-FE) à la transition structurale T_S à 43 K et la transition magnétique à 12.7 K vers un état cycloïdale (Cycl) et skyrmionique (Skyr) puis ferromagnétique (FM) à plus basse température. En-dessous de T_m , le matériau est ferromagnétique (FM) et ferroélectrique (FE), ce qui le rend un multiferroïque (MF).

Avec toutes ces propriétés intéressantes trouvées dans GaV_4S_8 , ce matériau paraît être un très bon système modèle autant pour l'étude fondamentale de ses propriétés sous pression que pour étudier le phénomène de switching pour des applications.

Chapitre 2

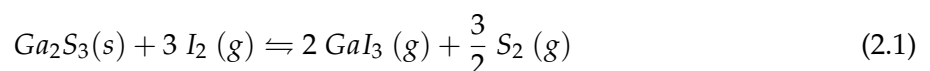
Croissance et caractérisation de monocristaux de GaV_4S_8

Les monocristaux de GaV_4S_8 ont été obtenus par la méthode de transport en phase vapeur. On utilise cette technique de croissance cristalline à cause de la tension de vapeur du soufre S (et du sélénium Se) : cette tension impose de travailler en ampoule scellée pour confiner ces éléments gazeux dès que l'on chauffe. De ce fait c'est la seule technique adaptée. De plus, elle a comme intérêt de produire des cristaux de bonne qualité cristalline (croissance libre et lente donc peu de contraintes). En revanche, on ne maîtrise pas la taille des cristaux obtenus, qui est variable suivant les systèmes et qui peut être assez réduite.

2.1 Méthode de transport en phase vapeur

La croissance des cristaux par transport en phase vapeur se fait dans un four résistif multizone dans lequel on applique un gradient thermique $T^+ > T^-$. Les matériaux de départ sont pesés et introduits dans un tube de quartz typiquement de 15 mm de diamètre et 300 mm de long, puis regroupés à l'extrémité qui sera à la température T^+ . Les tubes de quartz sont préalablement traités à 1000°C sous air avant de recevoir les réactifs afin de les nettoyer et minimiser les défauts en surface (poussière) qui risquent de générer des centres de nucléation, ce qui conduirait à la croissance de cristaux plus nombreux mais de taille plus petite. Plusieurs groupes ont déjà publié cette technique [58] [56], ce qui nous a guidé pour trouver les paramètres adaptés à notre croissance. Pour la croissance de cristaux de GaV_4S_8 , nous avons donc estimé que 1g de réactifs dans les rapports stœchiométriques était bien adapté au volume du tube, soit 0.223 g de Ga_2S_3 en poudre, 0.387 g de vanadium V métallique et 0.305 g de soufre S en poudre. Pour le transport en phase vapeur, il est souvent nécessaire d'ajouter un agent de transport ; dans notre cas, l'iode I_2 semblait adapté pour les éléments en présence. Les tubes sont scellés sous vide en utilisant un piège à azote liquide permettant d'éviter l'évaporation de l'iode au moment du scellement du tube avec un chalumeau H_2/O_2 .

L'iode réagit avec Ga_2S_3 selon l'équation :



Le Vanadium a la particularité de présenter de nombreux états d'oxydation (V_2^+ , V_3^+ , V_4^+ , V_5^+), il y a souvent une valence mixte dans une structure cristalline, d'où la difficulté de prévoir selon quelle équation va se faire le transport. Ref [6] montre quand même que le transport est facilité

par la formation de VI_4 selon les deux équations ci-dessous, selon la température et la pression de I_2 :



Le soufre est présent sous forme gazeuse dans tout le tube scellé au-dessus de $T \sim 400^\circ\text{C}$. Les produits gazeux obtenus après réaction de V et Ga avec I_2 à T^+ se transportent jusqu'à T^- et se décomposent si cette température est adaptée : ils ne sont plus stables et réagissent ensemble pour former des phases composées de $Ga/V/S$ sous forme de petits cristaux. Donc le Vanadium transporté sous forme VI_2 , VI_3 , VI_4 ou VI_5 va réagir avec le Ga lui aussi transporté sous forme GaI_3 et disponible à T^- ; le soufre est disponible sous forme gazeuse dans la totalité de l'ampoule car sa tension de vapeur est forte (Figure 2.1). Quant au choix des valeurs de $T^+ = 950^\circ\text{C}$ et $T^- = 750^\circ\text{C}$, celles-ci ont été déterminées sur la base des données de Schmidt et al [8].

Nous avons également joué sur la concentration de l'agent de transport I_2 pour voir son influence

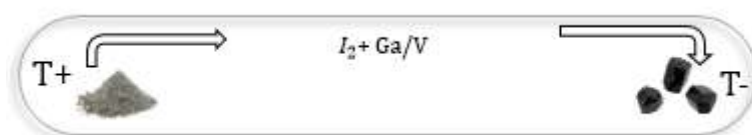


FIGURE 2.1 – Schéma du processus de croissance de cristaux de GaV_4S_8 avec la méthode de transport en phase vapeur.

sur la croissance. A noter qu'un four tri zone permet de procéder à deux expériences de croissance simultanées en utilisant la zone centrale commune, comme zone T^+ . Nous avons préparé deux tubes scellés de croissance : le 1^{er} avec $5\text{mg}/\text{cm}^3$ d'iode et le 2nd avec $10\text{mg}/\text{cm}^3$. La croissance prend environ 15 jours pour consommer toute la quantité de réactifs initiale, mais l'apparition de petits cristaux se fait dès les premiers jours, pour grossir ensuite.

Nous avons remarqué que le tube avec la concentration d' I_2 la plus grande contenait beaucoup plus de cristaux et on y trouvait des cristaux plus gros. La qualité cristalline est la même dans les deux tubes, pareil pour la symétrie, la qualité de surface et la géométrie.

La figure 2.2b montre la forme typique d'un cristal de GaV_4S_8 obtenu par transport en phase vapeur.

Des essais de croissance avec Ga et S comme matériaux de départ ont été réalisés au lieu du Ga_2S_3 . Mais les cristaux résultants n'étaient pas la bonne phase.

La figure 2.3 montre les différentes formes de cristaux obtenues dans une croissance. On distingue principalement des cristaux en forme de tétraèdres assez réguliers, de tétraèdres 'tronqués' avec de grandes faces triangulaires ou de cubes. Les cristaux sont relativement petits autour d'un millimètre de côté ou moins avec des faces 'miroirs'.

2.2 Structure et orientation des cristaux

Les monocristaux obtenus ont été caractérisés dans un premier temps par diffraction Laue en rayons X. Cela permet de vérifier la structure cristalline, sa qualité (cristallinité) et son orientation.

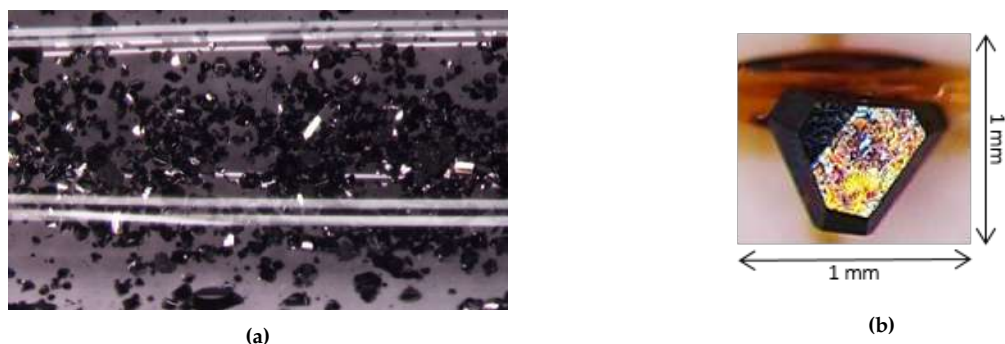


FIGURE 2.2 – Résultats d’une croissance cristalline de GaV_4S_8 en transport en phase vapeur. (a) Photo du tube en quartz contenant des cristaux de GaV_4S_8 obtenus par la méthode de transport en phase vapeur. (b) Forme typique d’un cristal de GaV_4S_8 . Les couleurs qui apparaissent sur la surface viennent de l’iode.

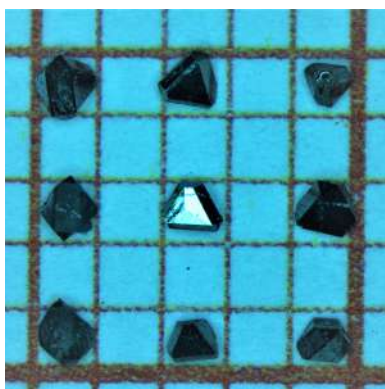


FIGURE 2.3 – Photo avec les différentes formes de cristaux obtenues dans une croissance. Le petit carré fait 1 mm x 1 mm.

Un faisceau de rayons X polychromatique est envoyé vers le cristal placé sur une tête goniométrique. Les rayons diffractés interfèrent entre eux de manière constructive et donnent une tâche lumineuse sur le cliché lorsque l’extrémité du vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}'$ coïncide avec un nœud du réseau réciproque, avec \vec{k} et \vec{k}' les vecteurs d’onde du rayon incident et diffracté respectivement. C’est la condition de Laue. Le cliché de Laue est une image déformée du réseau réciproque : à des points alignés dans le réseau réciproque correspondent des tâches situées sur une conique sur le cliché (ellipses ou branches d’hyperbole). Puisque le faisceau et le cristal sont fixes, tous les nœuds du réseau réciproques alignés sur une même ligne passant par l’origine diffractent dans la même direction et donnent donc une même tâche lumineuse indexée (hkl) sur le cliché. Dans le cas de nos cristaux de GaV_4S_8 , qui appartiennent à la famille des spinelles lacunaires, la structure à température ambiante est cubique. Par suite, lorsque le faisceau incident est parallèle à l’axe $[100]$ de la structure, le cliché de diffraction présente une symétrie d’ordre 4. De même, une symétrie d’ordre 3 correspond à une orientation selon $[111]$ et une symétrie d’ordre 2 pour la direction $[110]$.

Les clichés Laue obtenus sur nos cristaux montrent une bonne qualité : les tâches lumineuses sont bien définies et donc on a une bonne indexation.

Les cristaux de GaV_4S_8 en forme de ‘tetraèdre tronqué’ donnaient plutôt une symétrie d’ordre 3 lorsque le faisceau est perpendiculaire à la face triangulaire. Ce qui facilite un peu les choses

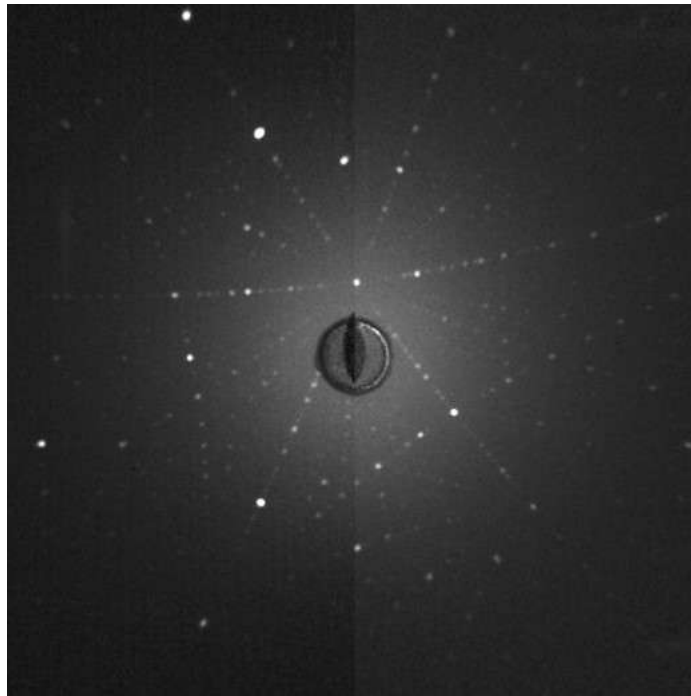


FIGURE 2.4 – Cliché de diffraction Laue effectué sur le cristal GaV_4S_8 de la figure 2.2b en forme de 'tétraèdre tronqué' qui montre une symétrie d'ordre 3, ce qui indique une orientation selon [111]. La grande face triangulaire était orientée de sorte que le rayon X y soit perpendiculaire.

puisqu'on peut tout de suite savoir que la grande surface plane du cristal est perpendiculaire à [111].

La figure 2.5 montre un schéma d'un cristal de GaV_4S_8 en forme de tétraèdre tronqué dans une maille cubique. La grande face triangulaire correspond à une direction $\langle 111 \rangle$. La face longue rectangulaire, le long des 'arrêtes' (ou côtés du triangle), correspond à un plan $\langle 100 \rangle$.

2.3 Qualité cristalline

Les cristaux obtenus par la méthode de transport en phase vapeur sont en général de bonne qualité cristalline. Les beaux clichés de diffraction Laue le montrent bien, les cristaux ont la bonne phase et sont faciles à orienter. Malgré cela, la qualité observée ne garantit pas une stoechiométrie parfaite. Dans la même croissance, on a des cristaux qui sont très faciles à cliver ou à polir; et d'autres qui présentent des défauts intrinsèques au matériau comme des fissures ou des trous et qui sont par la suite très cassants et difficiles à cliver. Ces défauts poseront des problèmes pour la réalisation des montages lithographiés qui sera expliqué dans le chapitre 5.

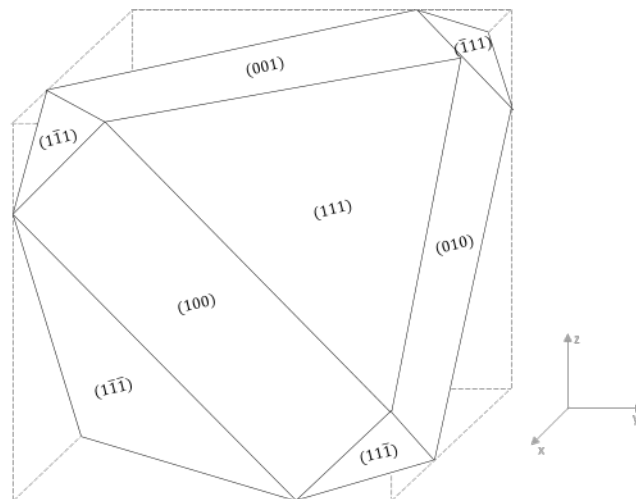


FIGURE 2.5 – Plans cristallographiques dans GaV₄S₈.

Chapitre 3

Techniques expérimentales

La haute pression est un outil extrêmement efficace pour révéler et comprendre la physique des nouveaux matériaux et leurs propriétés. Dans les systèmes métalliques fortement corrélés, par exemple, la haute pression peut être utilisée pour révéler une supraconductivité non conventionnelle [1]. Dans ces systèmes, les mesures de résistivité sont idéales pour suivre la température d'ordre magnétique, ainsi que propriétés électroniques normales et supraconductrices à très basse température. Le laboratoire en a fait une spécialité depuis plusieurs années. Cependant, il y a aussi un grand intérêt de la pression comme paramètre pour étudier la physique des semiconducteurs et isolants à fortes corrélations électroniques, comme les isolants Mott et les systèmes multiferroïques. Dans ces matériaux, la résistivité n'est pas une bonne sonde physique pour établir le diagramme de phase à haute pression, et cette étude a nécessité le développement de nouvelles techniques de mesure que nous présentons ici, ainsi qu'une adaptation des techniques de pression pour pouvoir aussi mesurer à plus haute température.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les différentes techniques utilisées pour caractériser notre composé GaV_4S_8 à pression ambiante comme les mesures de chaleur spécifique, les mesures magnétiques, de pyrocurant et de résistivité. Puis nous présentons les techniques expérimentales de l'étude sous pression. Nous détaillons le montage de l'échantillon à l'intérieur de la cellule à enclume diamant selon la technique de mesure visée ainsi que le nouveau dispositif développé pour l'application de la pression in-situ sur une large plage de températures (2 K – 300 K). Puis, nous présentons les différentes techniques existantes que nous avons utilisées pour caractériser les isolants sous pression comme la calorimétrie ac et la susceptibilité magnétique ac, et nous montrons une nouvelle technique pour la mesure de la constante diélectrique sous pression. Enfin, nous présentons le protocole expérimental utilisé pour faire le switching résistif sous pression dans GaV_4S_8 .

3.1 Caractérisation à pression ambiante

3.1.1 Mesure de chaleur spécifique par relaxation

Les mesures de chaleur spécifique de GaV_4S_8 à pression ambiante ont été effectuées dans un PPMS (Physical Property Measurement System, appareil commercial de Quantum Design) qui permet de mesurer la chaleur spécifique (parmi d'autres fonctions) pour un intervalle de température allant de 1.9 K à 400 K et une masse d'échantillon entre 1 mg et 500 mg. Un champ magnétique peut être appliqué jusqu'à 9 T. La chaleur spécifique est mesurée avec la méthode de relaxation (Figure 3.1).

La température de l'échantillon et la plateforme (puck) sont stabilisées à une certaine température T . Une puissance P est appliquée au chauffage pour une durée déterminée, ce qui cause

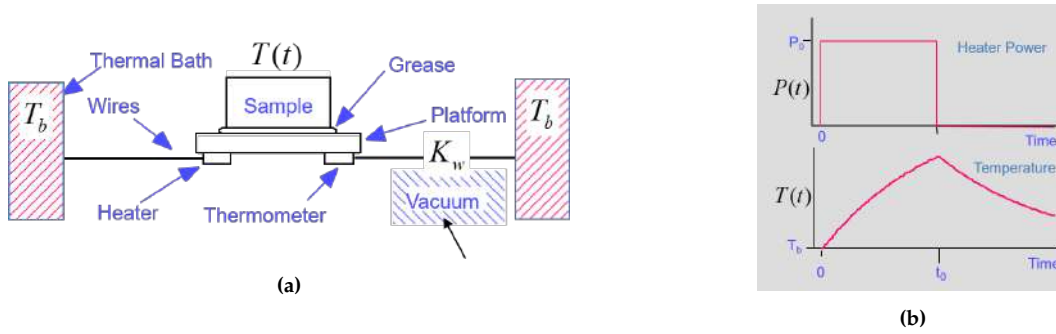


FIGURE 3.1 – Méthode de relaxation dans le PPMS pour la mesure de chaleur spécifique (pris d’une présentation de Quantum Design). (a) Schéma du montage de mesure de chaleur spécifique avec le PPMS. (b) Puissance appliquée et relaxation de la température de l’échantillon en fonction du temps.

l’augmentation de la température de l’échantillon. Quand la puissance est coupée, la température de l’échantillon relaxe vers la température du bain T_b (voir figure 3.1b). On déduit la chaleur spécifique par les relations ci-dessous :

$$C_{total} \frac{dT(t)}{dt} = P(t) - K_w(T(t) - T_b) \quad (3.1)$$

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.2)$$

Un pulse de puissance nous donne un seul point pour la chaleur spécifique.

3.1.2 Mesures magnétiques

Les mesures d’aimantation ont été effectuées dans un MPMS (Magnetic Property Measurement System, appareil commercial de Quantum Design) qui permet de mesurer les propriétés magnétiques d’un système en fonction de la température (2 - 400 K) et du champ magnétique (jusqu’à 7 T).

C’est un magnétomètre constitué d’un aimant supraconducteur pour générer le champ magnétique, un système de bobines supraconductrices de détection, un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) et un blindage magnétique supraconducteur qui entoure le SQUID.

Le système contenant l’échantillon est déplacé à l’intérieur d’un système de deux bobines supraconductrices de détection enroulées en sens contraire. Lors de ce déplacement, le moment magnétique de l’échantillon induit un courant électrique dans les bobines de détection. Ces dernières sont connectées au SQUID avec des fils supraconducteurs, donc ils sont tous couplés par inductance mutuelle : tout changement de flux magnétique dans les bobines de détection produit un changement dans le courant. Le SQUID va donc convertir ce changement de courant en changement en tension qui sera à son tour proportionnel au moment magnétique de l’échantillon. On mesure alors l’aimantation de l’échantillon et la susceptibilité peut être extraite d’après :

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (3.3)$$

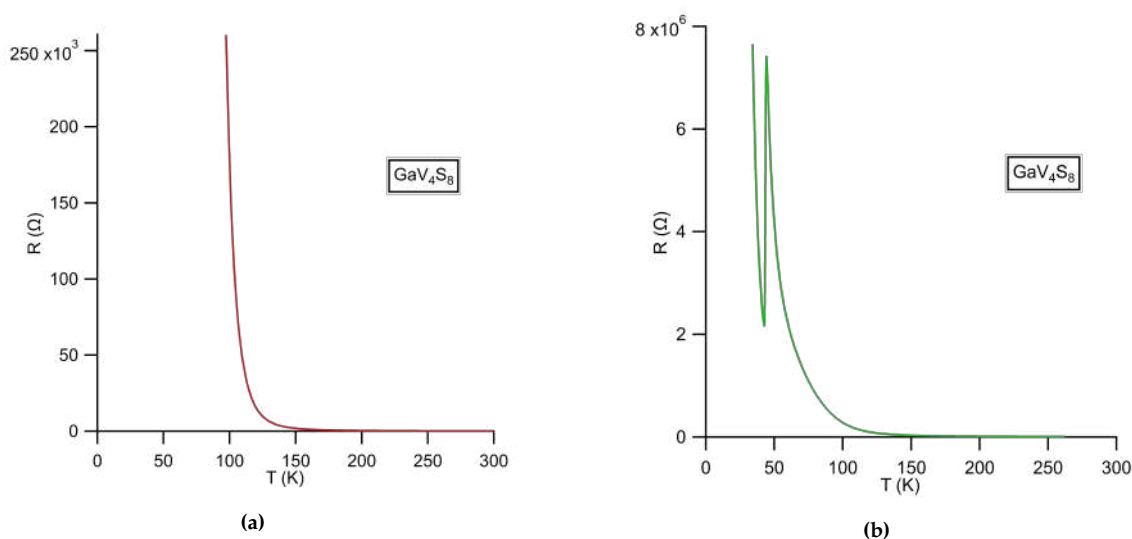


FIGURE 3.2 – Résistance en fonction de la température mesurée par deux méthodes. (a) Mesure de résistance classique dans le PPMS. (b) Mesure de résistance par un LCR meter.

3.1.3 Mesure de pyrocourant

Les mesures de courant pyroélectrique ont été effectuées au CNRS/Institut Néel avec C. Colin en fonction de la température (entre 2 et 55 K) et du champ magnétique (entre -200 et +200 mT) parallèle à la direction [111]. Un échantillon de GaV_4S_8 a été poli perpendiculairement à la direction [111] jusqu'à $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur et faisait autour de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ de surface. Deux fils d'or ont été collés avec de la laque d'argent sur les faces parallèles de l'échantillon. Les courbes de courant pyroélectrique sont enregistrées à l'aide d'un Électromètre Keithley 6514.

$$P = \frac{1}{S} \int I dt \quad (3.4)$$

avec P la polarisation électrique, S la surface de l'échantillon (ou plutôt la surface de contact de l'électrode), I le courant mesuré.

3.1.4 Mesure de résistivité

La résistance des échantillons à pression ambiante a été mesurée par deux méthodes :

- par une mesure de résistivité DC classique dans le PPMS,
- par une mesure de pertes à l'aide d'un Keysight E4980AL LCR meter (20 Hz - 1 MHz).

Dans les deux cas, un échantillon de GaV_4S_8 a été poli à une épaisseur autour de $50 \mu\text{m}$ perpendiculairement à la direction [111] du cristal. Deux fils d'or de $10 \mu\text{m}$ ont été collés à l'aide de laque carbone en géométrie capacitive. Un recuit d'une heure à 180°C a été effectué pour 'polymériser' la laque carbone.

La figure 3.2a montre une mesure classique de résistance dans un PPMS. GaV_4S_8 étant un isolant, la résistance diverge autour de 100 K où la résistance devient trop grande pour être mesurée. Cependant, on voit qu'avec le LCR meter, on arrive à mesurer des résistances très élevées arrivant à $8 \text{ M}\Omega$ à basse température (voir figure 3.2b). Ce qui permet de voir la transition structurale à 45 K.

3.2 Caractérisation sous pression

La pression est un outil puissant pour modifier et donc comprendre les interactions microscopiques. Plusieurs études de transport électrique dans ces composés existent [1], montrant que la pression tend à diminuer puis supprimer le caractère isolant de Mott, et même induire la supraconductivité. Par contre, l'effet de la pression sur le diagramme de phase à basse température n'est pas connu. Comme ces phases apparaissent dans l'état isolant, la résistivité n'est pas mesurable. Nous avons initié cette étude en combinant des techniques de mesures existantes au laboratoire comme la calorimétrie ac et la susceptibilité magnétique, et en développant une nouvelle technique de mesure de constante diélectrique sous pression et un système d'application de pression à froid.

3.2.1 Cellule à enclumes diamant DAC

Les mesures sous pression sont effectuées sur des monocristaux de GaV_4S_8 dans une cellule à enclume diamant précédemment développée au laboratoire [53] avec des diamants de 0.7 ou 1 mm de diamètre de table qui offre une gamme de pression de l'ordre de la dizaine de GPa. Plus de détails sur la cellule à enclumes diamants sont données dans la référence [53].

La technique permettant d'introduire les fils dans la cellule à enclume diamant DAC a également été développée au laboratoire il y a plusieurs années. Nous l'avons utilisée ici, et adaptée pour permettre de nouvelles techniques de mesure pour cette étude.

Les deux diamants sont séparés par un joint préindenté en acier inoxydable de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur dans lequel on fait un trou de $500 \mu\text{m}$ qui servira de chambre de pression. Le joint est couvert d'un mélange de Stycast blanche (colle) avec de la poudre d'alumine Al_2O_3 pour isoler les fils du joint métallique. La préparation du joint est une étape délicate car si la couche isolante est trop mince, on risque de faire un court-circuit en appliquant la pression et si elle est trop épaisse, la colle risque d'entrer dans le trou et arriver à l'échantillon. Les fils collés sur l'échantillon sont coupés courts pour plus de maniabilité puis placés en dessous de 2 fils aplatis collés sur le diamant. Le contact entre les fils de l'échantillon et celles du diamant se fait de manière mécanique par le joint.

Pour toutes nos mesures sous pression, la cellule est chargée avec de l'argon liquide. L'argon est un très bon transmetteur de pression et assure de très bonnes conditions hydrostatiques.

Mesure de la pression par la fluorescence du rubis

La valeur de la pression appliquée est déduite d'après le spectre de plusieurs grains de rubis qui se trouvent autour de l'échantillon dans la chambre de pression. Un faisceau laser est envoyé par des fibres optiques dans la cellule : le faisceau est absorbé et transmis par les rubis. Le signal de fluorescence est donc une moyenne sur la contribution de tous les grains de rubis. La longueur d'onde des pics de fluorescence se décale en fonction de la pression (figure 3.4) selon l'équation :

$$\Delta\lambda(\text{nm}) = \frac{P(\text{GPa})}{2.74 \pm 0.05} \text{ pour } T = 10\text{K} \quad (3.5)$$

$$\Delta\lambda(\text{nm}) = \frac{P(\text{GPa})}{2.76 \pm 0.04} \text{ pour } T = 77\text{K} \quad (3.6)$$

Il faut noter qu'un gradient de pression dans la chambre de pression induit un élargissement du pic de fluorescence. En général, on peut détecter un élargissement de pic équivalent à un gradient

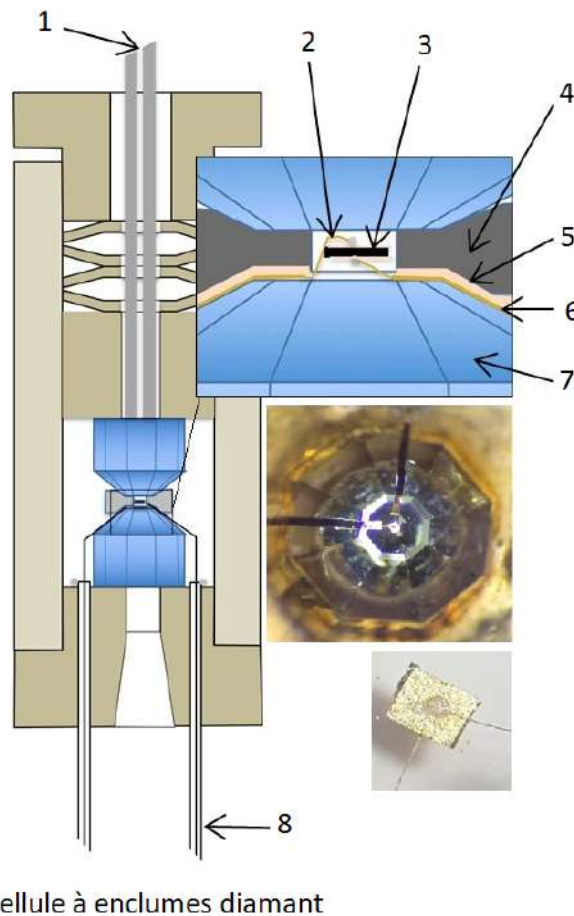


FIGURE 3.3 – Schéma de la cellule à enclumes diamant utilisée pour une mesure de constante diélectrique. 1- Fibres optiques, 2- Fils d'or de $10\mu\text{m}$, 3- Echantillon avec de l'or évaporé sur les deux faces, 4- Joint, 5- Isolation, 6- Fil d'or aplati de $50\mu\text{m}$, 7- Enclume diamant, 8- Câbles coaxiaux avec le blindage relié à la cellule. Les inserts montrent des photos de l'échantillon avec de l'or évaporé sur les faces et sa 'disposition' sur les enclumes diamant.

de pression de 0.03 GPa. Ce gradient peut apparaître juste après avoir augmenté la pression à basse température mais disparaît en général après une heure environ.[15]

3.2.2 Développement d'un système d'application de pression in-situ

Être capable de régler la pression 'in situ' est très utile pour faire des mesures à basse température à différentes pressions sans avoir à faire des cycles thermiques complets jusqu'à la température ambiante, ce qui prend beaucoup de temps et peut également endommager les passages électriques.

Pour atteindre des pressions élevées dans une cellule à enclume diamant, nous avons besoin de générer une force significative mais pas énorme, généralement la plage de 10 kN – 20 kN, et la transmettre à la cellule. Le laboratoire avait précédemment développé un système d'application de pression à froid où la force est générée par de l'hélium pressurisé dans des soufflets situés à l'extérieur de la cellule de pression et transmise à la cellule grâce à un système de leviers mécaniques qui augmentent la force par un facteur de 4, nous permettant d'atteindre une force suffisamment élevée [47]. Une limitation de cette technique est la difficulté de maintenir une force constante à

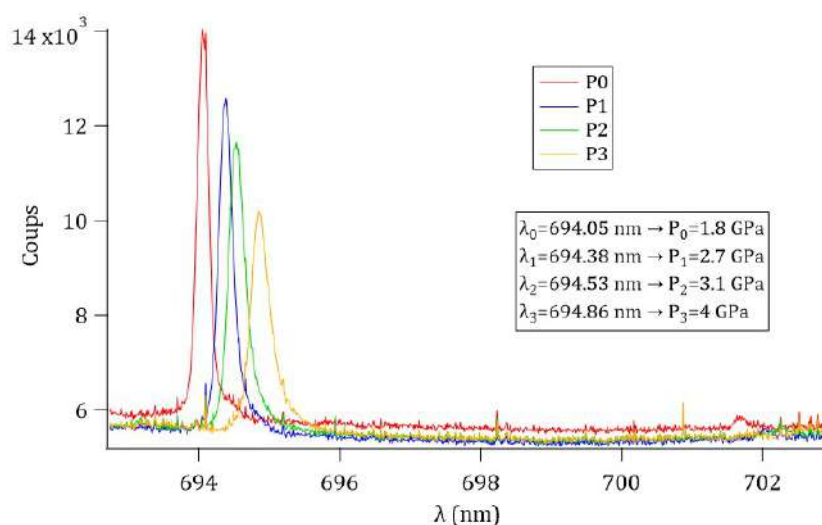


FIGURE 3.4 – Spectre des grains de rubis qui entourent l'échantillon dans la cellule de pression, pour différentes valeurs de pression. Quand la pression augmente, les pics de fluorescence se décalent vers des longueurs d'onde plus grandes.

cause de la dilatation thermique de l'hélium dans le soufflet lorsque la température est balayée sur une large plage de température.

Notre étude consiste à établir le diagramme de phase sous pression de GaV_4S_8 et suivre les transitions qu'il subit sur une large gamme de température. Pour cela, nous avons développé un nouveau dispositif d'application de pression fonctionnant avec une vis plutôt qu'un soufflet, qui permet le changement de pression à froid sur une large plage de températures (1.4 - 300 K) et pression (0 - 15 GPa). L'application de la force qui va faire la pression se fait par une vis située sur l'extrémité supérieure de la canne de mesure lié à un tube mince en acier inoxydable. La force générée par la vis n'est pourtant pas suffisante pour effectuer une étude de pression complète. Le système est donc relié à un système d'amplification de force constitué par deux leviers mécaniques, identique à celui du système à soufflets d'hélium, qui augmentent la force par un facteur 4, nous permettant d'atteindre une force suffisamment élevée qui sera transmise à la cellule. On peut arriver à une pression de 20 GPa. Le système d'application de pression à vis est présenté dans la figure 3.6.

La figure 3.5 montre le résultat d'un test de mesure de la variation de la pression en fonction de la force appliquée à 77 K où la cellule de pression était chargée uniquement de grains de rubis. La force appliquée sur la cellule a été mesurée avec un capteur piézoélectrique (Kistler 9021A). Au début, une grande force est nécessaire pour obtenir un petit changement en pression : jusqu'à 3 kN, la force appliquée équilibre principalement la force résiduelle appliquée lors du chargement de la cellule en argon. Au-dessus de 6 kN, P (F) devient plus proportionnelle et on peut atteindre 17 GPa avec une force de 14 kN. Lors de la diminution de la force, une grande hystérésis est observée et la pression diminue jusqu'à 7 GPa pour une force nulle. Par conséquent, nous pouvons voir que la pression n'est pas complètement réversible. L'hystérésis en P (F) est due à la déformation plastique sur le joint métallique dans la cellule de pression et aux frottements dans le système. Nous nous attendons à pouvoir atteindre une pression de 20 GPa en utilisant cet appareil sur une cellule à enclumes diamant DAC. Nous utilisons notre insert dans un cryostat orange de conception ILL qui peut atteindre une température minimale d'environ 1.7 K. Ce système peut être utilisé pour explorer le diagramme de phase des matériaux sur tout l'intervalle de température (1.7 K - 300 K).

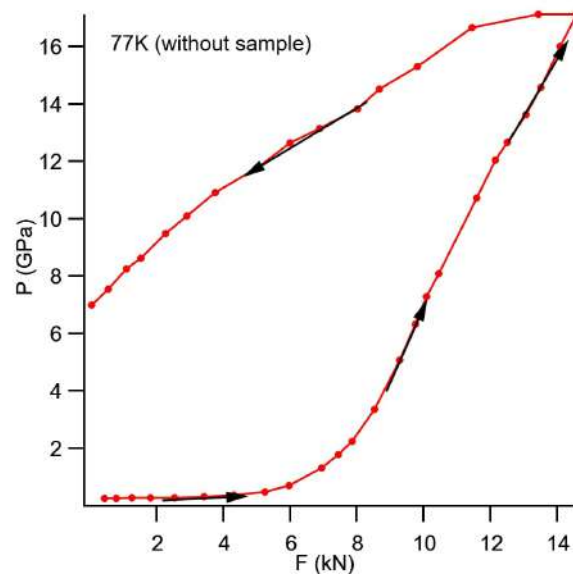


FIGURE 3.5 – Variation de la pression dans la cellule à enclumes diamant en fonction de la force appliquée.

Lorsque les mesures sont faites sur un intervalle de température aussi large, une question importante se pose quant à la stabilité de la pression avec la température. Les contractions thermiques différentielles de la cellule de pression et du système d'application de la force créent en général une variation de la force appliquée et donc un changement de pression. Cet effet peut être presque complètement éliminé grâce à l'hystérèse représentée sur la figure 3.5. Comme le montre cette figure, une fois la pression souhaitée atteinte, la force peut alors être légèrement diminuée (généralement de 0.5 kN – 1 kN) sans changement de pression la cellule. Puis, lors de la mesure, même si la force augmente ou diminue légèrement avec le changement de température, la pression dans la cellule restera stable. En utilisant cette procédure, nous avons constaté que même après un cycle thermique important, le changement de pression est généralement inférieur à 0.3 GPa. Un autre mécanisme qui peut créer un changement de pression avec la température est la contraction et la solidification du milieu transmetteur de pression. Dans le cas de notre cellule, on retrouve une diminution systématique d'environ 0.7 GPa en refroidissant. Cet effet est actuellement inévitable. Il est cependant reproductible et réversible. De plus, si nécessaire, la pression peut être mesurée et modifiée à n'importe quelle température pour avoir la valeur exacte de pression.

3.2.3 Calorimétrie AC sous pression

En général, la méthode la plus utilisée pour mesurer la chaleur spécifique est la calorimétrie adiabatique ou semi-adiabatique (comme dans le PPMS). Le principe de cette méthode est que les pertes de chaleur de l'échantillon vers le milieu extérieur sont faibles. Mais l'isolation thermique de l'échantillon est très difficile à atteindre dans le cas d'une mesure à haute pression. Dans un montage à haute pression, l'échantillon doit être en contact avec le milieu transmetteur de pression ce qui viole l'hypothèse ci-dessus. Pour cela, on utilise la calorimétrie AC.

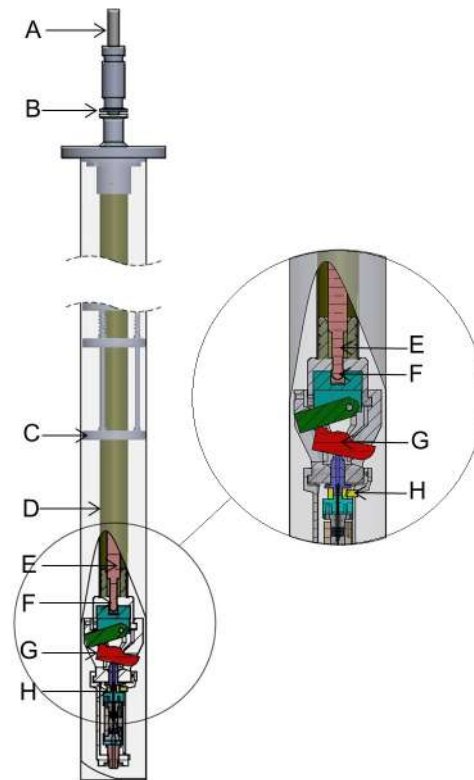


FIGURE 3.6 – Système de changement de la pression in-situ. A- Axe de rotation et poignée, B- Presse-étoupe, C- Ecran thermique, D- Tube en fibre de verre, E- Tube en inox, F- Vis, G- Leviers pour amplifier la force, H- Capteur piézoélectrique (Kistler 9011A).

Principe

L'idée principale de cette méthode est qu'une puissance périodique est envoyée vers l'échantillon : la température résultante de l'échantillon contient une composante continue et une partie alternative de la même fréquence que la puissance envoyée. Les oscillations de température de l'échantillon sont reliées à sa chaleur spécifique. Dans ce qui suit, on montrera que par un choix convenable de la fréquence de la puissance envoyée, on peut surmonter le problème de l'échange de chaleur avec l'extérieur. Cette situation expérimentale peut être décrite simplement [52] par un modèle simple négligeant toute constante de temps entre l'échantillon, le chauffage et le thermomètre (voir figure 3.7).

L'échantillon est excité par une puissance P_0 alternative provenant d'un laser suivi d'un « chopper » de fréquence $\omega/2\pi$. L'échantillon perd une partie de la chaleur via un transfert thermique par le couplage avec l'extérieur (fuite thermique de conductance thermique κ) et emmagasine une partie. L'échantillon répond donc en oscillant en température à la même fréquence que la fréquence du chopper.

L'amplitude des oscillations T_{ac} est mesurée à l'aide de la tension d'un thermocouple Au-Fe/Au, très sensible à basses températures, sur lequel est posé l'échantillon. Le thermocouple est formé par un fil d'or de $10\ \mu\text{m}$ et un fil aplati d'Au-Fe (0.07 %). Les fils d'AuFe de petit diamètre ne sont pas facilement disponibles, c'est pourquoi on utilise un fil d'AuFe aplati de $50\ \mu\text{m}$ qu'on coupe plus fin à l'aide d'un scalpel pour obtenir un diamètre similaire au fil d'or de $10\ \mu\text{m}$. Contrairement au travail de Demuer et al [15], au lieu de faire une soudure par pointe du thermocouple

sur l'échantillon, nous plaçons l'échantillon sur le thermocouple et nous couvrons les deux par une goutte de vernis GE très liquide. Cette méthode semble donner un couplage mécanique et thermique très efficace entre l'échantillon et le thermocouple. Pour éviter de couper le fil sur le bord du diamant, les fils du thermocouple sont coupés court et placés sur des fils d'Au et AuFe aplatis de 25 à 50 μm placés sur l'enclume inférieure en diamant qui sont connectés aux fils de cuivre qui vont hors de la cellule de pression aux connecteurs sur l'insert. Le contact entre le thermocouple sur l'échantillon et les fils aplatis est mécanique lorsque le diamant supérieur avec le joint est pressé sur le diamant inférieur.

Plus la chaleur spécifique C est grande, plus l'échantillon est capable d'emmagasiner de la chaleur et donc moins sa température va augmenter. Si C augmente, T_{ac} diminue, donc la tension aux bornes du thermocouple diminue. On peut calculer la température de l'échantillon d'après :

$$T_{ac} = \frac{P_0}{\kappa + i\omega C} = \frac{P_0}{i\omega C} = \frac{-iP_0}{\omega C} \quad (3.7)$$

ou

$$T_{ac} = \frac{V}{S} \quad (3.8)$$

Et donc on peut extraire C par :

$$C = \frac{P_0}{T_{ac}\omega} \quad (3.9)$$

Avec P_0 la puissance du laser, κ la conductance thermique, ω la pulsation du chopper, C la chaleur spécifique de l'échantillon, V tension du thermocouple et S le pouvoir thermoélectrique relatif.

La chaleur spécifique peut aussi être exprimée en fonction du déphasage du signal θ :

$$C = \frac{P_0 \cdot S}{V \cdot \omega} \sin \theta \quad (3.10)$$

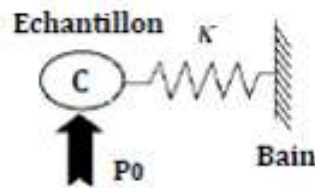


FIGURE 3.7 – Schématisation du système à l'intérieur de la cellule de pression.

Choix de la fréquence

Le choix de la fréquence a une grande influence sur l'extraction du signal puisqu'elle contrôle les poids respectifs de la chaleur spécifique et de la fuite thermique dans le signal mesuré. Donc normalement, la fréquence doit être la plus haute possible. Mais lorsque la fréquence augmente, l'amplitude du signal diminue, la mesure est donc moins sensible. Il peut aussi apparaître des problèmes de thermalisation entre les différents éléments. Il faut donc chercher un compromis. On remarque qu'il existe des régimes différents selon le choix de la fréquence de l'excitation : (voir figure 3.8)

- Si $\omega C \ll \kappa$: la phase du signal est quasi nulle et $T_{ac} = \frac{P_0}{\kappa}$,

- Si $\omega C \gg \kappa$: on a la chaleur spécifique de l'échantillon proportionnelle à $1/T_{ac}$,
- Si $\omega C \sim \kappa$: la phase θ est très sensible aux variations de la chaleur spécifique C : c'est une bonne situation pour détecter les transitions de phase.

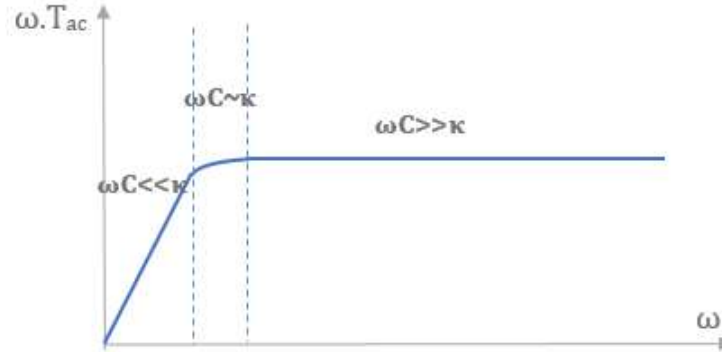


FIGURE 3.8 – Graphe schématique qui montre la variation de $\omega.T_{ac}$ en fonction de ω dans les différents régimes.

3.2.4 Susceptibilité magnétique AC

La susceptibilité magnétique est la faculté d'un matériau à s'aimanter en présence d'un champ magnétique. Vu que GaV_4S_8 présente de multiples phases magnétiques à basse température et sous champ (phases skyrmionique, cycloïdal et ferromagnétique), une bonne idée serait de faire des mesures de susceptibilité magnétique dans une cellule à enclumes diamant pour suivre l'évolution de ces phases magnétiques sous pression.

Principe

Une bobine primaire d'excitation d'environ 3 mm de diamètre est formée en enroulant un fil de cuivre de 20 μm d'environ 300 tours et placée autour du diamant de la cellule de pression. Un courant d'excitation généré par un lock-in de fréquence réglable est injecté dans la bobine primaire [2].

Une bobine secondaire de 350 μm de diamètre est formée en enroulant environ 10 tours d'un fil de cuivre de 10 μm qui est insérée dans le trou du joint puis reliée aux fils de cuivre de 50 μm . L'échantillon est placé dans la bobine secondaire avec des grains de rubis.

Le champ magnétique alternatif provenant de la bobine primaire induit un moment magnétique dans l'échantillon. La réponse de l'échantillon est donc en phase avec le signal d'excitation (sauf s'il y a des pertes). Le signal de la bobine secondaire est amplifié par un transformateur x100 et un préamplificateur (gain 1000) et lu par le même lock-in. Comme $e = \frac{d\Phi}{dt}$ et $\cos' x = \sin x$, le signal mesuré par le lock-in est donc à 90° de l'excitation.

La susceptibilité de l'échantillon est une grandeur complexe de la forme :

$$\chi_{ac} = \chi' + i\chi'' \quad (3.11)$$

$$\chi' = R \cos(\theta - \theta_0) \text{ et } \chi'' = R \sin(\theta - \theta_0) \quad (3.12)$$

avec θ la valeur de la phase mesurée avec le lockin et θ_0 la phase à haute température ($\theta_0 = \text{cte}$).

χ'' provient des pertes dans le cristal; dues par exemple, au mouvement des vortex d'un supraconducteur ou le changement de domaines dans un ferromagnétique.

La dépendance en champ de la susceptibilité magnétique a été mesurée entre 0 et 300 mT pour une fréquence d'excitation $f = 450$ Hz.

3.2.5 Développement d'une technique de mesure de constante diélectrique

Bien que les mesures de calorimétrie ac et de susceptibilité magnétique soient adaptées pour caractériser les isolants, l'anomalie de ces grandeurs à certaines transitions de phase peut être plutôt faible. Pour compléter notre étude avec une approche plus sensible et pouvoir suivre les transitions de phase dans les matériaux isolants sous pression, nous avons développé une technique de mesure de constante diélectrique sous pression.

Nous utilisons un pont capacitif Andeen Hagerling AH 2550A 1 kHz qui nous permet de mesurer la capacité C (pF) de façon très précise. La capacitance C est proportionnelle à la constante diélectrique de l'échantillon.

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (3.13)$$

avec ϵ_r la constante diélectrique, ϵ_0 la permittivité du vide, A la surface de l'échantillon et d l'épaisseur de l'échantillon.

Pour le montage de l'échantillon dans la cellule de pression, nous avons procédé comme suit : un grand échantillon a été poli à l'épaisseur requise pour le DAC, environ $50 \mu\text{m}$. Une fine couche d'or a été évaporée sur les deux côtés de l'échantillon à partir de laquelle un morceau a ensuite été découpé pour entrer dans la chambre de pression. Deux fils d'or de $10 \mu\text{m}$ ont été attachés à l'échantillon avec de la laque d'argent en géométrie capacitive. Les fils sont ensuite placés sur des fils d'or aplatis de la même manière que pour la technique calorimétrique. Cependant, cette fois, les fils aplatis sont connectés à deux fils coaxiaux sortant de la cellule de pression vers les câbles coaxiaux de l'insert connecté au pont capacitif. Les blindages des câbles sont connectés au corps de la cellule de pression qui agit comme un écran.

Cette technique nous permet d'estimer la constante diélectrique de GaV_4S_8 sous pression. La figure 3.9 montre une comparaison entre la courbe de constante diélectrique à pression ambiante de Widmann et al [58] et une courbe déduite des mesures capacitives à une pression de 1.45 GPa.

Au dessus de 50 K, on trouve une valeur d'environ 20 pour la constante diélectrique à 1.45 GPa. Notre valeur contient presque certainement une erreur due au montage de l'étude sous pression et en particulier, des capacités parasites à l'intérieur de la cellule de pression. Il faut aussi noter que notre mesure a été faite à une fréquence unique et donc ne permet pas de déterminer les capacités de contact ou des processus de relaxation extrinsèques. La référence [53] a montré que la valeur de la constante diélectrique est extrêmement dépendante de la fréquence. On peut donc s'attendre à ce que notre mesure ne soit pas très quantitative. Néanmoins, l'estimation ne donne qu'un facteur 2 de différence avec la valeur reportée par Widmann et al. [58] à pression ambiante et l'allure globale de la courbe est la même.

3.2.6 Résistivité DC et mesure de pertes (loss) : deux mesures complémentaires

Le pont capacitif Andeen Hagerling AH 2550A 1 kHz permet aussi de mesurer la perte (nS) qui est inversement proportionnelle à la résistance de l'échantillon. Le pont mesure des valeurs de perte extrêmement faibles jusqu'à une conductance de 3.10^{-7}nS ou une résistance jusqu'à $1,7.10^{15} \Omega$. Ceci est extrêmement utile dans les matériaux isolants dont la résistance diverge et ne peut être

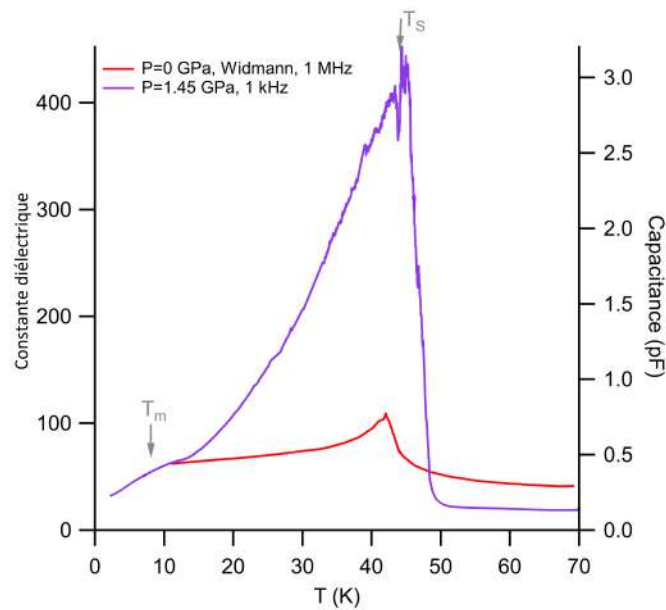


FIGURE 3.9 – Constante diélectrique (axe de gauche) déduite d’après la mesure de capacitance (axe de droite) en fonction de la température à $P = 1,45$ GPa avec $f = 1$ kHz (courbe violette). La courbe rouge représente la dépendance en température de la constante diélectrique à pression ambiante ($f = 1$ MHz) d’après Widmann et al [58].

mesurée en utilisant des techniques de résistivité conventionnelles. Cependant, le pont peut mesurer correctement uniquement lorsque la résistance de l’échantillon est de l’ordre de 10 k Ω ou plus.

Pour des valeurs de résistance inférieure à 10 k Ω , nous avons également effectué des mesures de résistivité DC standard à 2 fils avec une source de courant et un nano voltmètre. La figure 3.10 montre une comparaison entre la valeur de la résistance obtenue par la méthode des pertes (loss) et par la technique classique de résistivité DC à une pression de 8 GPa. Les deux mesures donnent une valeur de résistance très similaire. On voit bien dans le graphe que tandis que la méthode de résistivité arrive à mesurer une résistance un peu au-delà de $10^7 \Omega$ à 35 K, la mesure des pertes nous permet d’estimer la résistance à des températures beaucoup plus petites et mesure $10^{11} \Omega$ à 3 K. De l’autre côté, à des températures supérieures à 75 K, à 8 GPa, le pont ne peut plus mesurer, donc une mesure de résistivité DC est nécessaire. Cela montre que les deux techniques de mesure de résistivité sont complémentaires pour couvrir la gamme de température 3 - 300 K.

3.3 Switching résistif à pression ambiante et sous pression

Le montage expérimental est relativement simple : un pulse de tension est envoyé à un échantillon de $30 - 50$ μm d’épaisseur par un générateur de pulses HP 8114 A. L’échantillon est connecté en géométrie capacitive avec des fils d’or de 10 μm collés à la laque carbone avec le champ électrique parallèle à la direction cristallographique [111]. Une résistance R_{load} est mise en série avec l’échantillon pour limiter le courant et protéger l’échantillon lors de la transition vers un état de basse résistance. La tension sur l’échantillon est enregistrée avec un oscilloscope ainsi que celle sur R_{load} , ce qui permet de déduire le courant.

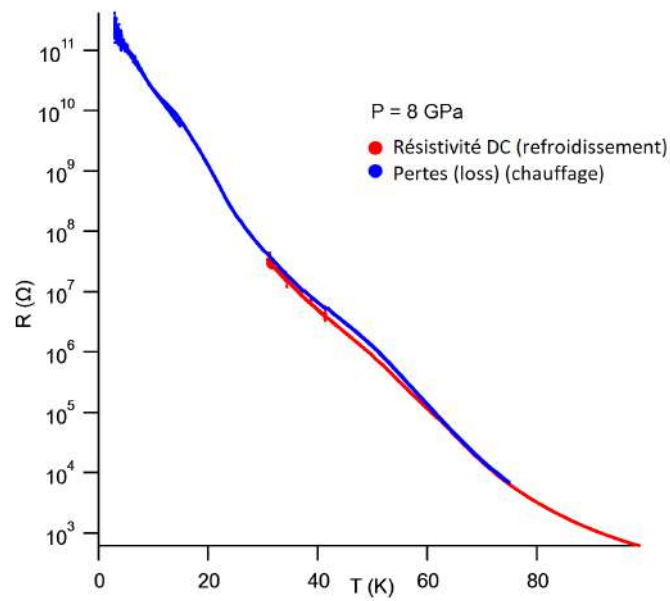


FIGURE 3.10 – Comparaison entre la résistance obtenue avec une technique de mesure classique de résistivité DC et la méthode de mesure de perte (loss) avec le pont capacitif à $P=8$ GPa.

Pour le switching sous pression, nous utilisons la même cellule à enclume diamant que pour les techniques précédentes. Le montage de l'échantillon à l'intérieur de la cellule est similaire à celui fait pour les mesures diélectriques sous pression (section 3.2.5).

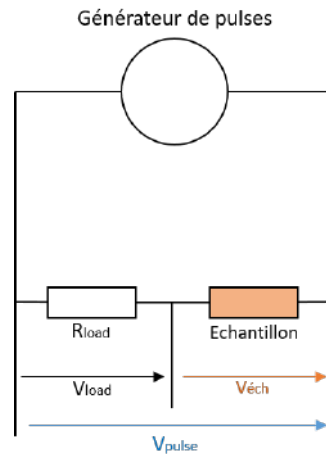


FIGURE 3.11 – Montage utilisé pour faire les tests de switching.

Chapitre 4

Résultats sur GaV_4S_8

La première partie de cette thèse a été consacrée à caractériser l'isolant de Mott GaV_4S_8 pour établir son diagramme de phase sous pression. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le mécanisme de formation du filament conducteur dans l'isolant de Mott lors d'un switching volatile ou non-volatile présente des similarités avec la phase métallique obtenue sous pression et peut être un effet de compression et décompression locale du réseau. Cela rend l'étude sous pression du GaV_4S_8 une étape essentielle pour essayer de mieux comprendre le mécanisme de formation du filament et cerner les paramètres qui peuvent influencer le switching. Par ailleurs, GaV_4S_8 présente un diagramme de phase riche et fascinant en fonction de la température et du champ magnétique, dont l'étude sous pression se justifie en elle-même. Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les résultats des mesures effectuées sur des monocristaux de GaV_4S_8 à pression ambiante pour confirmer le diagramme de phase H-T. Dans un second temps, nous allons suivre l'évolution des transitions sous pression pour établir le diagramme de phase jusqu'à 15 GPa et détecter la transition isolant-métal.

4.1 Caractérisation de GaV_4S_8 à pression ambiante

GaV_4S_8 est un matériau aux propriétés physiques très intéressantes et possède un diagramme de phase magnétique très riche à basse température. L'enjeu de cette caractérisation à pression ambiante est d'une part de montrer que l'on retrouve sur nos cristaux les résultats déjà publiés, mais surtout de préparer l'étude sous pression. Nous avons mis en évidence les transitions structurale et magnétique dans GaV_4S_8 par plusieurs méthodes de mesure : chaleur spécifique, aimantation, pyrocurrent, capacitance et résistivité. Nous montrons alors la sensibilité de chaque technique de mesure à ces transitions pour établir le diagramme de phase magnétique et cerner la technique qui pourra être la plus adaptée à l'étude sous pression.

4.1.1 Transition structurale Jahn-Teller T_S

Plusieurs études ont déjà montré que GaV_4S_8 subit une transition structurale ferroélectrique autour de 43 K [42] [45] [58]. Cette transition a été identifiée comme distorsion de Jahn-Teller sous forme d'élongation des tétraèdres V_4 et GaS_4 selon l'une des quatre directions $\langle 111 \rangle$ [36].

La chaleur spécifique de GaV_4S_8 a été mesurée sur un échantillon de masse $m=2.87$ mg dans un PPMS avec et sans champ magnétique entre 1.8 et 300 K. La figure 4.1a présente la chaleur spécifique C/T en fonction de la température de l'échantillon. Le graphe montre un grand pic de la chaleur spécifique qui correspond à la transition structurale à $T_S = 43.3\text{K}$ et qui montre une bonne qualité cristalline de l'échantillon. C'est une transition du 1er ordre d'un état paraélectrique cubique à un état ferroélectrique rhomboédrique. La valeur absolue de la chaleur spécifique au pic

de transition n'est pas une valeur significative car la méthode de relaxation ne mesure pas bien une transition du 1er ordre. Par contre, la signature de la transition structurale est très faible dans les mesures d'aimantation (voir l'insert de la figure 4.3).

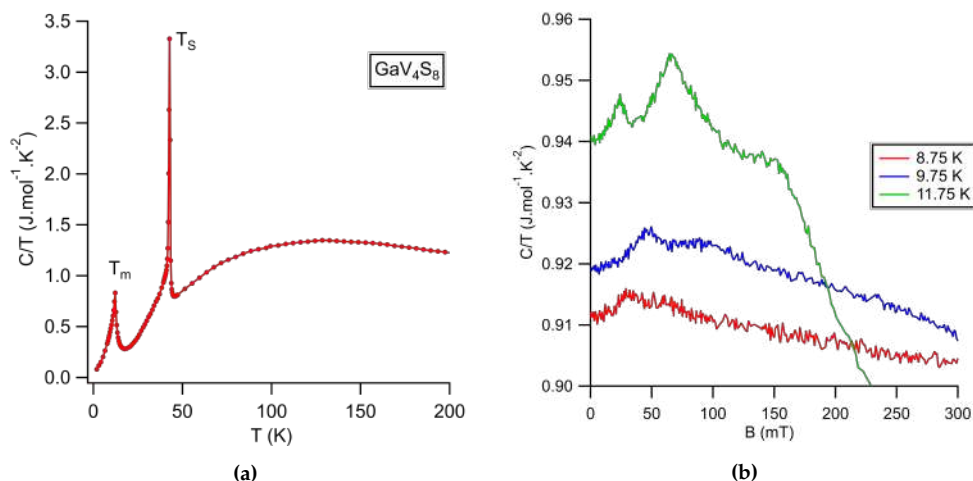


FIGURE 4.1 – (a) Chaleur spécifique de GaV_4S_8 en fonction de la température mesurée au PPMS qui montre la transition structurale T_S à 43.3 K et la transition magnétique T_m à 12.7 K. (b) Chaleur spécifique en fonction du champ magnétique pour différentes valeurs de température qui montre les transitions entre les phases magnétiques. Les courbes à 9.75 et 11.75 K sont décalées de - 0.15 et - 0.51 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ respectivement.

Nous avons également mesuré la résistance d'un échantillon de GaV_4S_8 en fonction de la température avec plusieurs méthodes : une mesure de résistivité classique et une mesure de pertes (loss) avec un pont LCR. A pression ambiante, l'échantillon est très résistif, donc une mesure de sa résistance par la méthode classique en 2 ou 4 points diverge autour de 100 K. Puisque la transition structurale ($T_S = 43$ K) a lieu à une température inférieure à 100 K, nous avons utilisé un pont LCR qui nous permet de mesurer des résistances plus grandes que $10^6 \Omega$. La figure 4.2a montre une mesure de résistance effectuée avec le pont LCR qui montre la transition structurale autour de 45 K. Cette transition apparaît comme une chute importante de la résistance d'environ un ordre de grandeur et présente un effet d'hystérésis en température indiquant une transition du premier ordre (voir l'insert de la figure 4.2a).

Le pont LCR nous a aussi permis de mesurer la capacitance de l'échantillon. La figure 4.2b montre la capacitance en fonction de la température pour 3 fréquences différentes (10 kHz, 100 kHz et 1 MHz). La transition structurale ferroélectrique est bien visible à 43 K comme une augmentation brusque de la capacitance avec un effet d'hystérésis qui confirme que c'est une transition du 1er ordre. Les mesures montrent aussi une petite bosse autour de 50 K précédant la transition structurale. Cette bosse n'a été détectée qu'avec les mesures capacitatives très précises et apparaît mieux en chauffant qu'en refroidissant.

Les mesures calorimétriques, de résistivité haute impédance et de capacité (constante diélectrique) paraissent adaptés à l'étude sous pression de cette transition.

4.1.2 La transition magnétique T_m

En plus de la transition structurale ferroélectrique à 43 K, GaV_4S_8 subit une autre transition cette fois magnétique à plus basse température. Cette transition est généralement désignée comme une

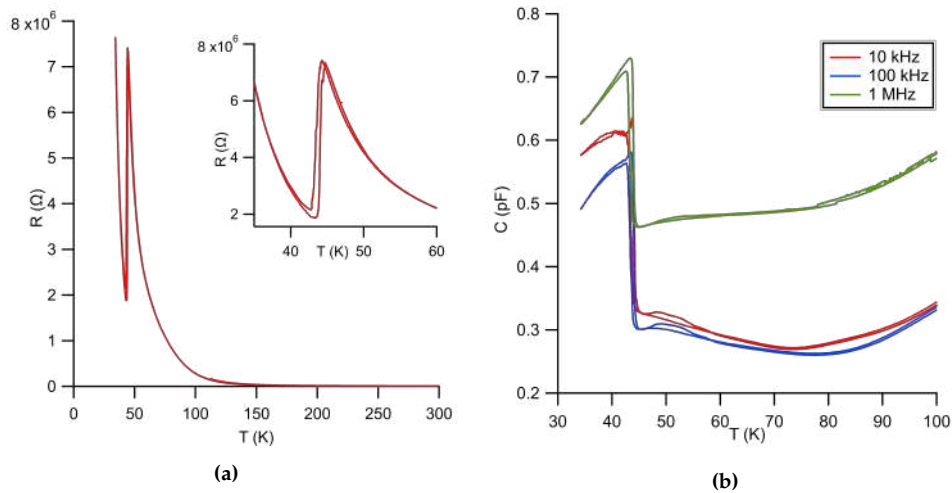


FIGURE 4.2 – (a) Résistance de GaV_4S_8 mesurée avec un LCR meter à $f=100$ Hz qui montre une chute importante de la résistance d'environ un ordre de grandeur à la transition structurale à $T_S = 44.3$ K. L'insert représente un zoom sur la transition structurale présentant un effet d'hystérésis en température. (b) Capacitance (pF) en fonction de la température de GaV_4S_8 à plusieurs fréquences qui montre la transition structurale à 43 K et une 'bosse' autour de 50 K à pression ambiante.

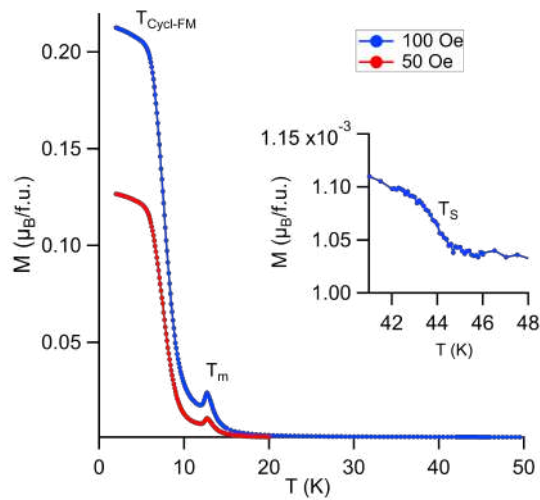


FIGURE 4.3 – Aimantation de GaV_4S_8 en fonction de la température avec des champs magnétiques de 50 et 100 Oe appliqués selon [111]. T_m indique une transition paramagnétique - cyclodiale et $T_{\text{cycl-FM}}$ indique une transition cyclodiale - ferromagnétique à plus basse température. L'insert montre une faible augmentation de l'aimantation à la transition structurale T_S à 44 K.

transition ferromagnétique, alors que c'est plutôt une transition vers un état cycloïdal qui devient ferromagnétique à plus basse température autour de 5 K [42] [59].

Dans les mesures de chaleur spécifique, on voit la transition magnétique T_m à 12.7 K. Cette transition a une forme associée à une transition du 2nd ordre (voir figure 4.1a). C'est la transition paramagnétique-cycloïdale. Deux autres anomalies associées aux transitions entre différentes phases magnétiques (cycloïdale, skyrmionique...) sont visibles avec la chaleur spécifique dans les rampes en champ magnétique (voir figure 4.1b).

Ces transitions ont aussi été vues dans les mesures d'aimantation. La figure 4.3 montre l'aimantation en fonction de la température avec des champs magnétiques de 50 et 100 Oe appliqués selon [111]. La transition magnétique (paramagnétique - cycloïdale) se voit clairement autour de 12.7 K et la transition cycloïdale-ferromagnétique apparaît comme une 'marche' autour de 5.4 K avec un champ de 50 Oe selon [111].

4.1.3 Diagramme de phase H - T

Outre le fait de l'existence d'une phase cycloïdale et ferromagnétique dans GaV_4S_8 , le diagramme de phase magnétique devient encore plus intéressant en appliquant un champ magnétique. Des études ont rapporté l'existence de phases skyrmioniques de type Néel [45] [28] qui jusqu'à présent n'ont été détectées que dans des couches magnétiques minces [21], [58]. Pour mieux détecter les transitions magnétiques et établir le diagramme de phase magnétique de GaV_4S_8 , nous avons donc effectué des mesures d'aimantation dans un MPMS (SQUID) avec le champ magnétique (jusqu'à 5 T) appliqué selon la direction [111] du cristal qui correspond à l'axe facile d'aimantation [28]. La figure 4.4 montre l'aimantation en fonction du champ magnétique pour des températures allant de 2 K à 12.25 K en montant et descendant en champ. On voit bien l'aspect hystérétique de l'aimantation à 2 K : ce qui montre la phase ferromagnétique. La forme de l'hystérésis change en augmentant en température : elle présente des déformations indiquant l'apparition de domaines d'aimantation. Cela montre qu'on n'est plus dans la phase ferromagnétique normale mais plutôt dans la phases cycloïdale.

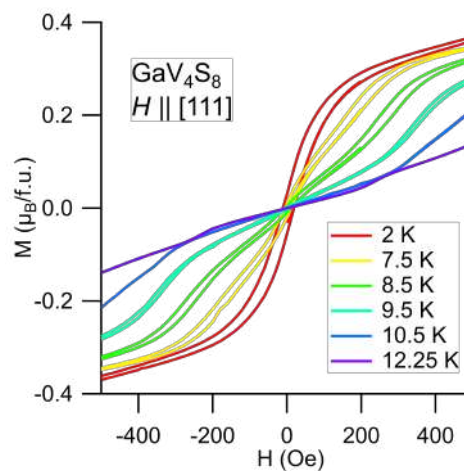


FIGURE 4.4 – Aimantation en fonction du champ magnétique pour différentes températures qui montre une hystérésis à 2 K pour la phase ferromagnétique. La déformation de l'hystérésis en augmentant la température indique l'apparition de différents domaines d'aimantation et donc différentes phase magnétiques.

La dérivée de l'aimantation par rapport au champ magnétique en fonction du champ pour plusieurs températures (voir figure 4.5) nous a permis de détecter les transitions entre les différentes phases magnétiques et déterminer le diagramme de phase H - T à pression ambiante (Figure 4.7).

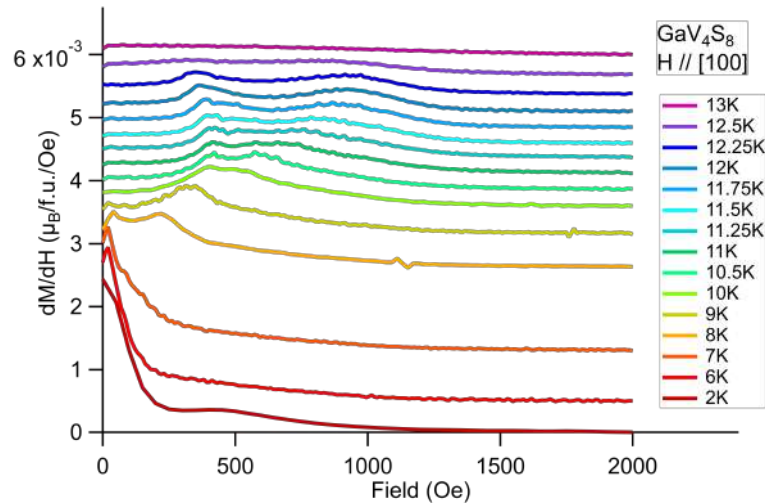


FIGURE 4.5 – Dérivée de l'aimantation par rapport au champ (ou susceptibilité magnétique) en fonction du champ pour plusieurs températures qui montre les transitions entre les différentes phases magnétiques.

Dans l'optique de suivre ces phases sous pression, nous avons cherché d'autres techniques pour les détecter. Leur signature se révèle très faible dans la chaleur spécifique et dans la constante diélectrique. En revanche, ces différentes transitions magnétiques ont aussi été détectées dans les mesures de pyrocourant et on a suivi leur évolution avec le champ magnétique pour des températures entre 2 et 55 K et des champs magnétiques jusqu'à 200 mT. L'échantillon est polarisé avec une tension de 20 V pour la première fois à l'état paraélectrique à 55 K avant de le refroidir l'échantillon jusqu'à 2 K en séparant les charges. À 2 K, la tension est supprimée. Puis, une face de l'échantillon est mise à la masse pour évacuer les charges et on attend 30 minutes à 2 K. Ensuite, l'échantillon est chauffé à une vitesse constante de 3 K / min, de 2 K à 55 K.

Les différentes mesures précédentes nous ont permis d'établir le diagramme de phase de GaV_4S_8 avec le champ magnétique selon la direction [111] et [100] à pression ambiante (Figure 4.7).

Le diagramme montre bien différentes phases magnétiques que nous avons noté (1), (2) et (3). La nature des phases a été identifiée par comparaison avec le diagramme de phase établi par Kezsmarki et al [28]. Ce groupe a identifié les différentes phases par microscopie à force atomique (AFM), diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA ou SANS) et des calculs théoriques [28].

Comparaison aux diagrammes de phase magnétiques existants

On trouve plusieurs diagrammes de phase à pression ambiante pour GaV_4S_8 dans la littérature [58], [28], [45] qui se ressemblent du côté de l'existence de plusieurs phases skyrmionique, cycloïdale et ferromagnétique. Cependant, les limites des différentes phases en température et champ magnétique sont différentes. Si on prend la diagramme H-T avec H//[111], la référence [58] montre 5 phases magnétiques autres que la phase ferromagnétique normale, la référence [28] en montre quatre et la référence [45] n'en montre que deux (voir Figure 4.8).

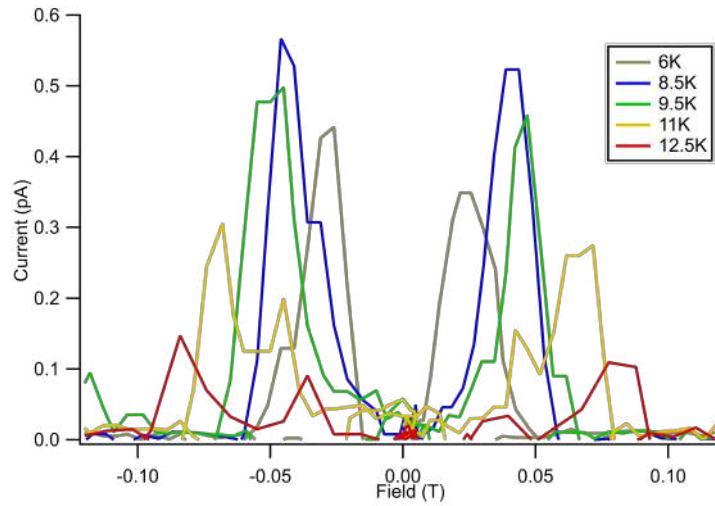


FIGURE 4.6 – Pyrocourant en fonction du champ magnétique pour plusieurs valeurs de température.

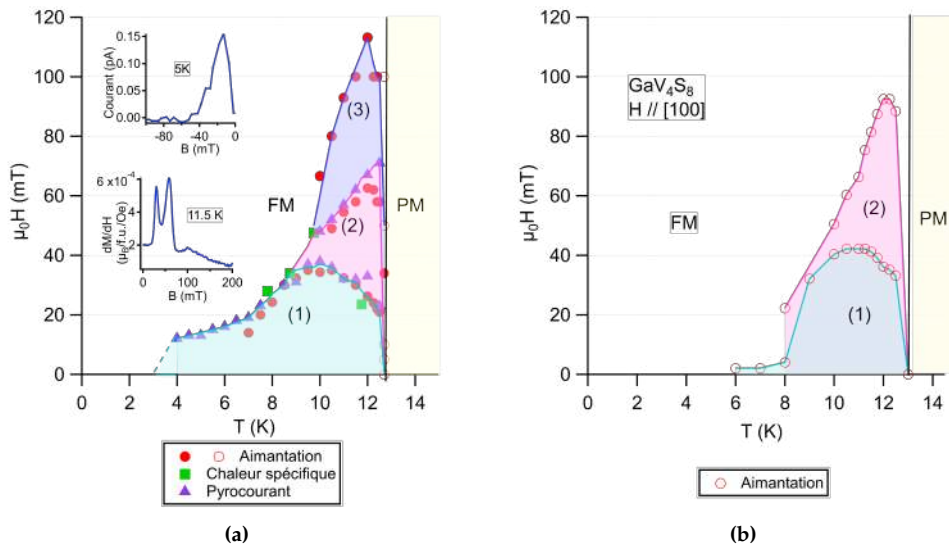


FIGURE 4.7 – Diagramme de phase H - T de GaV_4S_8 à pression ambiante avec : (a) un champ magnétique selon $[111]$ (b) un champ magnétique selon $[100]$, établi avec nos mesures d'aimantation, chaleur spécifique et pyrocourant.

Ref [28] explique que pour $B // [111]$, il existe un état cycloïdal et un état skyrmionique pour les basses valeurs de champ magnétique et deux états magnétiques supplémentaires notées skyr^* et cycl^* dans le diagramme de phase qui apparaissent à plus haut champ. Puisque le champ magnétique est appliqué selon la direction $[111]$, un seul des domaines du cristal se retrouve avec son axe facile $[111]$ parallèle à B , alors que l'axe facile des autres domaines ($[\bar{1}\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ et $[\bar{1}11]$) se trouve incliné par rapport à B (71° par rapport à B). Les structures de spin de ces trois derniers domaines peuvent alors survivre à des champs plus élevés.

Dans notre diagramme de phase de la figure 4.7a, nous trouvons 3 phases magnétiques que nous identifions par comparaison avec les diagrammes précédemment montrés comme suit :

- (1) phase cycloïdale qui apparait en-dessous de la transition magnétique à 12.7 K même à champ magnétique nul,
- (2) phase skyrmionique qui apparait à des champs magnétiques entre 30 et 60 mT
- (3) phase skyrmionique à des champs plus élevés et qui disparaît au-dessus de 120 mT.

À plus basse température le matériau devient un ferromagnétique normal.

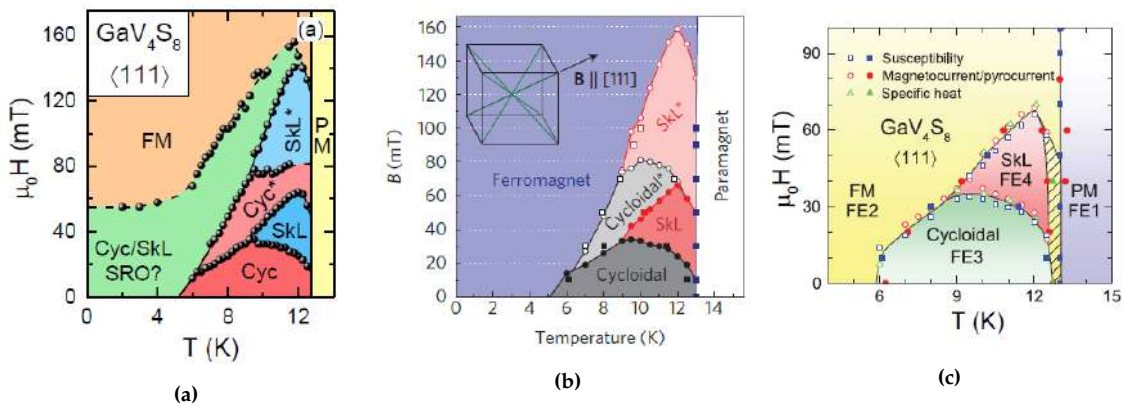


FIGURE 4.8 – Diagramme de phase H-T de GaV_4S_8 avec le champ magnétique selon la direction $[111]$ établi par : (a) Widmann et al [58], (b) Kezsmarki et al [28] et (c) Ruff et al [45].

4.2 Détermination du diagramme de phase magnétique et structural du GaV_4S_8 sous pression

L'étude de GaV_4S_8 à pression ambiante nous a permis de préparer l'étude sous pression en identifiant les techniques convenables pour suivre la transition structurale et magnétique sous pression. Vu que la résistance du matériau diverge à des températures supérieures à la température de la transition structurale T_S , nous avons utilisé les techniques de mesures adaptées à l'étude des isolants. Nous avons fait des mesures de calorimétrie ac, de capacitance ou constante diélectrique, de pertes, de résistivité et de susceptibilité magnétique ac sous pression. Dans cette section, nous détaillons les résultats obtenus avec les différentes techniques de mesure.

4.2.1 Calorimétrie AC

Nous avons vu que la chaleur spécifique adiabatique montrait des pics bien définis pour la transition structurale et magnétique à pression ambiante. Cependant, les mesures calorimétriques adiabatiques ne sont réalisables sous pression du fait que l'échantillon ne peut pas être thermiquement isolé du milieu transmetteur de pression. Nous avons donc effectué des mesures de calorimétrie AC sous pression pour suivre l'évolution des transitions.

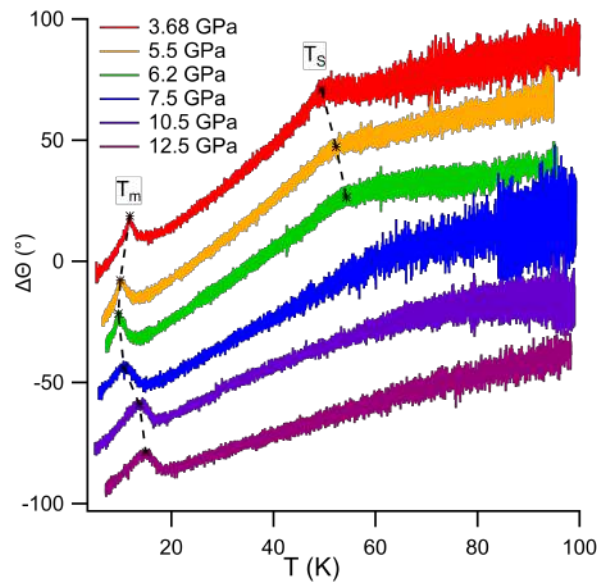


FIGURE 4.9 – Variation de la phase du signal en mesure de calorimétrie ac en fonction de la température pour différentes pressions dans GaV_4S_8 .

Le module du signal du thermocouple (T_{ac}) présente une petite anomalie autour de 12 K qui montre la transition magnétique, alors que la transition structurale ne se voit pas très bien. La phase θ par contre nous donne beaucoup d'informations sur les deux transitions (figure 4.9) : on voit une transition magnétique autour de 12 K et un petit pic autour de 45 K pour la transition structurale. On peut s'étonner que l'énorme pic mesuré au PPMS ne soit pas plus visible ici. Ceci provient du fait que la méthode de calorimétrie AC ne mesure pas bien la transition du 1er ordre.

A 3.68 GPa, la transition structurale apparaît déjà comme une 'cassure de pente' et devient de plus en plus difficile à repérer en augmentant la pression (Figure 4.9). On peut quand même repérer une augmentation de T_S entre $P=3.68$ et 6.2 GPa. Au-delà de 6.2 GPa, la transition devient invisible.

La transition magnétique est facile à repérer et persiste jusqu'à la pression maximale atteinte (13 GPa) et sa forme ne change pas avec la pression. En prenant la demi-hauteur du pic, la température de cette dernière diminue légèrement de 12.7 K à pression ambiante jusqu'à 9.7 K à 6.2 GPa (même pression où on ne voit plus T_S) puis réaugmente pour atteindre 15 K à 12.5 GPa.

Malgré le fait que la mesure de calorimétrie ac soit adaptée à l'étude des isolants sous pression, elle ne nous a pas permis de suivre la transition structurale jusqu'aux hautes pressions. Pour cela, nous avons effectué des mesures de capacitance et loss.

4.2.2 Constante diélectrique ou capacitance

Nous avons développé la technique de mesure de constante diélectrique sous pression pour étudier la phase isolante et en particulier mieux suivre la transition structurale T_S sous pression. Grâce à l'utilisation d'un pont capacitif, nous avons pu mesurer la capacitance de GaV_4S_8 qui est proportionnelle à la constante diélectrique du matériau. La figure 4.10 montre la capacitance C en fonction de la température pour différentes valeurs de pression jusqu'à 8.7 GPa. Les conditions de mesures sous pression ne nous ont pas permis d'avoir de courbe à pression nulle. En regardant la courbe à $P=1.45$ GPa, on peut bien voir un saut brusque de la capacitance à la transition structurale à 45 K et une petite bosse autour de la transition magnétique à 12 K qui est beaucoup moins

marquée que dans les mesures de calorimétrie AC. Pour faciliter le suivi de la température des deux transitions sous pression, nous avons opté pour le maximum du pic de capacitance comme critère pour déterminer la température de la transition structurale et magnétique.

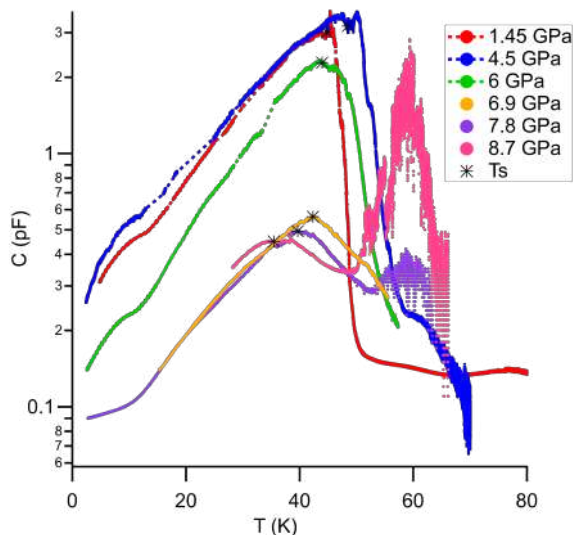


FIGURE 4.10 – Dépendance en température de la capacitance de GaV_4S_8 pour différentes valeurs de pression allant jusqu'à 8.7 GPa.

La température de la transition magnétique suit le même comportement que celui vu dans les mesures de calorimétrie ac : T_m diminue légèrement entre $P=1.45$ et 6 GPa puis réaugmente au-delà de cette pression.

A 1.45 GPa, l'anomalie correspondant à la transition structurale est facile à repérer, apparaissant comme une très brusque et importante (plus d'un ordre de grandeur) augmentation de C , donc de la constante diélectrique comme nous avons observé à pression ambiante. L'allure de l'anomalie reste inchangée jusqu'à 6 GPa. Entre 1.45 et 4.5 GPa, on voit clairement que la température T_S de cette transition a augmenté. En revanche entre 4.5 GPa et 6 GPa, T_S semble légèrement diminuer. A des pressions plus élevées, l'allure de l'anomalie change beaucoup. En continuité avec la dépendance en température de T_S , un pic beaucoup moins marqué persiste et continue à évoluer vers les plus basses températures. En même temps un deuxième pic apparaît et croît de façon significative à une température que nous avons nommé T_X vers 60 K. Ce pic devient très bruité car la résistance de l'échantillon a fortement diminué pendant la mesure capacitive. En fait cette nouvelle anomalie est déjà visible dans la courbe à 4.5 GPa. Une expérience ultérieure, limitée aux basses pressions, mais permettant de mesurer à des fréquences différentes montre que cette double anomalie apparaît en réalité à des pressions beaucoup plus basses (figure 4.11). Nous discuterons plus en détail l'identification possible des 2 anomalies.

4.2.3 Résistivité DC et pertes

En plus de mesurer la capacitance, le pont capacitif mesure aussi les pertes (loss) qui sont inversement proportionnelles à la résistance de l'échantillon. Le pont peut mesurer des résistances très élevées dans la phase isolante où la technique de résistivité DC ne marche pas. Les deux techniques de transport utilisées (loss et résistivité DC standard) fonctionnent toutes les deux dans des plages limitées de valeurs de résistance. Le pont ne peut pas mesurer des résistances inférieures à environ 8 k Ω , et la mesure DC n'est pas vraiment fiable au-dessus de 1 M Ω . C'est pourquoi les

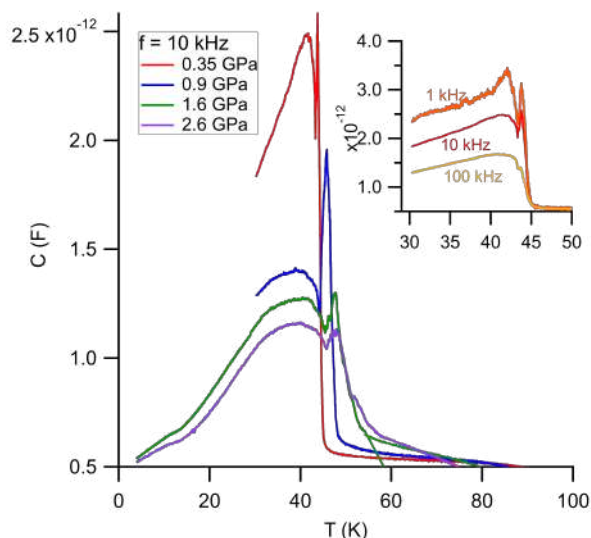


FIGURE 4.11 – Capacitance en fonction de la température pour différentes valeurs de pression mesurée avec un LCR meter qui montre T_S , T_m et un comportement en ‘dôme’ entre les deux transitions. L’insert montre la dépendance de la capacitance entre les transitions en fonction de la fréquence.

courbes sont coupées, pas toujours exactement au même endroit. Ces deux méthodes sont donc complémentaires pour couvrir toute la gamme de température de 3 à 300 K.

La figure 4.12a montre les résultats de mesure des pertes (loss) en fonction de la température pour plusieurs pression allant jusqu’à 6.9 GPa. Comme pour les mesures capacitives, nous prenons le pic de la transition comme critère pour définir T_S . Celle-ci augmente avec la pression comme pour les autres mesures sous pression et devient invisible au-delà de 6 GPa. En regardant le graphe de la figure 4.12a, on pourrait se dire que si T_S est toujours présente à 6.9 GPa mais à des températures plus élevées puisque T_S augmente, celle-ci serait difficile à repérer puisque la résistance est trop petite ou le loss est trop grand. Nous ne voyons aucun signe de la transition T_X repérée en mesures capacitives, ce qui pourrait être dû à la nature de la transition. La transition magnétique est aussi visible dans les mesures de pertes comme une petite bosse autour de 12 K.

Plus la pression augmente, plus la résistance de l’échantillon diminue. A partir de 3.2 GPa, nous avons pu faire des mesures de résistivité DC en méthode classique en 2 points pour comparer avec les mesures de pertes. Comme nous avons montré dans le chapitre 3, les deux techniques donnent des résultats similaires.

La figure 4.13 montre la dépendance en température de la résistance électrique de l’échantillon dans la plage de température inférieure à 100 K en fonction de la pression pour GaV_4S_8 . A basses pressions, la résistance montre un comportement de type semi-conducteur et la transition structurale est clairement visible à 3.2 GPa. La transition devient presque impossible à identifier jusqu’à 9.2 GPa. Cependant, au-dessus de cette pression, lorsque l’échantillon devient moins semi-conducteur, la transition redevient en fait plus prononcée. La résistance de l’échantillon chute de plusieurs ordres de grandeur entre 9.2 et 10.3 GPa. Cela peut indiquer que le matériau entre dans une phase de mauvais isolant ou mauvais métal et qu’on se rapproche de la transition isolant-métal. Une bosse est visible autour de 60 K semble être une continuité de la transition T_X détectée dans les mesures capacitives. A 13.7 GPa, la résistance de l’échantillon diminue en diminuant la température sauf à des températures très basses où un comportement semi-conducteur est encore

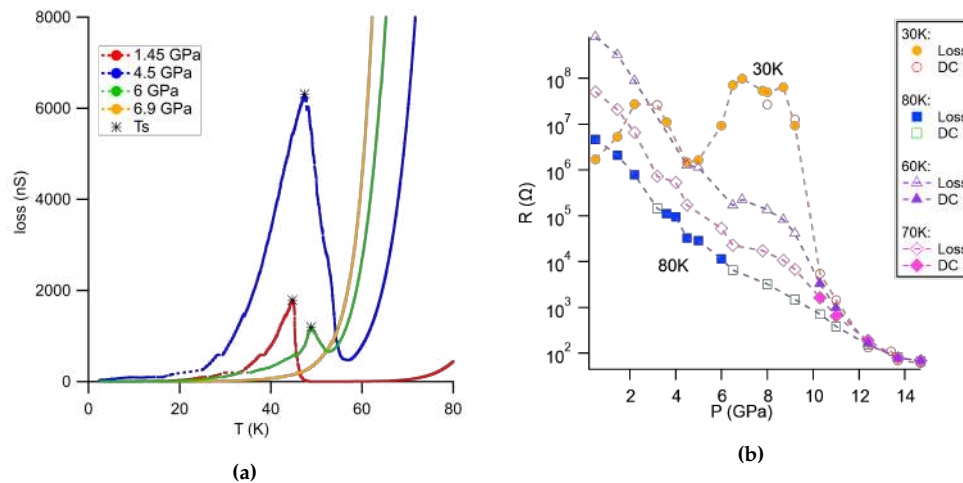


FIGURE 4.12 – (a) Variation des pertes (loss) en fonction de la température pour des pressions allant jusqu'à 6.9 GPa. La transition structurale T_S est marquée par un astérisque. (b) Variation de la résistance en fonction de la pression à plusieurs températures. Les symboles pleins et vides indiquent la résistance déduite d'après les mesures de pertes et de résistivité DC respectivement.

trouvé. Un comportement de type métallique apparaît à 14.7 GPa sur toute la plage de température, ce qui indique une transition isolant-métal entre 13.7 et 14.7 GPa. Il faut noter que les mesures de transport ont été effectuées uniquement avec le courant (ou champ électrique) le long de [111] mais on s'attend à ce que la transition isolant-métal soit un effet 3D. Dans la phase métallique aucune trace de supraconductivité n'a été observée.

La figure 4.12b montre des dépendances isothermes de la résistivité avec la pression. Une diminution 'régulière' de la résistance à 80 K (donc au-dessus de la transition structurale) jusqu'à 14.7 GPa. Par contre, à 30 K, en-dessous de T_S , le comportement de la résistance avec la pression est loin d'être régulier. Entre 0 et 3.2 GPa, R augmente de plus d'un ordre de grandeur, rediminue pour passer par un minimum à 5 GPa puis réaugmente à 6.2 GPa. Ce comportement irrégulier continue jusqu'à 10.3 GPa où la résistance diminue brusquement de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre 60 Ω à 14.7 GPa qui représente surtout la résistance des câbles coaxiaux, ce qui indique aussi la transition isolant-métal. Les figures 4.12b et 4.13b montrent que le point critique terminal de la ligne de Mott se situe entre 65 et 80K, ce qui semble être une température bien plus basse qu'attendu. Par conséquent, les fenêtres de températures utilisées pour extraire une énergie d'activation se situent toutes entre 65 et 100 K et sont susceptibles de ne plus être dans la phase « isolant de Mott » (où un vrai gap existe avec une DOS nulle au niveau de Fermi), mais dans la zone de crossover (où par définition la DOS à E_F n'est plus nulle). Par conséquent, le comportement de $R(T)$ dans cette gamme de température n'est plus forcément représentatif de l'énergie du gap et l'extraction d'une valeur de gap n'est pas forcément très fiable, mais cela ne change rien à l'analyse ni à la discussion.

4.2.4 Susceptibilité magnétique ac

La figure 4.14 montre la susceptibilité magnétique de GaV_4S_8 en fonction de la température pour 0, 0.4, 1 et 11.8 GPa. La valeur absolue de χ_{ac} n'est pas une valeur significative. En regardant la courbe à pression ambiante, on peut voir la transition magnétique T_m autour de 13 K. L'anomalie à T_m devient de plus en plus difficile à voir en augmentant la pression jusqu'à 15 GPa, laissant penser que sous pression on n'a jamais une phase ferromagnétique à T_m . Une autre anomalie

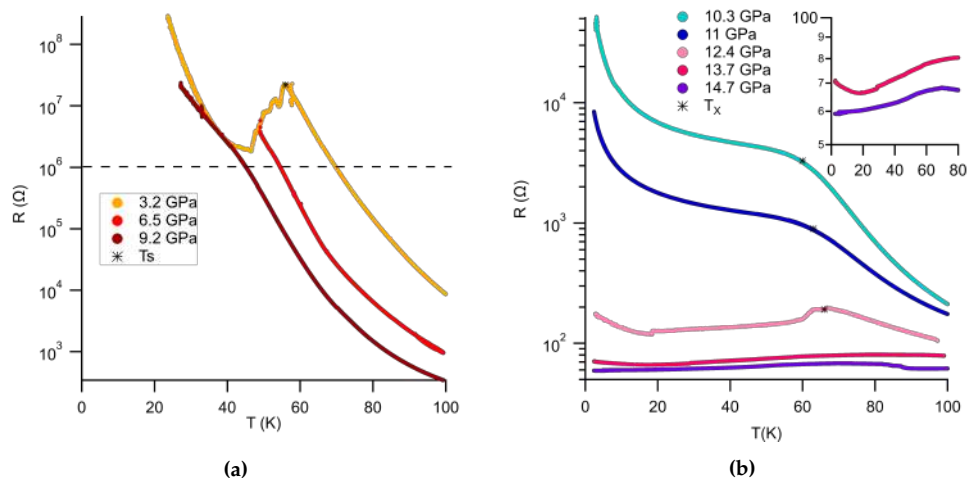


FIGURE 4.13 – (a) Dépendance en température de la résistance DC dans GaV_4S_8 pour 3.2 , 6.5 et 9.2 GPa. La transition structurale est marquée par un astérisque. Une ligne pointillée à 1 M Ω indique la valeur au-dessus de laquelle la résistance mesurée devient peu fiable. (b) Résistance de GaV_4S_8 en fonction de la température pour différentes pressions supérieures à 10 GPa. La température de la transition T_x a été déterminée à partir de l'intersection des deux droites tracées tangentes aux courbes de résistance $R(T)$ autour de l'anomalie. L'insert montre la résistance en fonction de la température pour 13.7 GPa et 14.7 GPa montrant une transition isolant-métal.

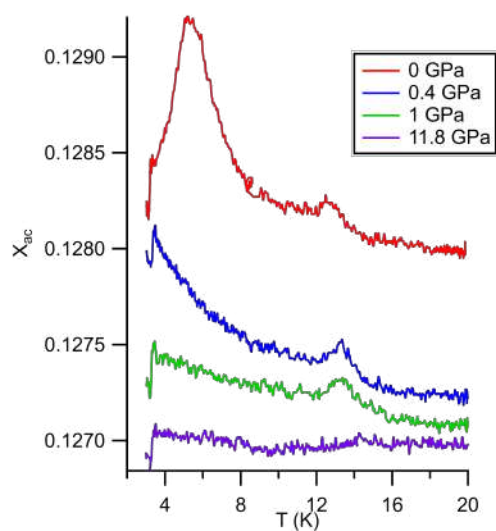


FIGURE 4.14 – Susceptibilité magnétique X_{ac} en fonction de la température pour différentes valeurs de pression à champ magnétique nul. La marche vers 3 K est due à la transition supraconductrice des soudure (étain sans Pb). Les courbes correspondant à $P > 0$ sont décalées.

beaucoup plus marquée apparaît à 6 K à pression ambiante. Cette dernière indique la transition cycloïdale-ferromagnétique à basse température. En augmentant la pression juste de 0.4 GPa, cette transition se décale vers les basses températures et apparaît comme une augmentation de χ_{ac} puis disparaît à $P=1$ GPa.

4.3 Diagramme de phase de GaV_4S_8 sous pression

Parmi toutes les techniques de mesures que nous avons utilisées sous pression (calorimétrie AC, capacitance, pertes et résistivité DC), seule la mesure de susceptibilité AC nous a permis de détecter la transition cycloïdale-ferromagnétique sous pression. Nous n'avons pas tenté de réaliser des mesures pyrométriques sous pression car bien que cette technique nous ait permis de suivre les différentes transitions cycloïdale, skyrmionique et ferromagnétique à pression ambiante, le signal est proportionnel à la surface de l'échantillon. Nous avons calculé que la surface de l'échantillon de la taille pour s'insérer dans la cellule de pression donnerait un signal pyroélectrique trop faible pour pouvoir détecter les transitions. Pour suivre les différentes phases cycloïdale, skyrmionique et ferromagnétique sous pression, nous avons donc réalisé des mesures de susceptibilité ac pour des pressions allant jusqu'à 15 GPa.

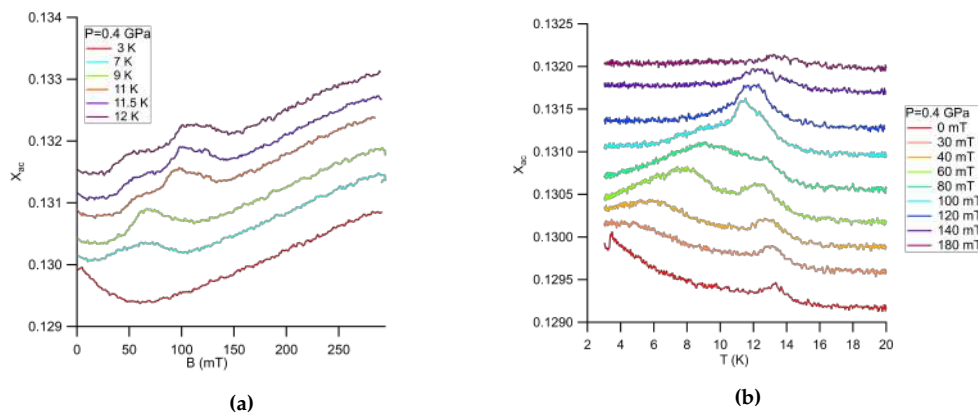


FIGURE 4.15 – (a) Susceptibilité magnétique χ_{ac} en fonction du champ magnétique pour différentes températures à $P = 0.4$ GPa. Les courbes correspondant à 7 K et plus sont décalées vers le haut. (b) Susceptibilité magnétique χ_{ac} en fonction de la température pour différentes valeurs de champ magnétique à $P = 0.4$ GPa. Les courbes correspondant à 30 mT et plus sont décalées vers le haut.

La figure 4.15 montre les anomalies détectées du diagramme de phase H-T dans la cellule de pression. A très basse pression ($P=0.4$ GPa), il semble que nous détectons les 3 phases vues en aimantation à $P=0$. Mais dès que la pression augmente nous ne voyons que 2 phases. L'identification des phases n'est pas évidente mais le plus probable est que nous voyons juste les phases 1 et 2 (cycloïdale et skyrmionique). Ces mesures nous ont permis d'établir le diagramme de phase magnétique de GaV_4S_8 à plusieurs valeurs de pression : 0.4, 1, 1.9 et 2.5 (voir Figure 4.16). Ce qui paraît clair est que le domaine d'existence de ces phases s'étend vers les plus forts champs et vers les plus basses températures lorsque la pression augmente jusqu'à 2.5 GPa impliquant une plus grande stabilité des structures magnétiques complexes sous pression au dépens du ferromagnétisme. Au-delà de 2.5 GPa nous n'avons pas pu détecter de transition fiable.

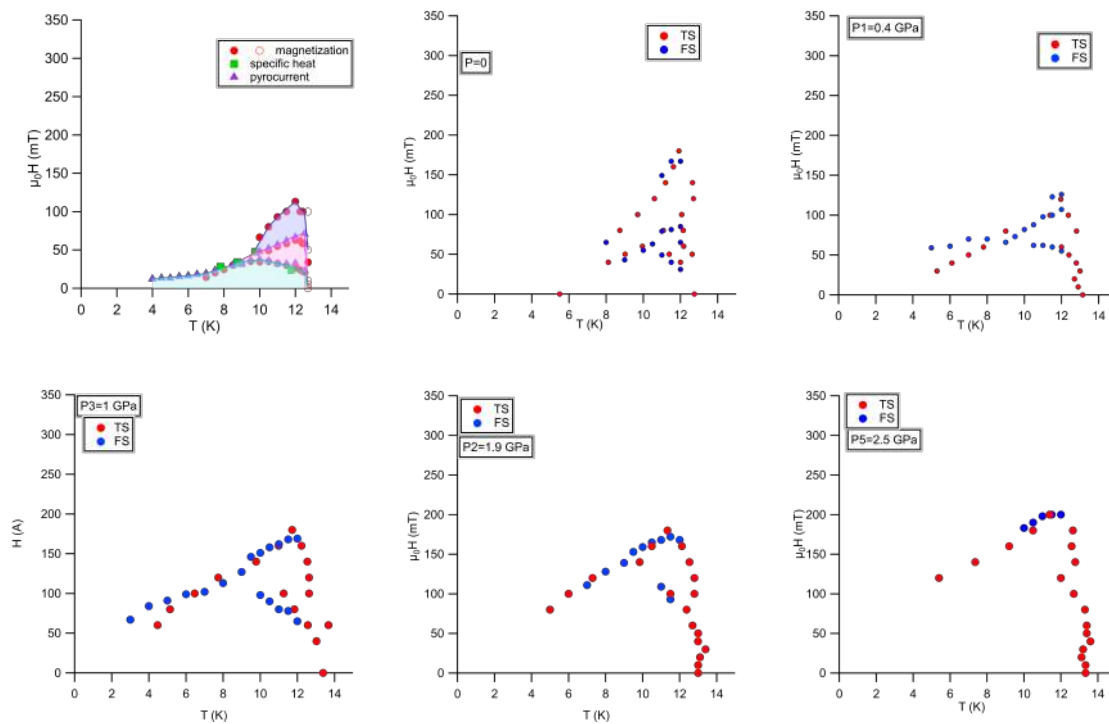


FIGURE 4.16 – Evolution du diagramme de phase magnétique H-T de GaV_4S_8 avec les champ magnétique selon [111] sous pression entre 0 et 2.5 GPa. Les points rouges et bleus présentent les anomalies obtenues par des balayages en température (TS : temperature sweep) et en champ magnétique (FS : field sweep) respectivement.

4.4 Evolution du gap de Mott sous pression et transition isolant-métal IMT sous pression dans GaV_4S_8

Nous avons vu dans les mesures de résistivité DC un comportement métallique dans GaV_4S_8 sur toute la gamme de température à 14 GPa, ce qui voudrait dire un gap nul. En plus, la valeur de la résistance à 80 K ($T > T_S$) diminue de façon régulière avec la pression. Ce matériau étant un isolant de Mott, nous optons un mode de conduction par activation thermique à haute température et nous pouvons alors extraire un gap d'après la formule :

$$\rho \sim e^{\frac{E_G}{2k_B T}} \quad (4.1)$$

Cependant, à basse température ($T < T_S$), le mode de conduction peut être très différent. Certaines études [31] ont montré que c'est un mode de conduction par 'variable range hopping' et que la résistivité suit la loi :

$$\rho \sim e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (4.2)$$

D'autres parlent de 'hopping activation energy' [43] et utilisent la formule d'Arrhenius 4.2 pour estimer une énergie d'activation de 'hopping'. Dans la figure 4.17, nous avons tracé le logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température T^{-1} et en fonction de $T^{-1/4}$ entre 33 et 106 K. Les deux courbes présentent des comportements linéaires sur à peu près les mêmes intervalles de température. Les mesures de résistance que nous avons effectuées sous pression ne sont pas suffisamment précises pour confirmer quel mode de conduction marche mieux à haute ou à basse température. Pour cela, nous avons extrait le gap à partir d'une représentation d'Arrhenius pour les deux gammes de température pour voir l'évolution de celui-ci avec la pression. La figure 4.18a montre plusieurs courbes du logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température ($\ln \rho$ vs T^{-1}) entre 3 et 100 K.

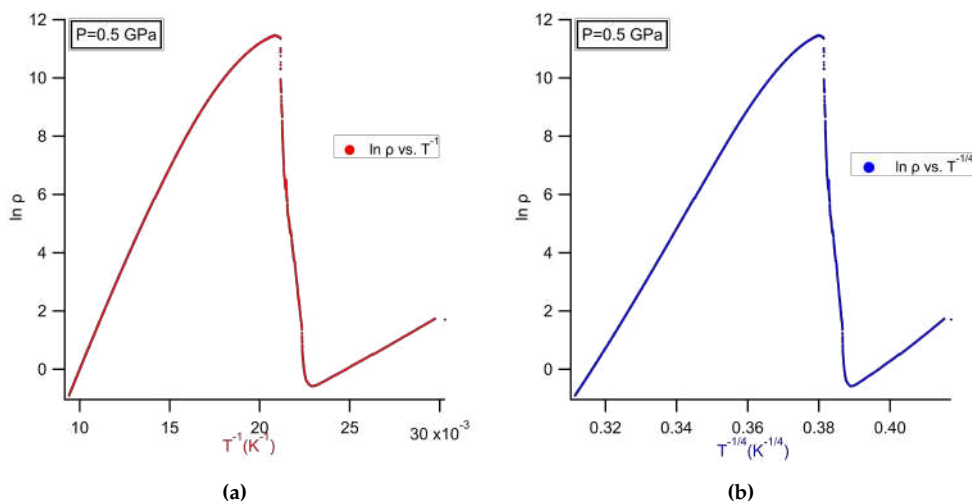


FIGURE 4.17 – Logarithme de la résistance en fonction de : (a) l'inverse de la température T^{-1} et (b) $T^{-1/4}$ entre 33 et 106 K.

Les valeurs du gap avant et après la transition structurale en fonction de la pression sont représentées dans la figure 4.18b. Le gap à haute température, donc pour $T > T_S$, commence à 250 meV à pression ambiante et diminue de façon linéaire avec la pression pour devenir nul à 14 GPa,

ce qui indique la transition isolant-métal et qui est en bon accord avec les résultats des mesures résistives. Ce comportement du gap a aussi été confirmé par des mesures de conductivité optique sous pression [33].

Par contre, pour $T < T_S$, le comportement de $E_G(P)$ est loin d'être linéaire. Pour une pression inférieure à 6 GPa, la valeur du gap à pression ambiante est déjà presque 5 fois plus petite qu'à haute température (50 meV) et elle diminue légèrement avec la pression. A partir de $P=6$ GPa, le gap commence à augmenter pour arriver à un maximum autour de 8 GPa pour rediminuer et se fermer complètement vers 10.3 GPa.

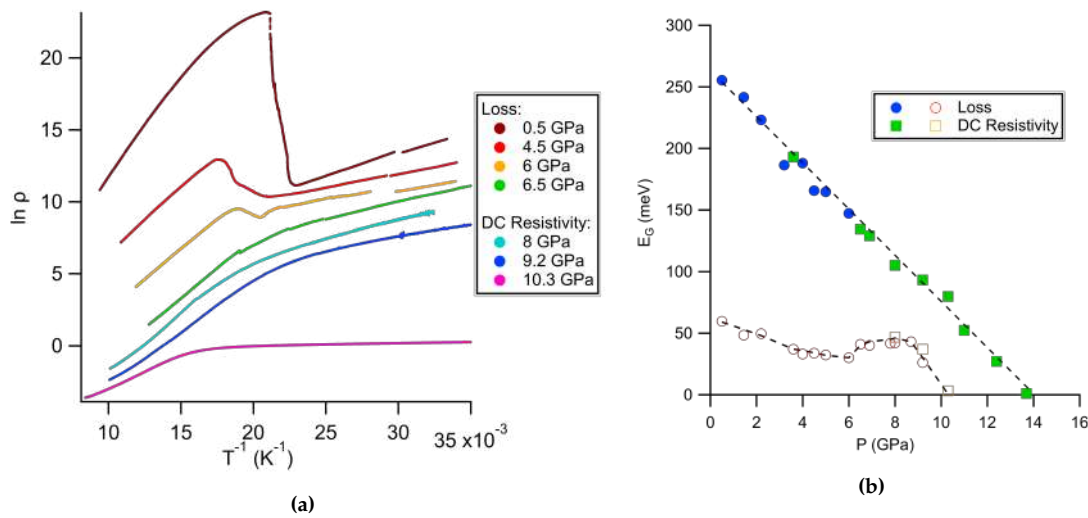


FIGURE 4.18 – (a) Logarithme de la résistivité en fonction de $1/T$ pour différentes pressions. (b) Evolution du gap en fonction de la pression pour les hautes températures ($T > T_S$) et les basses températures ($T < T_S$).

4.5 Discussion

Le but principal de cette partie était d'établir le diagramme de phase de l'isolant de Mott GaV_4S_8 sous pression. Nous avons réussi à déterminer un diagramme de phase détaillé jusqu'à 15 GPa en utilisant toutes les techniques présentées précédemment, suivre l'évolution de la transition structurale et magnétique sous pression et détecter la transition isolant-métal à 14 GPa. Malgré le fait que certaines techniques de mesure se sont montrées plus adaptées que d'autres selon la nature de la transition mesurée, elles ont donné des résultats cohérents et complémentaires.

Un point essentiel qui en sort est que le diagramme de phase $T - P$, représenté dans la figure 4.19, peut être divisé en 3 zones :

1. Entre 0 et 6 GPa
 - la température de la transition structurale T_S augmente avec la pression
 - la température de la transition magnétique T_m diminue légèrement avec la pression
 - le gap à haute et à basse température diminue avec la pression.
2. Entre 6 et 10 GPa
 - T_S commence à diminuer avec la pression
 - une nouvelle transition T_X commence à apparaître dont la température augmente avec la pression

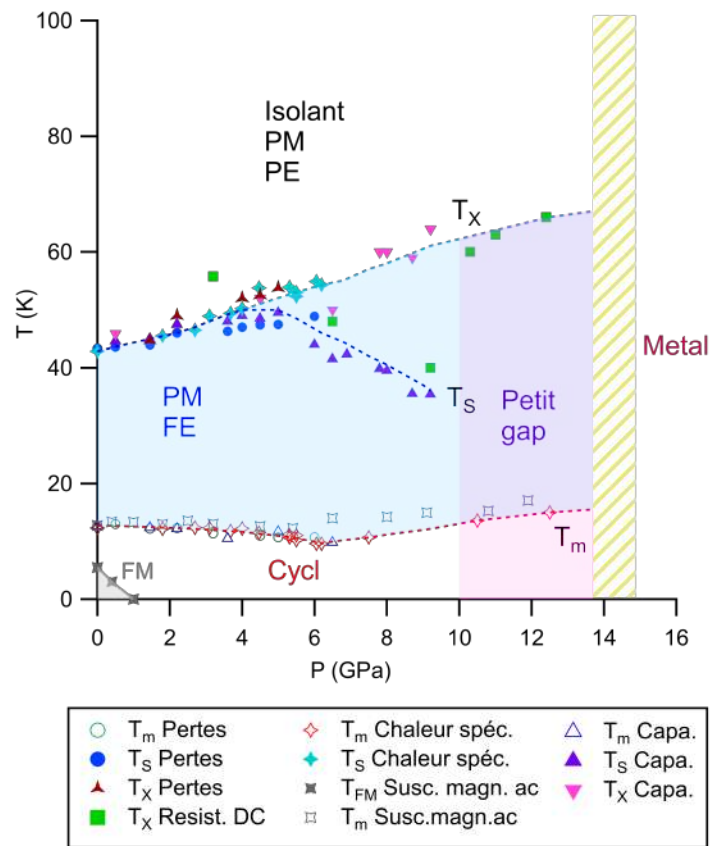


FIGURE 4.19 – Diagramme de phase sous pression du GaV_4S_8 établi par les mesures de pertes, résistivité DC, calorimétrie ac, susceptibilité magnétique ac et capacitance.(phase grise?)

- T_m commence à augmenter avec la pression
 - le gap à haute température continue à diminuer avec P alors que le gap à basse température commence à augmenter.
3. Entre 10 et 14 GPa
- la transition structurale T_S disparaît
 - le gap à basse température devient presque nul
 - la résistance du matériau chute de plusieurs ordres de grandeur
 - la transition isolant-métal apparaît à 14 GPa avec un comportement métallique de la résistance sur toute la gamme de température et un gap nul.

Les pressions $P=6$ GPa et $P=10$ GPa semblent être des pressions caractéristiques.

Le magnétisme sous pression

Un premier point assez surprenant est le fait que la température de la transition magnétique T_m dépende aussi peu de la pression. En plus, la légère diminution de T_m pour les basses pression donne l'impression que celle-ci va disparaître à la transition isolant-métal ou même avant. Cependant, à la pression de 6 GPa, T_m commence à augmenter et persiste jusqu'à la transition isolant-métal, ce qui veut dire que le magnétisme pourrait persister même dans l'état métallique. Les

mesures de susceptibilité magnétique ac semblent aussi exclure l'apparition d'une phase ferromagnétique simple, indiquant que la structure magnétique reste modulée.

La transition structurale sous pression

Puisque la chute de résistance lors de la transition structurale, en-dessous de 6 GPa, devient de moins en moins marquée quand la pression augmente, on peut imaginer qu'une partie du déplacement des atomes a déjà eu lieu à haute température grâce à la pression. Le déplacement restant à la transition Jahn-Teller T_S serait alors plus faible, et le changement de résistivité en-dessous de T_S est plus faible (voire nul ou positif). Ref [48] montre aussi que dans GaV_4Se_8 , même à pression ambiante, des déplacements atomique de Vanadium ont été observés par XRD dans la phase cubique autour de 100 K indiquant des distorsions locales de Jahn-Teller. Cet effet pourrait être accentué avec la pression.

Au-delà de 6 GPa, l'existence de deux anomalies rend l'interprétation plus compliquée. L'identification de la nature des deux anomalies que nous avons nommé T_S et T_X n'est pas facile. D'une part, on pourrait imaginer que la température de la transition structurale repérée à pression ambiante augmente avec la pression jusqu'à 6 GPa puis commence à diminuer au-delà de cette pression. La bosse qu'on voit autour de 60 K peut être T_X qui est visible même à pression ambiante, et la température de cette transition augmente avec la pression. D'une autre part, une autre hypothèse serait que T_X est une nouvelle transition qui n'apparaît qu'au-delà de 6 GPa, dont la nature est encore inconnue. Finalement, nous ne pouvons pas exclure l'hypothèse qu'au-delà de 6 GPa, $T_X = T_S$ et que la bosse observée en-dessous de T_X soit juste des effets de dispersion.

Pour clarifier les incertitudes sur la transition structurale T_S , nous avons soumis un 'proposal' à l'ESRF pour suivre l'évolution de la transition structurale avec des mesures de rayons X en fonction de la pression et de la température T , mais celle-ci n'a pas été acceptée.

La transition isolant-métal

La diminution régulière du gap à haute température avec la pression, en plus de la diminution de la valeur de la résistance à 80 K avec la pression montrent qu'avant la transition Jahn-Teller, quand le matériau est cubique, la pression ne fait que diminuer la distance entre les clusters, ce qui induit la possibilité de 'hopping' des électrons entre les clusters et donc un comportement métallique. Cet effet de la pression a été observé dans GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 et GaTa_4Se_8 [1], [43], [41], où les distances à l'intérieur des clusters diminuent moins vite que les distances entre les cluster dans le matériau cubique. Ce qui induit une transition isolant-métal sans changement de structure.

Cependant, en-dessous de la transition Jahn-Teller, dans GaV_4S_8 l'évolution de la structure avec la pression et la transition vers l'état métallique s'avèrent beaucoup plus compliquées. Contrairement aux composées mentionnées précédemment, GaV_4S_8 subit une transition Jahn-Teller et donc à basse température, la structure n'est plus cubique. Jusqu'à présent, nous n'avons aucune donnée sur la structure de GaV_4S_8 sous pression. Une interprétation précise en se basant sur le gap à basse température n'est à ce point pas possible. Pour nous assurer de la réalité du gap à basse température, nous avons prévu une expérience de réflectivité à basse température mais celle-ci a été annulée à cause de la situation sanitaire de Covid19.

Enfin nous n'avons pas vu de supraconductivité dans GaV_4S_8 sous pression contrairement aux composés de la même famille de spinelles lacunaires comme le GaTa_4Se_8 [41], GaNb_4Se_8 [1] [44] où la supraconductivité apparaît à $P=11.5$ GPa et $P=13$ GPa respectivement. D'après Ref [41], la

supra- conductivité est seulement observée dans les spinelless lacunaires AM_4X_8 dans le cas où $M = Nb$ ou Ta . Dans ces deux cas, la structure de bande de basse énergie correspond à $j_{\text{eff}} = 3/2$ ce qui pourrait être l'origine de la supraconductivité qui est différente du type BCS conventionnel [41]. La présence ici de l'ordre magnétique jusqu'à la transition isolant - métal, et peut-être au-delà est aussi peut-être incompatible avec la supraconductivité.

Toutes ses observations montrent bien que le matériau passe par une étape intermédiaire avant de devenir métallique à 14 GPa. Cette phase intermédiaire semble avoir des propriétés intéressantes qui ont besoin de plus d'études pour être bien identifiées.

Chapitre 5

Utilisation de monocristaux avec des techniques de microélectronique de laboratoire pour simuler un dispositif couche mince

La validation d'un matériau en vue des applications implique beaucoup d'essais pour évaluer les performances, l'endurance, l'influence de la réduction de taille et le temps de rétention de l'information. Une des étapes principales pour l'étude de l'efficacité d'une mémoire de nouvelle génération est l'étude de variabilité. La variabilité, c'est la variation de la valeur de la résistance de l'état haute ou basse résistance après un cycle SET/RESET. S'il y a recouvrement entre l'état basse et haute résistance après plusieurs cycles, la mémoire ne pourra évidemment pas marcher. Mais même s'il y a apparemment une bonne séparation des états sur un grand nombre de cycles cela n'est pas forcément suffisant pour l'industrie. La figure 5.1 montre le cas d'une mémoire prototype. Les états sont bien séparés mais l'extrapolation du comportement de l'état haute résistance en fonction de la probabilité cumulée montre que sur des millions de cycles des erreurs se produiront. Cette étude de la variabilité implique donc d'utiliser des protocoles de tests bien définis. En général, cela passe par la réalisation des couches minces, puis de dispositifs test, ce qui est un travail lourd nécessitant un grand investissement. Cela a pourtant pu être fait avec le composé GaV_4S_8 [55]. Mais en général il est plus facile d'obtenir des monocristaux massifs que des couches minces de nouveaux matériaux candidats. Nous avons donc souhaité voir s'il était possible d'utiliser les techniques de lithographie accessibles à la PTA (Plateforme Technologique Amont) de Grenoble avec des monocristaux afin de réaliser plus simplement des dispositifs permettant des tests significatifs. Nous espérons retrouver avec nos dispositifs des performances similaires à celles des dispositifs en couche mince, et si possible réaliser des tests significatifs avec les protocoles adaptés pour apporter une preuve supplémentaire sur l'intérêt des isolants de Mott pour les RRAM. Au-delà de cela, nous voulions surtout montrer la validité de cette approche pour simplifier l'exploration de nouveaux matériaux fonctionnels pour l'électronique. Nous verrons que ce n'est pas si simple!

Dans ce chapitre, nous présentons les étapes de conception des dispositifs de test basés sur des monocristaux lithographiés ainsi que les différentes étapes de réalisation. Nous présenterons quelques résultats et les différents problèmes rencontrés.

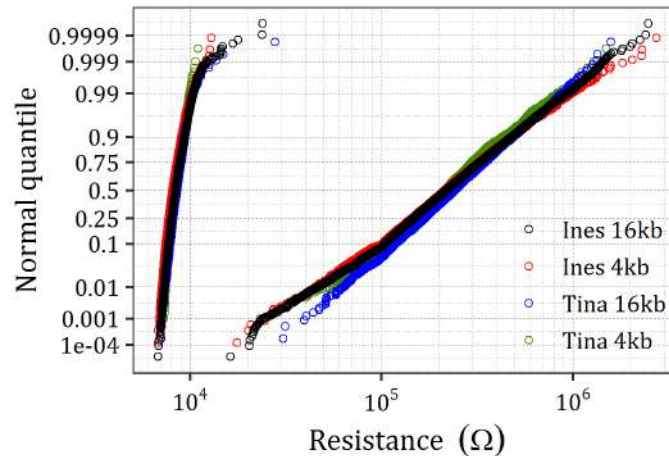


FIGURE 5.1 – Graphe quantile normal de l'état de basse résistance et de l'état de haute résistance d'une mémoire prototype. Les courbes rouge et noir correspondent à un cycle SET/RESET réalisé sur une matrice de 4 kb et 16 kb respectivement. Les courbes verte et bleue correspondent à 1000 cycles SET/RESET sur une matrice de 4 kb et 16 kb respectivement. (Données prises de J. Sandrini/CEA-LETI)

5.1 Simulations numériques et conception des dispositifs

Comme nous avons expliqué dans les chapitres précédents, en appliquant un pulse de tension (de champ électrique) supérieure à une valeur de tension seuil entre deux électrodes sur l'échantillon, un phénomène de switching résistif se manifeste en faisant chuter la résistance de l'échantillon de sa valeur initiale R_{OFF} de haute résistance (HRS - High Resistance State) à une valeur de basse résistance R_{ON} (LRS - Low Resistance State), en créant un filament conducteur entre les deux électrodes. Pour les applications du marché, un grand rapport de R_{OFF}/R_{ON} est préférable, plusieurs ordres de grandeur si possible mais un facteur 10 est probablement le minimum acceptable. Les mesures de switching sur des monocristaux à température ambiante donne un rapport de R_{OFF}/R_{ON} très faible ($\frac{R_{OFF}}{R_{ON}} = 1.5$ [25]). Donc si nous voulons obtenir un grand rapport, nous devons avoir une bonne géométrie d'électrode. Nous voulons augmenter la valeur de R_{OFF} et diminuer la valeur de R_{ON} .

Une solution simple pour augmenter R_{OFF} serait d'augmenter la distance entre les électrodes. Ce n'est pas la bonne solution pour plusieurs raisons : la première étant que le but de l'étude des RRAM est de résoudre le problème de 'downscaling' de la technologie Flash, ce n'est donc pas de notre intérêt d'augmenter les distances. Une autre raison liée au switching se présente. Le champ électrique seuil nécessaire pour induire une transition non-volatile dans GaV_4S_8 est autour de 5 kV/cm. Vu que $E_{seuil} = \frac{V_{seuil}}{d}$, avec d la distance entre les électrodes, donc plus d est grande, plus on a besoin de tension plus grande pour induire le switching. Cela obligerait à appliquer une grande tension à notre dispositif, nous éloignant considérablement des conditions de fonctionnement d'une mémoire et réduisant l'utilité du test. Une autre raison est que plus cette distance est grande, plus le courant diffusera dans le bulk. Pour de petites valeurs de d l'augmentation de résistance ne sera donc pas du tout proportionnelle à la distance. Pour limiter la diffusion du courant au bulk, on peut rendre l'épaisseur du cristal la plus fine possible, mais on n'atteindra jamais les conditions d'une couche mince et de plus cette solution n'agit que dans une dimension. Enfin augmenter d va aussi augmenter la longueur du filament donc augmenter R_{ON} ce qui est contraire à ce que nous recherchons.

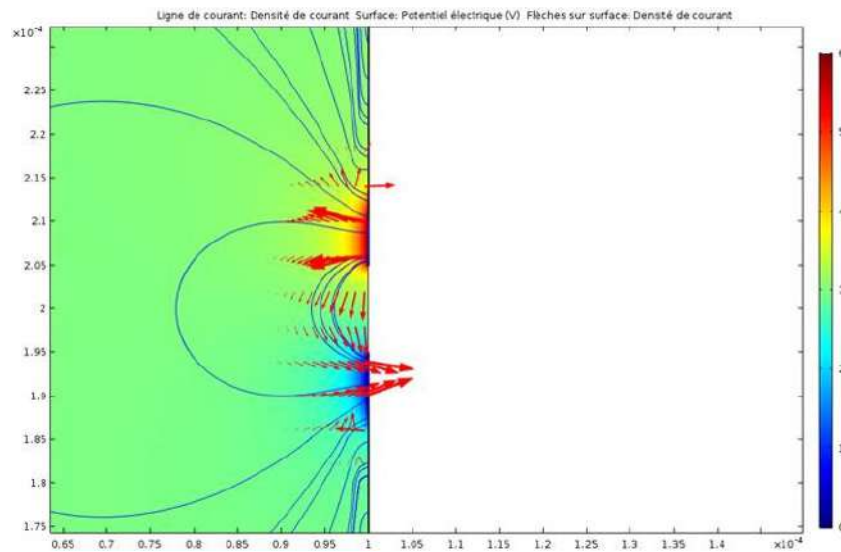


FIGURE 5.2 – Simulation qui montre la diffusion des lignes de courant au bulk lorsque les électrodes sont éloignées et l'échantillon est épais.

Nous adoptons alors une 2^{ème} solution. En mettant au contraire les électrodes très proches, c'est à dire en réduisant d , même dans un cristal massif le courant circulera essentiellement dans un petit volume entre les électrodes. Nicolas Luchier (SBT) a réalisé des simulations qui montrent que cela est effectivement le cas, et permettant d'estimer la valeur de R_{OFF} (voir figure 5.2). Cela a mis en évidence un deuxième point. Il ne suffit pas que les électrodes soient proches. Si la surface de contact des électrodes avec l'échantillon est grande le courant diffusera toujours dans un grand volume de l'échantillon et R_{OFF} sera trop faible. La solution est de rendre les électrodes très petites. Les simulations montrent que tant que la surface des électrodes est supérieure aux chemins des filaments conducteurs, le rapport R_{OFF}/R_{ON} continue à augmenter de façon inversement proportionnelle à la surface S .

La meilleure configuration serait donc une géométrie avec des surfaces de contact des électrodes les plus petites possibles avec l'échantillon mais aussi des petites valeurs de distance inter-électrodes. Les simulations de Nicolas Luchier sur différentes géométries et tailles d'électrodes, nous ont permis de trouver le bon équilibre entre la distance d et la surface S , en étant compatibles avec les capacités des techniques de lithographie dont on dispose. Avec la structure de la figure 5.3a, une surface de $5 \mu m^2$ et distance inter-électrodes de $d=10 \mu m$, conduiront à une valeur résistance autour de $5 k\Omega$ et une tension seuil maximale autour de $10^7 V/m$. Pour faciliter le collage des fils d'or aux électrodes pour effectuer des mesure de résistance, nous ajoutons deux plots d'or de grande surface ($200 \times 200 \mu m^2$) isolés de l'échantillon par une couche isolante (carré rouge dans la figure 5.3a) qui sont reliés aux électrodes. Ces couches isolantes limiteront la diffusion du courant au bulk et le courant circulera entre les deux électrodes rectangulaires. La figure 5.3b montre les électrodes obtenues par lithographie optique. Nous obtenons une résistance initiale calculée de $12 k\Omega$.

De plus, nous avons remarqué dans les simulations que la valeur du champ électrique appliquée à l'échantillon dépendait aussi de la forme des électrodes. Des électrodes à bouts carrés montrent un champ électrique beaucoup plus grand sur les coins des électrodes (voir figure 5.4). Cependant, nous voulons que le champ électrique soit concentré au bout de l'électrode pour bien contrôler le filament conducteur. Nous avons donc amélioré le montage en modifiant les 'bouts' carrés à

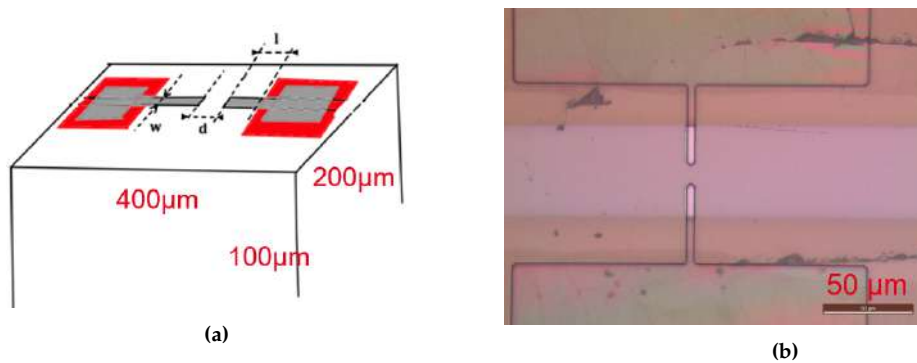


FIGURE 5.3 – (a) Schéma du montage avec des électrodes à bouts carrés. Les plots en or (carré gris) faisaient $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ et les fines électrodes en contact avec l'échantillon sont de dimensions $w = 1 \mu\text{m}$ et $l = 5 \mu\text{m}$, avec un gap de $d = 10 \mu\text{m}$ entre les deux électrodes. Les carrés rouges présentent les couches isolantes en-dessous des plots d'or. (b) Image des électrodes obtenues par lithographie optique avec des électrodes à bouts triangulaires.

triangulaires avec le champ concentré sur le bout de l'électrode; puis on a affiné pour faire des pointes très fines pour profiter de l'effet de pointe du champ électrique. Avec ce type de géométrie, non seulement on a besoin de moins de tension pour effectuer le switching mais la surface de contact des électrodes est aussi plus petite et donc la valeur de la résistance de l'échantillon peut arriver à une dizaine de $\text{k}\Omega$. En principe avec une telle géométrie sur un échantillon, ce montage aurait des caractéristiques proches des dispositifs couche mince.



FIGURE 5.4 – Simulation qui montre le champ électrique concentré sur les coins des électrodes avec des bouts carrés.

Le dispositif sera donc réalisé comme le montre la figure 5.5. Le montage est constitué de deux plots d'or de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ isolés de l'échantillon par une couche de résine 'brûlée' reliés à deux électrodes en forme de pointes qui sont en contact avec l'échantillon.

Deux plots supplémentaires ont été ajoutés pour pouvoir faire des mesures de résistance en 4 points pour nous assurer du bon contact entre les électrodes et l'échantillon (donc une petite résistance de contact), ce qui est nécessaire pour le bon fonctionnement du dispositif RRAM et faire les tests.

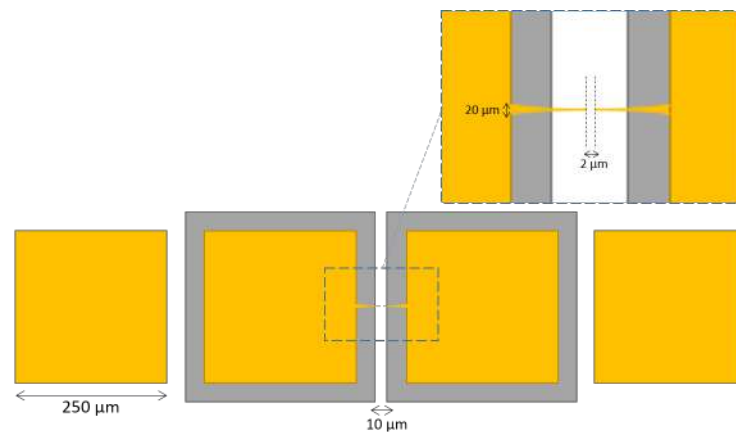


FIGURE 5.5 – Schéma des électrodes évaporées sur les monocristaux. La zone grise représente la couche isolante. Les carrés jaunes sont les plots en or. Le grossissement montre les électrodes en forme de points avec un gap de $2\ \mu\text{m}$ entre les deux.

5.2 Réalisation des dispositifs

La réalisation du dispositif comprend 4 étapes essentielles :

1. le polissage de l'échantillon,
2. la réalisation des marques d'alignement,
3. la réalisation de la couche isolante,
4. la réalisation des contacts en or.

Un échantillon de GaV_4S_8 ou GeV_4S_8 de forme tétraédrique avec une large surface de base est sélectionné pour avoir la plus grande surface possible à la fin du polissage pour pouvoir mettre les 4 plots dessus pour une mesure de résistance à 4-fils (surface minimale de $600 \times 200\ \mu\text{m}^2$). Le cristal est ensuite collé sur un morceau de $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ d'une plaque de silicium avec une fine couche de stycast blanche en-dessous. L'ensemble de l'échantillon et la plaque de silicium est collé sur un support cylindrique utilisé pour le polissage. Vu qu'on essaie d'adapter la technique de lithographie des couches minces à des monocristaux, la plaque de silicium permet d'avoir une surface de cristal complètement plane et parallèle au support et s'affranchir de l'épaisseur de l'échantillon. Un fil d'or de $50\ \mu\text{m}$ est collé à côté du cristal pour repérer l'épaisseur pendant le polissage.

Nous avons essayé plusieurs méthodes de polissage. Le polissage d'échantillon enrobé dans la stycast blanche était très long et le fait que la colle entoure l'échantillon peut causer des problèmes de contraintes. L'enrobage à la résine (MECAPREX R) n'était pas compatible avec la lithographie vu son opacité. Enfin, nous avons opté pour le polissage mécanique en utilisant du papier de verre 4000 puis une finition en suspension diamant 30 nm. C'est le même processus de polissage qu'on utilise pour polir les échantillons pour entrer dans la cellule de pression. Nous avons fait un essai de polissage à la PFNC (Plateforme de Nanocaractérisation à MINATEC) avec des grains de $0.1\ \mu\text{m}$ à $30\ \mu\text{m}$ et une finition en silice, mais le résultat était semblable à celui obtenu par le polissage au papier 4000.

Des marques d'alignement ont été réalisées par une technique de lithographie optique par contact en utilisant une résine optique UV AZ 5214 Photoresist pour faire un lift off de Cr (10 nm) et Au (50 nm). Les marques d'alignement vont permettre d'aligner le niveau de la couche isolante et

le niveau des plots de contact. Le niveau contact (gros plots et électrodes en pointe) est réalisé par lithographie électronique en utilisant un masqueur JEOL 6300 FS présent à la PTA. Le choix de la lithographie permet de modifier facilement la forme des dessins et évite les contacts sur l'échantillon.

Pour la couche isolante, nous avons choisi d'utiliser de la résine photosensible pour isoler les plots de contact en or du monocristal pour faciliter et limiter les étapes. Nous utilisons une résine positive AZ 1505 tournée à 4000 tours/minute pour avoir une épaisseur de 500 nm et recuite à 90°C. Celle-ci est ensuite exposée avec un aligneur MJB4 de SUSS MicroTec puis développée pendant 30 s dans un développeur AZ dilué [1 : 1] dans de l'eau désionisée. La résine est ensuite recuite à 180°C pour dépasser la température de glacage (140°C) "brûlée". Ainsi, elle ne sera plus dissoute lors des étapes suivantes de technologie.

Pour réaliser les électrodes en or (plots et pointes) par lithographie électronique, nous avons utilisé une résine positive de type PMMA 4% qui est tournée à 4000 tours/minute pour avoir environ 270 nm d'épaisseur de résine. Cette dernière est ensuite recuite à 180°C pendant 3 minutes. La résine est exposée avec un faisceau d'électrons de 100 kV avec un courant d'écriture de 5 nA avec une dose de 1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ puis développée dans un mélange à base de Méthylisobutylcétone dilué [1 : 3] dans l'alcool isopropylique. Cette résine permet de faire ensuite un lift off de Cr (10 nm) et Au (50 nm) après avoir fait un dépôt par évaporateur par canon à électrons. Les 'lift-offs' se font en utilisant de l'acétone pendant le temps nécessaire pour dissoudre toute la résine présente sur la couche de métal déposé par évaporation.

5.3 Résultats

Le problème majeur rencontré lors de la préparation des échantillons pour la lithographie était l'apparition de fissures dans les échantillons lors du polissage. D'habitude nous ne rencontrons pas de problème avec le mode de polissage qui est habituellement utilisé pour la préparation des échantillons pour les cellules de pression à enclumes diamant. Cependant, pour ces derniers, nous voulons une petite épaisseur et une petite surface. Le fait que l'échantillon se casse pendant le polissage n'est donc pas un problème puisqu'on va le couper dans tous les cas à la fin. Le 'défi' dans la préparation des échantillons pour la lithographie est donc d'obtenir des échantillon très fins ($< 50 \mu\text{m}$) et de grande surface pour pouvoir mettre quatre électrodes dessus. Cette tâche s'est donc avérée très difficile avec l'apparition de fissures systématiques dans les cristaux. Certaines fissures apparaissaient pendant le processus de polissage. Ces fissures semblent être intrinsèques au cristal puisqu'en coupant un cristal à l'aide d'une scie à fil nous avons aussi remarqué l'existence de trous ou de fissures mais pas dans tous les cristaux. Parfois les fissures étaient très 'régulières' (très bien dessinés) correspondant à des plans de clivage selon $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$. Pour une raison inconnue, le composé GeV_4S_8 semble être plus facile à polir que GaV_4S_8 .

Le clivage des échantillons serait une bonne alternative pour gagner du temps et limiter les fissures. Cependant, le clivage donnait des échantillons trop petits avec une surface insuffisante pour mettre 4 plots. En plus, même lorsqu'on a réussi à avoir une surface assez grande, celle-ci n'était pas tout à fait plane et présentait des marches et des irrégularités de surface. Nous avons donc continué avec le processus de polissage.

Même lorsqu'on réussit à avoir un échantillon assez bon (pas beaucoup de fissures) pour commencer les étapes de la lithographie, parfois d'autres fissures apparaissaient lors de la lithographie. On a donc soupçonné que le recuit qu'on fait à 180°C pour 'brûler' la résine (pour faire le

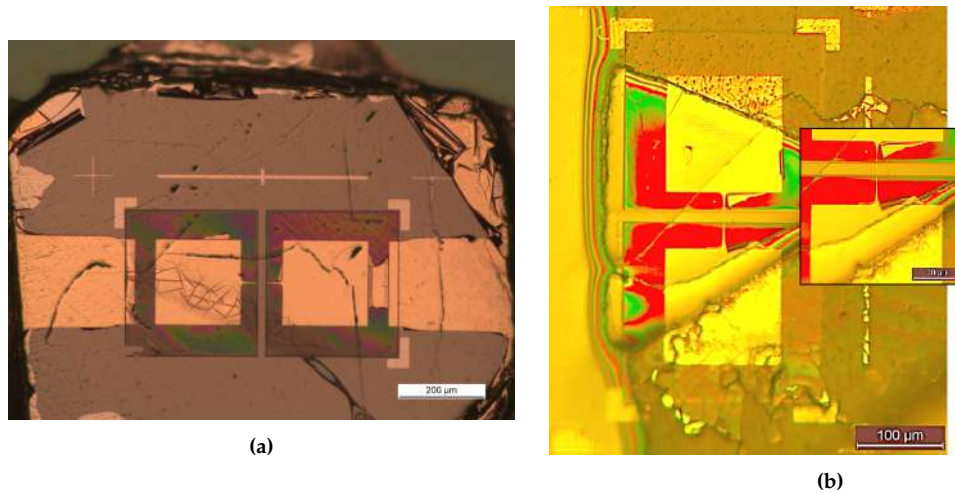


FIGURE 5.6 – (a) Dispositif où l’or a été ‘piégé’ dans les fissures et n’a pas été bien décapé. (b) Dispositif où l’une des pointes ne touchait pas l’échantillon à cause des fissures.

couche isolante) soit trop dur sur les échantillons : il pourrait faire partir le soufre, avoir un effet sur la composition du matériau donc sur sa résistance ou causer de grosses contraintes entre l’échantillon et la Stycast (colle) utilisée pour le coller sur la plaque de silicium.

Pour s’assurer que le recuit n’est pas la cause de l’apparition des fissures, nous avons mesuré la résistance d’un échantillon déjà poli avant et après un recuit à 100, 120, 150, 180 et 200 °C. La figure montre l’évolution de la résistance de l’échantillon mesurée en 2-fils et en 4-fils. La variation de la résistance est de moins de 3 %, ce qui est rassurant parce que le soufre qui serait parti aussi vite à aussi basse température veut dire qu’il bouge très facilement dans la structure, et dans ce cas, le mécanisme pour le switching aurait été très probablement un déplacement ionique. Un test de recuit en utilisant de la Stycast blanche et de la Stycast noire a aussi été réalisé mais aucune différence n’a été observée.

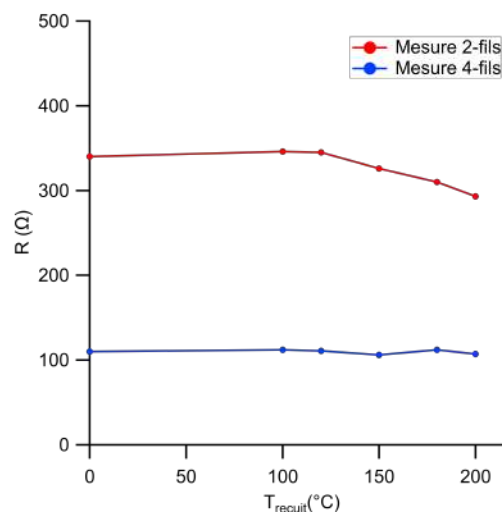


FIGURE 5.7 – Evolution de la résistance de l’échantillon mesurée en 2-fils (courbe rouge) et en 4-fils (courbe bleue) suite à des tests de recuit à différentes températures. Le recuit a été effectué pour une durée de 10 minutes à chaque température.

Les fissures peuvent aussi apparaître suite aux contraintes de la colle (Stycast) utilisée pour coller

l'échantillon sur la plaque de silicium. Un échantillon enrobé dans la stycast va subir de grandes contraintes, ce qui va donc générer des fissures dans les plans de clivage $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Etant la colle la plus adaptée pour la lithographie, nous avons essayé de l'utiliser quand même mais en mettant juste 3 points de colle sur les 3 coins de l'échantillon, au lieu de la mettre en dessous de tout la surface de l'échantillon et autour. En faisant un test rapide de recuit à 180°C pour 10 minutes sur un échantillon de $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, nous n'avons remarqué aucune nouvelle fissure.

L'existence des fissures compliquait les étapes de la lithographie : l'or déposé sur les pointes et les électrodes est 'tenu' dans les fissures et donc n'est pas bien décapé (voir figure 5.6a). La présence de fissures causait aussi des problèmes d'alignement pour la lithographie électronique puisqu'il y avait des 'plans plus hauts que d'autres' et donc parfois les pointes étaient décalées et ne touchaient pas l'échantillon (voir figure 5.6b).

Nous avons envisagé d'usiner les électrodes au FIB (Focused ion beam) mais cette solution qui n'a pas été retenue parce que le faisceau d'ions focalisés contient des ions Gallium Ga qui peut modifier la composition de l'échantillon.

Les conditions particulières de l'année 2020, entre confinement et télétravail, ont créé une difficulté supplémentaire.

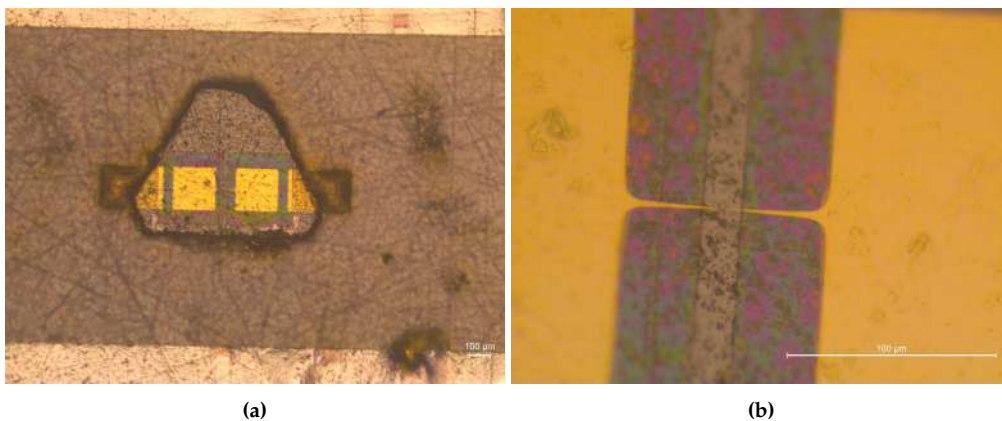


FIGURE 5.8 – (a) Dispositif avec lithographie réussie qui montre les quatre plots d'or sur un cristal poli de GaV_4S_8 , (b) Grossissement au niveau des électrodes en pointes.

Parmi tous les essais effectués, nous avons réussi à avoir un seul montage sur lequel on était capable de faire une mesure de résistance pour faire des tests (voir figure 5.8). Cependant, en effectuant des mesures de résistance entre les différents plots pour estimer la résistance de contact entre les plots et le cristal, nous avons vu que les résultats ne sont pas fiables. Nous pouvons quand même estimer que la résistance de contact des électrodes en pointes est supérieure au $\text{k}\Omega$. Normalement, le dépôt d'or sur les échantillons nous donne un bon contact et nous avons déjà utilisé cette méthode de dépôt pour des échantillons utilisés en cellule de pression. Dans le cas de nos montages lithographiés, nous avons bien vérifié que la couche de résine soit bien décapée et que la surface de l'échantillon soit bien nettoyée, nous ignorons donc la cause de cette grande résistance de contact. Le problème de contact peut être étudié en détail avec des mesures de 'cross-sectionnal' TEM (transmission electron microscopy) pour montrer la morphologie de la structure. Nous ne sommes pas encore arrivés à ce stade.

Une mesure de résistance en 4-fils sous estimera la résistance du filament à cause de la géométrie du montage. On soupçonne quand même que la résistance intrinsèque aux pointes soit inférieure à la résistance prévue par les simulations ($11\ \text{k}\Omega$). Pour éviter que cette basse résistance entre les

pointes provienne du faisceau Ar^+ , utilisé pour nettoyer la surface, qui pourrait charger la surface de l'échantillon et donc peut déjà induire une transition métallique, nous avons opté pour la suite pour un faisceau neutralisé.

5.4 Discussion

Malgré toutes les améliorations que nous avons faites au processus de réalisation de nos dispositifs, nous n'avons pas réussi à obtenir un montage assez bon pour effectuer des tests de swicthing dessus. Un des problèmes essentiels est les grosses contraintes que ce processus fait sur les échantillons, ce qui cause des fissures et complique toutes les étapes suivantes. En plus, adapter les processus habituels de la lithographie aux monocristaux s'est avéré plus difficile que ce qu'on imaginait...

Nous avons néanmoins montré qu'il était possible de définir une géométrie que les techniques de lithographie existantes à la PTA permettent de réaliser, et qui théoriquement donnerait des caractéristiques similaires aux dispositifs réalisés en couche mince. L'approche reste donc prometteuse même si un travail considérable pour résoudre les problèmes rencontrés reste à faire pour aboutir.

Chapitre 6

Switching résistif sur des monocristaux de GaV_4S_8 sous pression

Le switching résistif a déjà été observé dans les isolants de Mott de la famille des spinelles lacunaires AM_4X_8 , y compris dans notre composé GaV_4S_8 en monocristaux et en couches minces [25] [55] [13] [12]. Les mesures qui existent dans la littérature ont été faites à pression ambiante et montrent l'existence d'un champ électrique seuil au-dessus duquel une transition résistive est possible. Le phénomène a été comparé à celui dans les semi-conducteurs classiques pour lesquels l'explication est un phénomène d'avalanche électronique et le champ seuil dépend seulement du gap. Cette explication a aussi été généralisée pour les isolants de Mott. La transition isolant-métal induite par le champ électrique peut être volatile ou non-volatile. Dans ce dernier cas, l'échantillon reste dans un état de basse résistance même en absence de champ électrique. Des similarités ont été observées entre cet état et l'état métallique obtenu sous pression [56].

Dans ce chapitre, nous avons combiné les axes amont et aval de cette thèse et nous avons étudié le switching résistif dans l'isolant de Mott GaV_4S_8 sous pression. Nous avons effectué des mesures de switching résistif sur des monocristaux en fonction de la température et de la pression afin de suivre l'évolution des caractéristiques des transitions obtenues avec le champ électrique en fonction de la pression et de les comparer aux autres paramètres du matériau sous pression, en particulier l'évolution du gap de Mott, établi dans le chapitre 4. Cette étude nous permettra ainsi d'établir un lien entre le switching par champ électrique et la transition isolant-métal sous pression et d'essayer de valider ou pas les différentes hypothèses sur le mécanisme du phénomène.

6.1 Switching résistif dans GaV_4S_8 à pression ambiante : Transition volatile et non-volatile

Dans cette section, nous effectuons des tests de switching volatile et non-volatile à pression ambiante pour essayer de reproduire les résultats qui se trouvent dans la littérature, notamment l'existence d'une tension seuil et d'un temps $t_{\text{délai}}$ au-dessus desquels se passent les transitions volatile et non-volatile. Nous avons également suivi l'évolution avec la température de la résistance de l'échantillon après une transition non-volatile. Les tests ont été effectués sur trois échantillons de GaV_4S_8 qu'on a nommé Echantillon 1, Echantillon 2 et Ech-0-2, ayant tous les trois une épaisseur autour de $20 \mu\text{m}$.

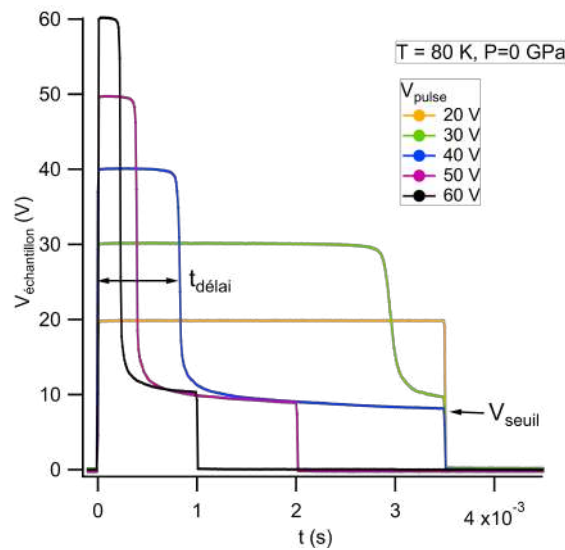


FIGURE 6.1 – Variation de la tension sur l'échantillon en fonction du temps en appliquant des pulses de tension de 20 V à 60 V à $T=80$ K à pression ambiante. V_{seuil} reste constante quelque soit la valeur du pulse appliqué.

6.1.1 Transition volatile

La figure 6.1 montre la tension de l'échantillon Ech-0-2 en fonction du temps avec des pulses de tensions différentes effectués à 80 K avec un $R_{\text{load}} = 1$ k Ω . En appliquant un pulse de faible tension de 20 V pour 3.5 ms, la résistance de l'échantillon reste constante avant, durant et après le pulse. Lorsqu'on augmente la valeur de la tension appliquée jusqu'à 30 V, on voit une chute de la tension sur l'échantillon après un temps $t_{\text{délai}} = 3$ ms. Plus on augmente la tension du pulse, plus la transition se fait rapidement donc $t_{\text{délai}}$ diminue. Nous retrouvons le résultat que la tension V semble tendre vers une valeur constante, autour de 7 V, quelque soit la valeur du pulse appliqué, ce qui fait un champ électrique seuil de 3.5 kV/cm. Pendant un pulse avec 60 V, la résistance de l'échantillon a baissé de 2 ordres de grandeur pendant le pulse (de 280 k Ω à 989 Ω). Après le pulse, la résistance revient à sa valeur initiale avant le pulse. C'est la transition volatile.

Cependant, clarifions la notion de $t_{\text{délai}}$. Si on regarde la tension de l'échantillon en fonction du temps $V_{\text{éch}}(t)$, on a en effet l'impression qu'il ne se passe rien pendant un certain temps ($t_{\text{délai}}$) et qu'ensuite l'échantillon transite vers l'état de basse résistance. Par contre, si on regarde l'évolution de la résistance de l'échantillon en fonction du temps (figure 6.2), on peut voir que celle-ci commence à baisser dès le début du pulse. Pour cela, nous prenons pour la suite comme critère pour déterminer $t_{\text{délai}}$ le moment où la tension de l'échantillon atteint $V_{\text{pulse}}/2$. Cela correspond au moment où $R_{\text{éch}} = R_{\text{load}}$. C'est un critère arbitraire mais facile à appliquer pour comparer de façon fiable les différentes transitions.

La transition volatile : un effet thermique ?

En général, il a été montré que les isolants de Mott de la famille des spinelles lacunaires AM_4X_8 ne subissent pas de transition isolant-métal en température [25]. Cependant, le fait d'appliquer des tensions si grandes dans l'échantillon peut faire croire que la transition volatile pourrait être un simple effet d'échauffement : l'impulsion électrique causerait un chauffage local du système par effet Joule, donc la température augmente, sa résistance diminue, donc le matériau va chauffer de plus en plus vite et au bout d'un certain temps, sa résistance pourrait sembler chuter brusquement.

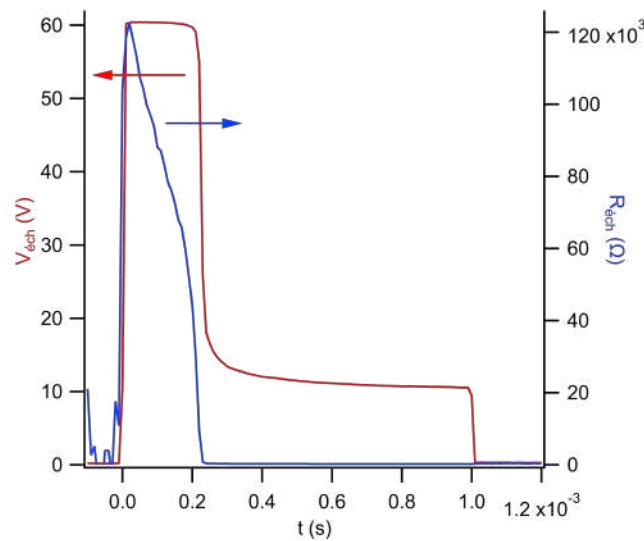


FIGURE 6.2 – Variation de la tension (à gauche) et la résistance (à droite) d'un échantillon de GaV_4S_8 (Ech-0-2) en fonction du temps pendant une transition volatile induit par un pulse de 60 V.

Les valeurs de résistance dans l'état "basse résistance" sont du même ordre de grandeur que la résistance de l'échantillon à haute température, typiquement $T > 200$ K. Nous avons donc calculé l'élévation de température pendant le pulse. Pour un pulse de 100 V sur $250 \mu s$, la température de l'échantillon s'élève de 100 à 105 K en total, ce qui n'est pas suffisant pour faire chuter sa résistance de 100 à 3 k Ω . La transition volatile n'est donc pas un effet d'échauffement de tout l'échantillon.

Une analyse plus précise [12] a montré que la transition obtenue avec différents paramètres ne correspond pas à une injection de chaleur constante. On peut donc exclure un mécanisme purement thermique.

6.1.2 Transition non-volatile

Il a été montré [54] [25] que si on augmente suffisamment la tension et la durée du pulse, l'échantillon reste dans l'état « basse résistance » même lorsqu'il n'y a plus de tension appliquée. C'est la transition non-volatile. Le mécanisme qui fait que le filament conducteur persiste après le pulse n'est pas complètement élucidé mais l'hypothèse qu'une contraction locale de réseau suffisamment importante pour rester piégé par la suite semble la plus probable, et est corroborée par des observations par STM [56] [18]. Après une transition non-volatile, un pulse encore plus long peut en principe rétablir un état « haute résistance » proche de l'état initial, mais il n'y a aucune garantie que cela soit toujours réalisable. Vu la lourdeur de la mise en œuvre des expériences sous pression nous n'avons pas voulu prendre ce risque et nous nous sommes limités à l'étude de la transition volatile sous pression. Pendant les premiers essais à pression ambiante nous avons néanmoins réalisé une transition non-volatile sur deux échantillons et nous rapportons ici un résultat remarquable sur les dépendances en température des échantillons dans l'état « basse résistance ».

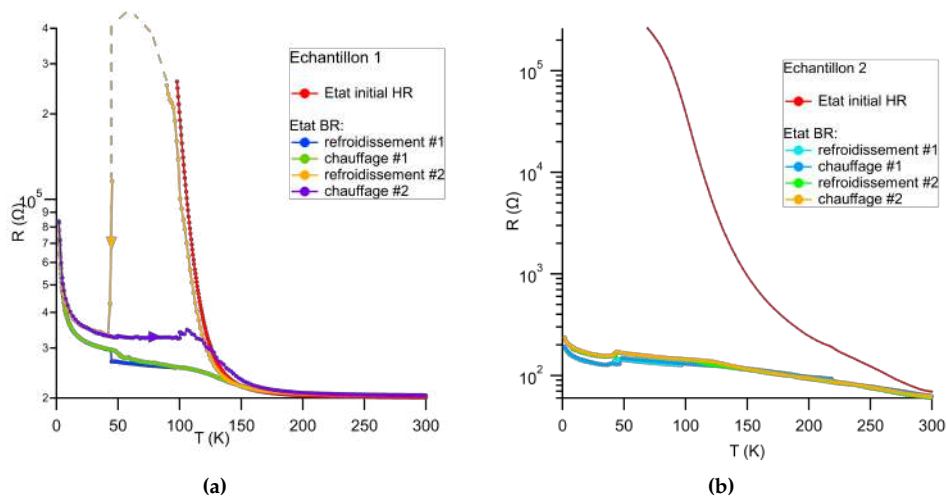


FIGURE 6.3 – Résistance en fonction de la température à l'état initial de haute résistance et après une transition non-volatile dans : (a) Echantillon 1 qui montre un énorme effet d'hystérésis de la résistance en température, (b) Echantillon 2 avec un petit effet d'hystérésis.

Hystérésis en température après un switching non-volatile

Nous avons induit une transition non-volatile dans deux échantillons de GaV_4S_8 . Le premier (Echantillon 1) a une résistance $R=270\text{ k}\Omega$ à 97 K et on a utilisé $R_{load}=20\text{ k}\Omega$. La transition non-volatile apparaît à $V_{pulse}=70\text{ V}$ et fait chuter la résistance jusqu'à $25\text{ k}\Omega$. Le deuxième (Echantillon 2) a une résistance de $48\text{ k}\Omega$ à 97 K et on n'a pas utilisé de résistance en série ($R_{load}=0$). On a réussi à induire une transition non-volatile avec un pulse de 40 V et la résistance a baissé jusqu'à $128\text{ }\Omega$. Nous avons effectué plusieurs cycles de chauffage-refroidissement à 300 K après chaque transition. La figure 6.3 montre les courbes $R(T)$ pour les deux échantillons.

Pour l'échantillon 1, les cycles chauffage-refroidissement montrent un énorme et singulier effet d'hystérésis en température (figure 6.3a). Après avoir induit l'état de basse résistance, nous avons refroidi l'échantillon jusqu'à 2 K (courbe bleue). On voit une petite anomalie vers 45 K à la transition structurale puis une remontée de la résistance à basse température. Puis nous avons réchauffé l'échantillon jusqu'à 300 K (courbe verte). La résistance suit approximativement la courbe du refroidissement avec un petit hystérésis à la transition structurale, et au-dessus de $T \approx 150\text{ K}$ rejoint la courbe initiale. Nous l'avons ensuite refroidi de nouveau (courbe jaune). La courbe est semblable à celle de l'état initial avec une forte augmentation de la résistance en-dessous de 130 K , qui devient trop grande pour être mesurée en-dessous de 100 K . Par contre la résistance diminue et redevient mesurable à 50 K proche de la transition structurale. A basse température le comportement est similaire à celui du premier refroidissement. Remarquablement lorsque nous réchauffons (courbe violette) l'échantillon reste dans un état « basse résistance ». Cet effet persiste pour plusieurs cycles chauffage/refroidissement.

Cependant ce résultat n'est pas du tout universel puisque le deuxième échantillon montre un comportement très différent. La transition non-volatile fait baisser la résistance de l'échantillon et celle-ci reste dans l'état basse résistance pendant plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement. On peut quand même voir un petit effet d'hystérésis qui est la signature d'une transition du premier ordre à la transition structurale qui apparaît comme une petite diminution supplémentaire de la résistance autour de 45 K . Cette différence entre les deux échantillons est peut être due au fait que la transition dans le premier était non complète puisque nous avons utilisé une grande valeur de R_{load} , et la résistance n'a pas beaucoup baissé, jusqu'à $25\text{ k}\Omega$ seulement.

Sans apporter de renseignements précis sur la nature du filament, ce résultat montre que celui-ci peut dans certains cas être très sensible à la déformation du réseau à la transition structurale.

6.2 Switching sur monocristaux de GaV_4S_8 en fonction de la pression et de la température

Les grandes similarités entre le switching résistif par champ électrique et la transition isolant-métal induite par l'application de pression suggère que le phénomène de switching peut être un effet de compression locale du matériau [25] [56] [18]. Dans le chapitre précédent, nous avons fait une étude sur GaV_4S_8 sous pression où on a détecté la transition isolant-métal à 14 GPa. Nous avons également suivi l'évolution du gap de Mott sous pression. Dans cette section, nous allons faire une étude de switching résistif sur GaV_4S_8 sous pression pour déterminer l'effet de la pression sur les paramètres de la transition volatile, et voir quelles corrélations on peut établir avec les autres propriétés du matériau sous pression. Mais avant d'aborder l'effet de la pression, nous regardons l'influence des autres paramètres sur la transition.

Nous avons préparé trois cellules de pression avec des échantillons de GaV_4S_8 : Ech-P-1, Ech-P-2 et Ech-P-3. Ech-P-1 faisait 50 μm et les deux derniers 30 μm . Contrairement aux expériences de calorimétrie AC et de mesure de constante diélectrique où nous avons généralement atteint des pressions d'au moins 10 GPa, les 3 montages ici n'ont tenu que jusqu'à des pressions plus basses, de l'ordre de 3 - 4 GPa. Il est possible que d'envoyer des pulses de 60 V à répétition dégrade le montage. Néanmoins, même cette gamme de pression limitée permet quelques résultats significatifs.

6.2.1 Effet de la valeur du pulse et de R_{load} sur V_{seuil} et $t_{\text{délai}}$

En essayant de trouver les meilleurs paramètres pour faire du switching sous pression, nous avons remarqué l'effet de R_{load} sur la transition volatile. La figure 6.4a montre la tension de l'échantillon sous pression en fonction du temps lors de switching avec des pulses de 50 V à $T=85$ K et $P=2.18$ GPa avec des valeurs de R_{load} différentes (1 k Ω , 5 k Ω et 10 k Ω). L'intérêt de mettre une résistance en série R_{load} est de limiter le courant injecté dans l'échantillon pour le protéger en cas de transition vers un état de basse résistance. Cependant, nous pouvons aussi voir dans le graphe que plus on diminue la valeur de R_{load} plus la transition volatile est raide. On voit également que $t_{\text{délai}}$ diminue et aussi que la valeur de la tension seuil V_{seuil} de l'état de basse résistance est plus petite. En variant R_{load} de 10 à 1 k Ω , V_{seuil} diminue de 20 V à 11.6 V. Ce qui n'est pas une diminution négligeable.

La valeur de V_{pulse} appliquée a aussi une influence sur le switching. Plus V_{pulse} augmente, plus $t_{\text{délai}}$ diminue et V_{seuil} diminue. Dans la figure 6.4b, on voit que plus on diminue R_{load} , plus la dépendance entre V_{seuil} et V_{pulse} diminue. L'effet principal de changer R_{load} ou V_{pulse} est de modifier le courant qui circule dans l'échantillon dans l'état basse résistance. On voit que du moins dans cette expérience, l'hypothèse que V_{seuil} ne dépend que du matériau ne semble pas tout à fait vérifiée. Les raisons de cette différence avec les résultats rapportés dans la littérature ne sont pas claires. Peut-être les contraintes de géométrie et de taille pour l'échantillon sous pression font que la mesure est moins fiable. Nous avons observé de tels écarts à un degré plus ou moins important dans les 3 expériences. Nous essaierons donc par la suite de comparer les paramètres, V_{seuil} mais aussi $t_{\text{délai}}$, pour des transitions réalisées dans les mêmes conditions (même R_{load} , même V_{pulse}).

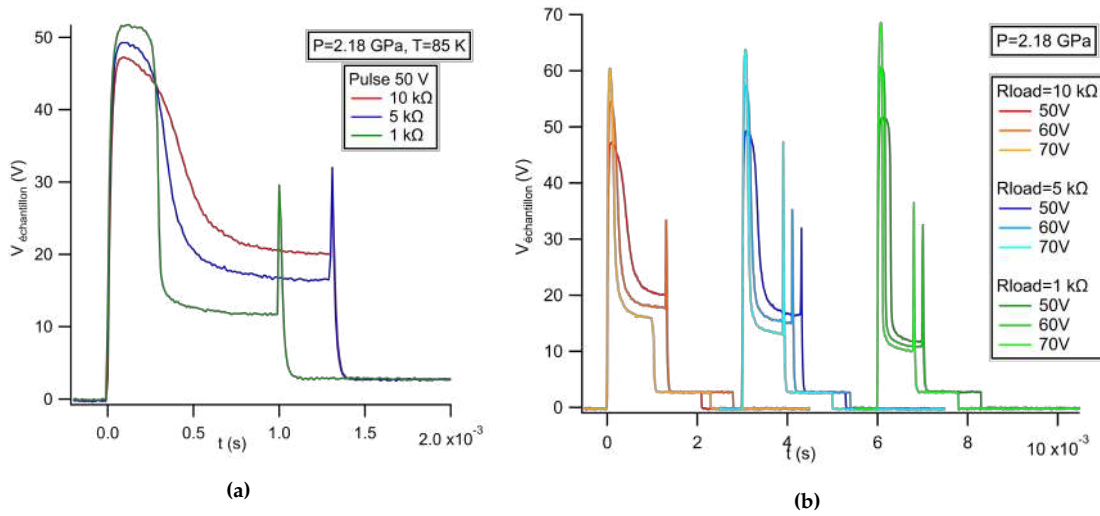


FIGURE 6.4 – (a) Transition volatile effectuée par un pulse de 50 V en utilisant plusieurs valeurs de R_{load} qui montre une diminution V_{seuil} quand R_{load} diminue à $P=2.6$ GPa et $T=85$ K. (b) Variation de la tension sur l'échantillon en fonction du temps pour différentes valeurs de R_{load} et V_{pulse} . Les courbes correspondant à $R_{\text{load}}=5$ k Ω et $R_{\text{load}}=1$ k Ω ont été décalées sur l'axe de temps de 3 et 6 ms respectivement.

6.2.2 Effet de la température

La figure 6.5a montre la transition volatile induite par un pulse de 60 V à différentes températures allant de 60 K à 92 K pour une pression de $P=2.6$ GPa. D'après l'insert du haut, on peut clairement voir que plus la température diminue, plus $t_{\text{délai}}$ augmente. Dans l'insert du bas, on voit V_{seuil} pour les différentes températures et on voit que plus T augmente, plus V_{seuil} diminue. Un effet similaire a été rapporté [16] et serait décrit par le modèle de Fröhlich qui prédit une dépendance en température de E_{seuil} de la forme :

$$E_{\text{seuil}} \propto \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{4kT}\right) \quad (6.1)$$

Cependant, on voit que l'effet que nous mesurons ici, s'il existe, est beaucoup plus faible que celui rapporté par Diener et al [16]. Dans nos mesures, pour une pression donnée, V_{seuil} semble relativement indépendante de la température.

La figure 6.5b montre l'évolution de E_{seuil} en fonction de $1/T$. Les triangles noirs sont les mesures de Diener et al et la ligne pointillée correspond au fit utilisant l'équation 6.1. On voit donc que nos mesures ne suivent pas la loi de Fröhlich.

6.2.3 Effet de la pression

Nous avons vu dans le chapitre 1 que le champ électrique seuil nécessaire au phénomène d'avalanche dans les semi-conducteurs et probablement aussi dans les isolants de Mott est relié au gap avec une dépendance $E_{\text{seuil}} \propto E_G^{2.5}$. Dans le chapitre 4, notre étude sous pression de GaV_4S_8 nous a permis de suivre l'évolution du gap de Mott avec la pression. Le gap de Mott à haute température ($T > T_S$) diminue approximativement de façon régulière et linéaire avec la pression et devient nul à la transition isolant-métal à 14 GPa. Nous nous attendions donc à un effet fort de la pression sur la valeur de E_{seuil} .

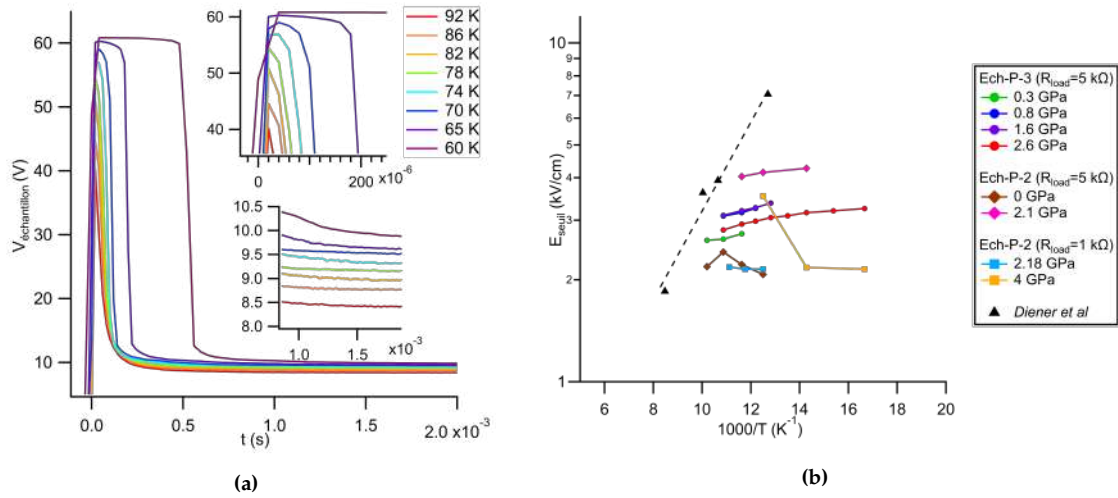


FIGURE 6.5 – (a) Variation de la tension de l'échantillon Ech-P-3 en fonction du temps lors de transitions volatiles induites à différentes températures à $P=2.6$ GPa avec $R_{\text{load}}=5$ kΩ. L'insert du haut montre un grossissement du graphe au niveau de $t_{\text{délai}}$ qui montre que celui-ci augmente lorsque la température diminue. L'insert du bas montre un grossissement au niveau de V_{seuil} qui augmente lorsque la température diminue. (b) Evolution du champ électrique seuil E_{seuil} en fonction de T^{-1} pour différentes valeurs de pression et différents échantillons. Les triangles noirs sont les mesures de Diener et al [16] et la ligne pointillée correspond à l'ajustement utilisant l'équation 6.1.

Le graphe 6.6 montre les valeurs de E_{seuil} en fonction de la pression pour les deux expériences. Il y a une dispersion importante des résultats entre les différentes expériences, et même pour le même échantillon à des pressions différentes. Cela peut être dû à des changements sous pression que nous ne maîtrisons pas, par exemple de la valeur des résistances de contact. Mais globalement aucune tendance claire ne se dégage et nous pouvons dire que jusqu'à 4 GPa la valeur de E_{seuil} ne change pas de manière significative, dans une fenêtre d'environ $\pm 10\%$. Sur la même figure, nous avons tracé l'évolution du gap de Mott ainsi que les changements de $E_C^{2.5}$ avec la pression. Nous pouvons affirmer que le comportement attendu $E_{\text{seuil}} \propto E_C^{2.5}$ n'est pas obtenu.

Effet de la pression sur $t_{\text{délai}}$

En revanche nous observons un effet clair de la pression sur $t_{\text{délai}}$. La figure 6.7 montre la variation de $t_{\text{délai}}$ en fonction de la température pour différentes pressions. Pour la même température $t_{\text{délai}}$ diminue de façon significative lorsque la pression augmente. Bien sûr lorsqu'on augmente la pression la résistance de l'échantillon diminue. On pourrait imaginer que $t_{\text{délai}}$ soit simplement corrélé à cette résistance. Pour vérifier cela, dans la figure 6.8a nous montrons les transitions obtenues pour des pressions différentes où pour chaque pression la température est choisie pour que la résistance de l'échantillon soit toujours autour de 300 kΩ. On voit que bien que pour des pressions croissantes la température correspondante soit de plus en plus basse, la valeur de $t_{\text{délai}}$ diminue toujours avec la pression. Ce qui veut dire que l'effet de la pression sur $t_{\text{délai}}$ est plus 'fort' que celui de la température. L'insert montre que cela est également vrai pour une résistance de l'échantillon de 130 kΩ.

La figure 6.7 montre que $t_{\text{délai}}$ semble diverger en-dessous d'une température caractéristique qui devient de plus en plus basse lorsqu'on augmente la pression. Cela fait penser à un processus d'activation thermique. En traçant (6.8b) $\ln t_{\text{délai}}$ en fonction de T^{-1} , on voit qu'on n'obtient pas vraiment un comportement linéaire. Néanmoins on peut extraire la pente moyenne pour avoir une

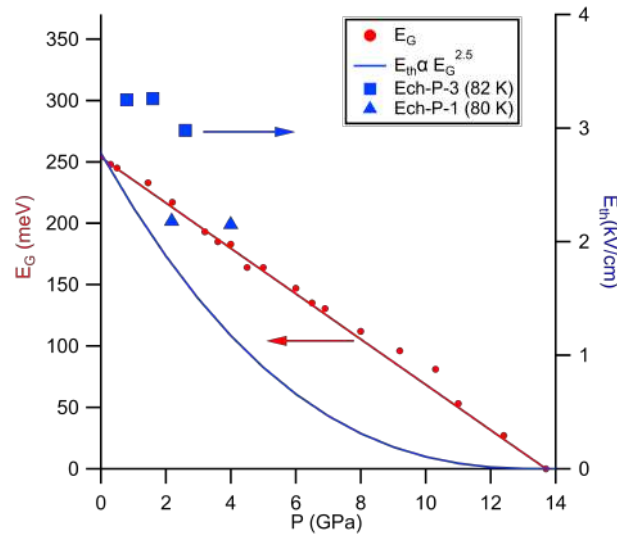


FIGURE 6.6 – Evolution du gap de Mott en fonction de la pression (à gauche) et variation du champ seuil E_{seuil} avec la pression calculé d’après la loi $E_{seuil} \propto E_G^{2.5}$ (à droite). Les carrés et les triangles montrent le champ seuil obtenu d’après les mesures sur les échantillons Ech-P-3 et Ech-P-1.

idée de l’évolution d’une énergie caractéristique avec la pression. On voit que la pente diminue fortement quand la pression augmente. L’insert montre l’évolution comparée avec l’évolution du gap de Mott ainsi que $E_G^{2.5}$ avec la pression. Clairement la pente diminue plus rapidement que le gap, et même plus rapidement que $E_G^{2.5}$.

6.2.4 Transition volatile en-dessous de la transition structurale T_S

Toutes les transitions que nous avons montrées jusqu’ici, et toutes celles rapportées dans la littérature, sont réalisées à des températures relativement élevées, au-dessus de celle (typiquement 80 K – 100 K) où la résistance de l’échantillon diverge pour atteindre des valeurs au-dessus de 1 M Ω . Pour GaV_4S_8 , cela veut dire que les transitions sont réalisées dans la phase haute température, cubique. Il semble logique que lorsque la résistance de l’échantillon devient très grande, il est de plus en plus difficile d’induire la transition, ce qui est indiqué par la divergence de $t_{délai}$ avec la température. Néanmoins, nous avons vu (chapitre 4) que dans GaV_4S_8 le passage à T_S de la phase cubique haute température à la phase rhomboédrique à basse température se traduit par une chute importante de la résistivité qui peut revenir à des valeurs proches de celles obtenues vers 100 K (typiquement 100 k Ω). Il est donc intéressant d’explorer la possibilité d’induire la transition volatile en dessous de T_S , a fortiori sous pression où la résistance sera encore moins élevée. Effectivement nous avons réussi à obtenir des transitions, même à pression nulle, et à plusieurs pressions jusqu’à 4 GPa. La figure 6.9a montre une transition volatile induite dans Ech-0-3 à une température supérieure à la température de la transition structurale T_S (48 K) et inférieure à T_S (42 K) à pression ambiante. Avant les pulses, la résistance de l’échantillon à ces deux températures était égale à 980 k Ω et $R_{load} = 1$ k Ω . On remarque que la tension de l’échantillon chute dans les deux cas jusqu’à la même valeur de V_{seuil} . Nous avons vu dans les mesures sous pression que le gap en-dessous de la transition structurale est beaucoup plus petit que celui à haute température. Nous avons déduit la valeur du gap à ces deux températures d’après nos mesures. Le gap à 42 K est de 34 meV et celui à 48 K est de 41 meV. En appliquant la loi $E_{seuil} \propto E_G^{2.5}$, V_{seuil} devrait être 1.5 fois plus petit à 42 K. Ce qui n’est pas le cas. Une fois de plus, nous ne voyons pas de relation

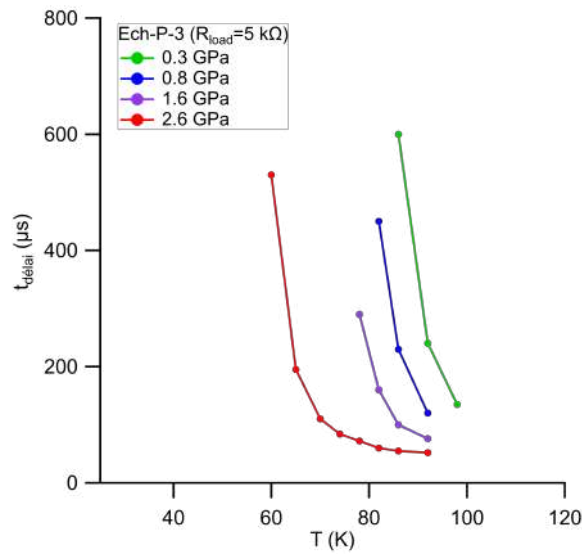


FIGURE 6.7 – Evolution de $t_{\text{délai}}$ en fonction de la température dans l'échantillon Ech-P-3 pour différentes valeurs de pression.

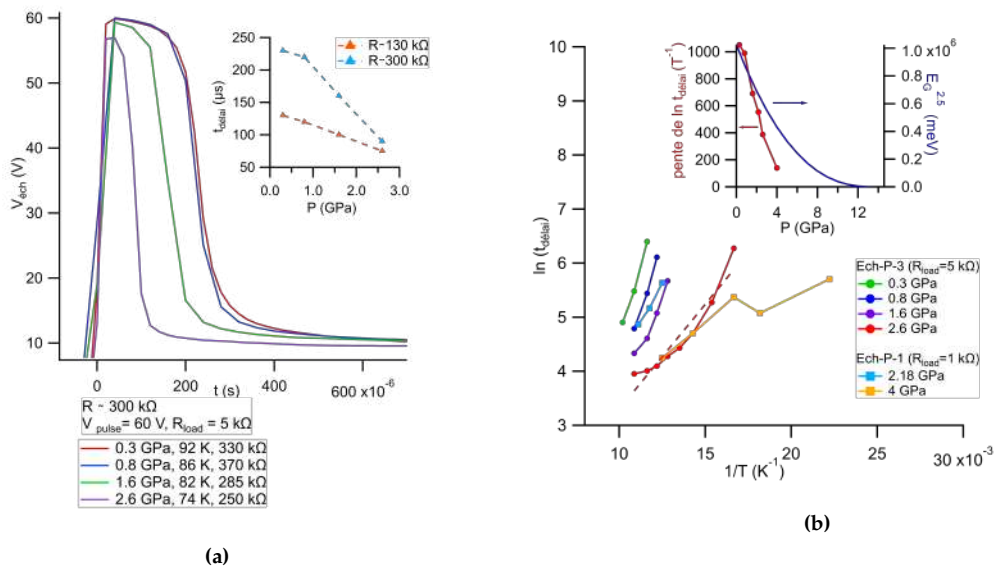


FIGURE 6.8 – (a) Variation de la tension de l'échantillon Ech-P-3 en fonction du temps pour différentes pressions à des températures où l'échantillon a une résistance autour de 300 kΩ. L'insert montre l'évolution de $t_{\text{délai}}$ avec la pression. (b) $\ln t_{\text{délai}}$ en fonction de T^{-1} pour différentes pressions. L'insert montre l'évolution de la pente de $\ln t_{\text{délai}}$ (T^{-1}) en fonction de la pression sur l'axe de gauche et l'évolution du gap de Mott avec la pression sur l'axe de droite.

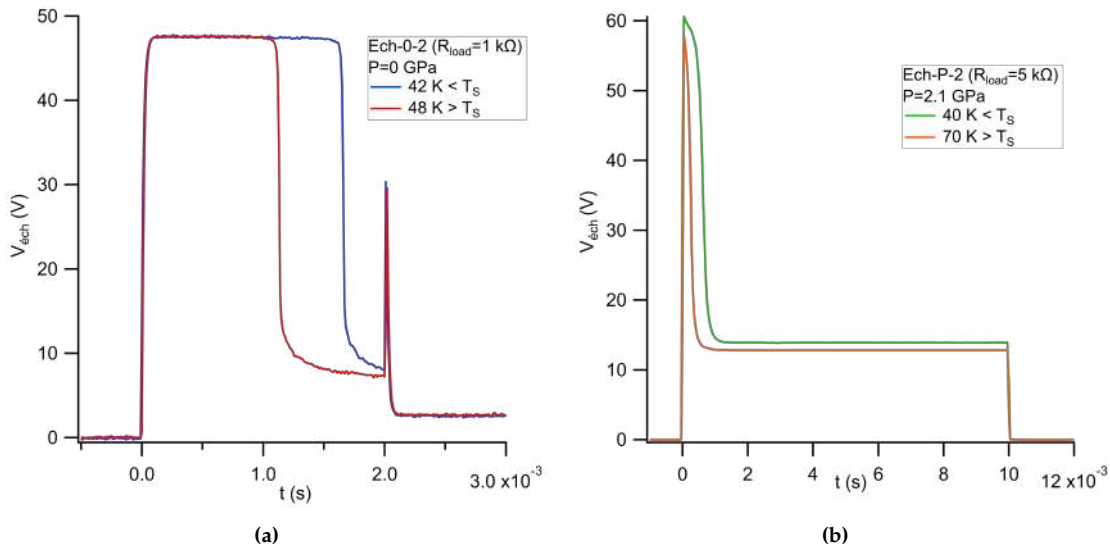


FIGURE 6.9 – (a) Transition volatile induite au-dessous et au-dessus de la température de la transition structurale dans l'échantillon Ech-0-3 (courbe bleue et rouge respectivement). L'échantillon a la même résistance aux deux températures, V_{seuil} est pareil pour les deux alors que $t_{délai}$ augmente lorsque la température diminue. (b) Transition volatile induite au-dessous et au-dessus de T_S dans l'échantillon Ech-P-2 (courbe verte et orange respectivement).

entre le gap et V_{seuil} . En revanche nous remarquons que $t_{délai}$ pour la transition volatile à 42 K est plus grand que pour la même résistance au dessus de T_S (48 K), mais beaucoup plus petit que la valeur attendue de la courbe $t_{délai}(T)$ (figure 6.7).

Cela est encore plus clair sous pression. Nous avons aussi réussi à induire une transition volatile en-dessous de T_S dans l'échantillon Ech-P-1 à 4 GPa en utilisant $R_{load}=1\text{ k}\Omega$ et dans Ech-P-2 à 0 et 2.1 GPa avec $R_{load}=5\text{ k}\Omega$. La valeur de V_{seuil} est toujours semblable à celle obtenue à haute température. La figure 6.10 montre l'évolution de $t_{délai}$ en fonction de la température pour les différentes pressions, dans la phase cubique et en-dessous de T_S . On voit que si la valeur de $t_{délai}$ est toujours plus grande en-dessous de T_S , elle est largement inférieure à la valeur attendue compte tenu de la divergence de $t_{délai}(T)$ au-dessus de T_S . Nous n'avons pas assez de données pour faire une analyse plus quantitative mais il est possible que $t_{délai}$ en-dessous de T_S soit corrélé au « petit gap » observé dans les mesures du chapitre 4.

Dans Ech-P-3, nous n'avons pas réussi à induire une transition volatile en-dessous de la transition structurale. Par contre, nous avons remarqué que lorsqu'on applique un pulse à basse température, sans obtenir de transition, on voit une augmentation de la résistance de l'échantillon. Cette augmentation peut être due à la polarisation du matériau puisque ce dernier est ferroélectrique en-dessous de T_S . Cette résistance relaxe partiellement avec le temps comme le montre la figure 6.11.

6.3 Discussion

Nous avons réussi à reproduire le phénomène de switching dans GaV_4S_8 et nous avons démontré pour la première fois qu'il est possible de l'observer sous pression et de suivre les caractéristiques de la transition, essentiellement la tension de seuil V_{seuil} et $t_{délai}$. Bien entendu ce serait intéressant d'explorer le phénomène sur une gamme de pression plus large, en s'approchant plus de la transition isolant-métal. Malgré trois tentatives, nous n'avons pas réussi à dépasser environ 4 GPa sans

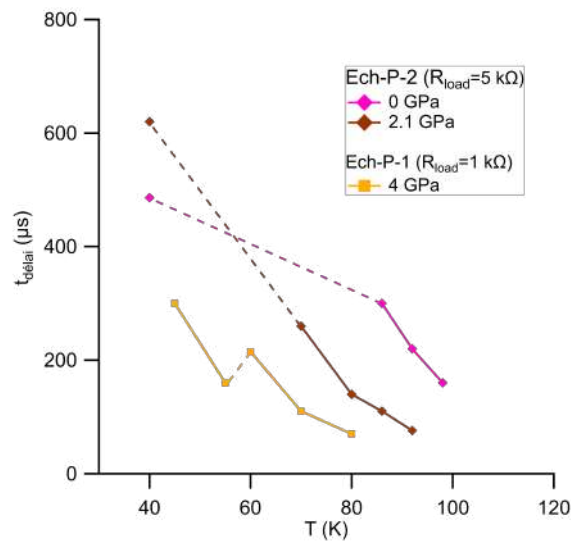


FIGURE 6.10 – Evolution de $t_{\text{délai}}$ en fonction de la température pour différentes pressions dans la phase cubique et en-dessous de T_S .

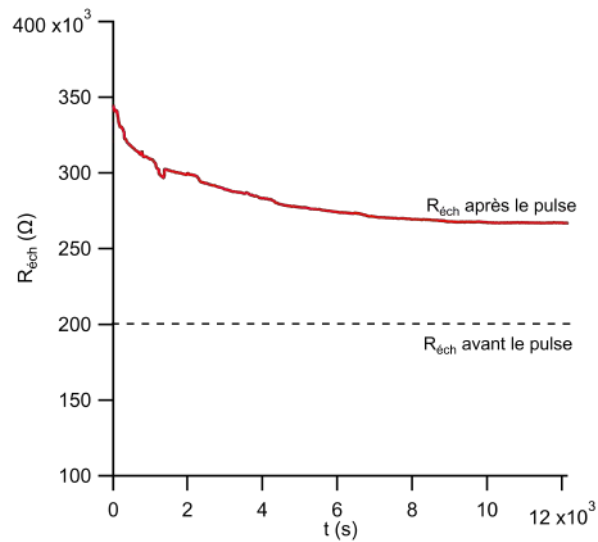


FIGURE 6.11 – Relaxation de la valeur de la résistance de l'échantillon Ech-P-3 après un essai de switching. On n'a pas vu de transition volatile mais la résistance a augmenté après le pulse puis relaxe avec le temps mais ne revient pas à la valeur initiale.

que les fils se retrouvent en court-circuit alors qu'habituellement nous atteignons au moins 10 GPa ce qui montre aussi que cette expérience n'est pas triviale. Néanmoins, à 4 GPa, les paramètres de GaV_4S_8 sont déjà modifiés de façon significative, notamment nous avons montré que le gap de Mott est réduit d'environ 25% et nous pouvons déjà tirer quelques conclusions de ces résultats.

La première observation intéressante quoique surprenante est que contrairement à ce que nous attendions nous n'observons aucun effet clair de la pression sur la tension seuil V_{seuil} . Il y a une assez grande dispersion dans les valeurs que nous mesurons mais nous pouvons affirmer que pour un échantillon donné V_{seuil} change d'au maximum 10% jusqu'à 4 GPa. En tout cas l'évolution relative de V_{seuil} est clairement inférieure à celle du gap, et encore plus au comportement attendu pour les semi-conducteurs en $E_G^{2.5}$. Nos résultats montrent également une dépendance de V_{seuil} avec la température beaucoup plus faible que celle rapportée dans la littérature [16]. Cette dépendance serait attribuée à des états d'impuretés dans le gap suivant le modèle de Fröhlich. On peut imaginer que cet effet puisse donc dépendre des échantillons. En tout cas la variation que nous observons est bien trop faible pour tirer quelque conclusion fiable sur son évolution avec la pression.

La seconde observation est que $t_{délai}$ semble être beaucoup plus sensible à la pression que la tension seuil V_{seuil} . A pression ambiante, nous retrouvons le résultat connu qu'en diminuant la température, $t_{délai}$ augmente. C'est logique puisque plus la température diminue, plus la résistance de l'échantillon augmente, il est plus difficile de former le filament conducteur car il y a moins d'électrons qui participent au phénomène d'avalanche. Nous montrons que $t_{délai}$ semble diverger à basse température, ce qui est comparable avec la divergence de la résistance. Mais en augmentant la pression, $t_{délai}$ diminue aussi bien pour une température constante que pour une résistance constante de l'échantillon. En analysant la divergence comme une activation thermique, comme suggéré par une modélisation simple de réseau de résistances à 2 niveaux [25], on trouve que la température caractéristique décroît bien plus vite que E_G , peut-être avec une dépendance proche de celle en $E_G^{2.5}$ attendue pour V_{seuil} . En fait, $t_{délai}$ peut dépendre de plusieurs facteurs, notamment de la compétition entre la vitesse de création d'états métalliques et leur relaxation. Une modélisation de l'effet du changement de E_G sur $t_{délai}$ serait certainement intéressante.

L'autre aspect est que nous avons, pour la première fois à notre connaissance, observé la transition volatile dans la phase rhomboédrique à basse température. En-dessous de la transition structurale, la résistance chute de plusieurs ordres de grandeur alors que cette transition correspond à un changement de volume négligeable mais surtout à un changement des distances intra-cluster. Le fait que la résistance soit aussi sensible à ce changement pourrait donner des indications sur la nature du filament conducteur : en effet on peut penser qu'une compression locale accompagnée d'une distorsion semblable à la transition structurale pourrait être beaucoup plus efficace qu'une compression simple. Cela concerne essentiellement la transition non-volatile, mais on peut imaginer que des changements du réseau cristallin responsables de la transition non-volatile commencent à apparaître dans la transition volatile, et que celle-ci pourrait donc être très sensible au changement de structure.

La sensibilité de la transition isolant-métal à la structure est aussi illustrée par l'effet d'hystérésis que nous avons observé en fonction de la température après une transition non-volatile incomplète. Dans ce cas, le passage de la transition structurale peut être suffisant pour faire basculer l'échantillon d'un état de basse résistance à un état de haute résistance ou le contraire. Il y a une similarité avec l'hysteresis trouvé par Camjayi et al [11] dans $GaTa_4Se_8$ sous pression, où la pression permettait d'amener le système sur la limite de la transition isolant-métal de premier ordre qui jouait peut-être le même rôle que la transition structurale ici.

Pour les transitions réalisées dans la phase rhomboédrique à basse température, nous observons que V_{seuil} semble inchangée par rapport à la phase haute température. $t_{\text{délai}}$ est plus grand dans la phase basse température mais cette augmentation est beaucoup plus faible que celle attendue d'après la divergence observée dans la phase haute température. Cela peut donc aussi être relié à l'existence d'un petit gap en-dessous de T_S , ce qui confirmerait aussi la corrélation entre $t_{\text{délai}}$ et le gap en général.

De ces observations, il est difficile de tirer de conclusion précise sur le mécanisme de la transition, mais cela montre que de faire varier les paramètres du matériau avec la pression produit des effets plus complexes que ce que l'on attendait, et que la compréhension du phénomène nécessitera probablement de considérer de façon globale la partie dynamique ($t_{\text{délai}}$) et la partie constante (V_{seuil}) de la transition volatile.

Conclusion générale

Dans cette thèse amont - aval, nous avons fait une étude fondamentale et appliquée sur l'isolant de Mott GaV_4S_8 pour essayer de comprendre plus en détail le mécanisme de formation du filament conducteur créé lors d'un switching résistif par application de champ électrique.

Dans l'axe "amont", nous avons développé une technique de mesure de constante diélectrique sous pression pour compléter les mesures existantes de calorimétrie AC et susceptibilité magnétique AC sous pression. Le laboratoire est donc maintenant bien équipé pour l'étude des isolants sous pression avec plusieurs techniques de mesure adaptées aux isolants, en plus d'un système à vis pour appliquer la pression in-situ à n'importe quelle température entre (1.7 et 300 K) jusqu'à 20 GPa. Nous avons donc pu établir le diagramme de phase T - P de GaV_4S_8 jusqu'à 15 GPa avec la transition isolant - métal observée à 14 GPa non précédée par une phase supraconductrice comme dans d'autres composés de la famille des spinelles lacunaires. La transition magnétique semble persister même dans l'état métallique et semble être toujours une transition vers un état cycloïdal et non pas vers un état ferromagnétique simple. Nous montrons que le diagramme de phase peut être divisé en 3 zones avec des comportements différents à la transition structurale. Plus la pression augmente, plus la chute de résistance à la transition structurale devient faible et on pourrait croire que le déplacement atomique de l'effet Jahn-Teller se fait en plusieurs étapes avec l'apparition d'une nouvelle transition T_X au-delà de 6 GPa. Une étude aux rayons X de l'évolution de la structure sous pression est nécessaire pour clarifier les différents changements de structure avec la pression et la température.

De l'autre côté, dans l'axe "aval", vu que les isolants de Mott gagnent de plus en plus de célébrité comme bons candidats pour les mémoires de nouvelle génération, nous avons essayé d'intégrer nos monocristaux massifs en utilisant des techniques de microélectronique de laboratoire pour simuler un dispositif couche mince pour l'étude de variabilité dans le but de permettre une exploration simplifiée de nouveaux matériaux fonctionnels pour l'électronique sans passer par les couches minces qui nécessitent un grand investissement. Malgré les difficultés rencontrées pour faire ce type de dispositif, nous avons pu adapter les techniques spécifiques à la nanofabrication aux monocristaux et cette démarche serait peut-être adaptée à d'autres isolants vu que le problème essentiel était l'apparition de fissures dans les cristaux lors du polissage.

L'approche de réalisation de dispositifs test pour étudier la variabilité n'ayant pas abouti, nous nous sommes concentrés sur la compréhension du mécanisme de création du filament conducteur lors de switching résistif par champ électrique dans les spinelles lacunaires. Les études existantes tendent vers un mécanisme purement électronique par le phénomène d'avalanche par analogie avec les semi-conducteurs. Vu que la conclusion principale de cette explication est la dépendance de E_{seuil} uniquement du gap de Mott ($E_{th} \propto E_G^{2.5}$), nous avons profité de nos capacités d'étude sous pression pour moduler le gap et nous avons donc combiné les axes amont et aval de la thèse pour faire du switching résistif sous pression. Nous avons montré qu'il est possible d'observer la transition volatile sous pression et de suivre les caractéristiques des transitions, V_{seuil} et $t_{\text{délai}}$. Malgré la diminution linéaire du gap de Mott dans GaV_4S_8 sous pression, la tension V_{seuil} ne

semble pas dépendre du gap comme prévu. En fait l'évolution relative de V_{seuil} est clairement inférieure à celle du gap. En plus, une dépendance de V_{seuil} de la température selon la théorie de Fröhlich ($E_{th} \propto \exp(\frac{\Delta E}{4kT})$) n'a pas été observée. Vu que cette théorie est basée sur l'existence des défauts dans le matériau, la qualité des cristaux peut alors aussi jouer un rôle.

Nous avons cependant remarqué une forte dépendance de $t_{\text{délai}}$ de la température et de la pression, donc du gap de Mott. Plus la température diminue, plus c'est difficile d'induire une transition volatile, ce qui est logique, puisque la résistance de l'échantillon augmente et le nombre d'électrons qui vont participer au phénomène d'avalanche diminue. Cette observation est en accord avec l'hypothèse d'un phénomène d'avalanche. Cependant, l'effet de la pression sur $t_{\text{délai}}$ semble être plus fort que celui de la température puisque même à une résistance constante de l'échantillon, $t_{\text{délai}}$ diminue avec la pression. En plus, nous avons induit la transition volatile pour la première fois en-dessous de la transition structurale donc dans la phase rhomboédrique. Nous avons vu que la transition structurale a un effet non négligeable sur $t_{\text{délai}}$ qui diminue fortement. En d'autres mots, la transition volatile est facilitée lorsqu'on franchit la transition structurale. Puisque cette dernière est accompagnée d'une chute de résistance de plusieurs ordres de grandeur, d'un gap plus petit et surtout d'un changement des distances intra-cluster, on pourrait en effet penser que la transition volatile et non-volatile peut être un effet de compression locale de la structure, mais aussi accompagnée par une distorsion semblable à la transition structurale, et aussi que $t_{\text{délai}}$ est directement liée au gap de Mott. Cette observation incite à faire des études supplémentaires sur ce composé sous pression et faire une modélisation de l'effet du changement du gap E_G sur $t_{\text{délai}}$.

Le composé GaV_4S_8 est particulièrement riche, autant par ses propriétés fondamentales que pour son potentiel pour les applications. Les résultats que nous avons obtenus montrent l'intérêt d'associer la pression avec différentes techniques de mesure pour étudier des matériaux candidats aux applications. Le diagramme de phase sous pression est maintenant établi et la transition isolant métal massif caractérisé. La pression a aussi un effet sur les paramètres de la transition isolant métal obtenu par un champ électrique, le switching, et cela apporte quelques informations concernant le mécanisme en jeu. Le diagramme de phase comprend clairement 3 zones de pression avec des propriétés un peu différentes (structure, gap et résistance). Une étude de switching résistif sur une gamme de pression plus large pour suivre le comportement dans les différentes zones et s'approcher plus de la transition isolant-métal, serait certainement très intéressante. Cela reste un beau défi expérimental.

Bibliographie

- [1] MM ABD-ELMEGUID et al. « Transition from Mott Insulator to Superconductor in GaNb_4Se_8 and GaTa_4Se_8 under High Pressure ». In : *Physical review letters* 93.12 (2004), p. 126403.
- [2] Patricia Lebre ALIREZA et Stephen R JULIAN. « Susceptibility measurements at high pressures using a microcoil system in an anvil cell ». In : *Review of scientific instruments* 74.11 (2003), p. 4728-4731.
- [3] Danylo BABICH. « Electron-lattice coupling at the Mott transition driven by electric and/or light pulse (not published yet) ».
- [4] Danylo BABICH et al. « Hot carriers generation and resistive switching induced by electric and light pulses in the Mott insulator GaTa_4Se_8 (Conference Presentation) ». In : *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XXVIII*. T. 11274. International Society for Optics et Photonics. 2020, 112740B.
- [5] Livio BALDI, Roberto BEZ et Gurtej SANDHU. « Emerging memories ». In : *Solid-State Electronics* 102 (2014), p. 2-11.
- [6] KO BERRY, RR SMARDZEWSKI et RE MCCARLEY. « Vaporization reactions of vanadium iodides and evidence for gaseous vanadium (IV) iodide ». In : *Inorganic Chemistry* 8.9 (1969), p. 1994-1997.
- [7] Daniel BICHLER et Dirk JOHRENDT. « Tuning of Metal- Metal Bonding and Magnetism via the Electron Count in $\text{Ga}_x\text{V}_{4-y}\text{Cr}_y\text{S}_8$ ». In : *Chemistry of materials* 19.17 (2007), p. 4316-4321.
- [8] Michael BINNEWIES et al. *Chemische Transportreaktionen*. Walter de Gruyter, 2011.
- [9] Alexei N BOGDANOV et DA YABLONSKII. « Thermodynamically stable “vortices” in magnetically ordered crystals. The mixed state of magnets ». In : *Zh. Eksp. Teor. Fiz* 95.1 (1989), p. 178.
- [10] Sándor BORDÁCS et al. « Equilibrium skyrmion lattice ground state in a polar easy-plane magnet ». In : *Scientific reports* 7.1 (2017), p. 1-11.
- [11] A CAMJAYI et al. « First-order insulator-to-metal Mott transition in the paramagnetic 3D system GaTa_4Se_8 ». In : *Physical review letters* 113.8 (2014), p. 086404.
- [12] Laurent CARIO et al. « Electric-Field-Induced Resistive Switching in a Family of Mott Insulators : Towards a New Class of RRAM Memories ». In : *Advanced Materials* 22.45 (2010), p. 5193-5197.
- [13] Benoit CORRAZE et al. « Electric field induced avalanche breakdown and non-volatile resistive switching in the Mott insulators AM_4Q_8 ». In : *The European Physical Journal Special Topics* 222.5 (2013), p. 1046-1056.
- [14] Rebecca L DALLY et al. « Magnetic phase transitions and spin density distribution in the molecular multiferroic system GaV_4S_8 ». In : *Physical Review B* 102.1 (2020), p. 014410.
- [15] A DEMUER et al. « Calorimetric study of CeRu_2Ge_2 under continuously swept hydrostatic pressure up to 8 GPa ». In : *Journal of low temperature physics* 120.3-4 (2000), p. 245-257.
- [16] P DIENER et al. « How a dc electric field drives Mott insulators out of equilibrium ». In : *Physical review letters* 121.1 (2018), p. 016601.

- [17] Eugen DOROLTI et al. « Half-metallic ferromagnetism and large negative magnetoresistance in the new lacunar spinel GaTi₃VS₈ ». In : *Journal of the American Chemical Society* 132.16 (2010), p. 5704-5710.
- [18] Vincent DUBOST et al. « Resistive switching at the nanoscale in the Mott insulator compound GaTa₄Se₈ ». In : *Nano letters* 13.8 (2013), p. 3648-3653.
- [19] PP EDWARDS, TV RAMAKRISHNAN et CNR RAO. « The metal–nonmetal transition : A global perspective ». In : *Advances In Chemistry : A Selection of CNR Rao's Publications (1994–2003)*. World Scientific, 2003, p. 19-30.
- [20] Vincent GUIOT et al. « Avalanche breakdown in GaTa₄Se_{8-x}Te_x narrow-gap Mott insulators ». In : *Nature communications* 4.1 (2013), p. 1-6.
- [21] Stefan HEINZE et al. « Spontaneous atomic-scale magnetic skyrmion lattice in two dimensions ». In : *Nature Physics* 7.9 (2011), p. 713-718.
- [22] Masatoshi IMADA, Atsushi FUJIMORI et Yoshinori TOKURA. « Metal-insulator transitions ». In : *Reviews of modern physics* 70.4 (1998), p. 1039.
- [23] Hajime ISHIKAWA et al. « Nonmagnetic Ground States and a Possible Quadrupolar Phase in 4 d and 5 d Lacunar Spinel Selenides Ga M₄Se₈ (M= Nb, Ta) ». In : *Physical Review Letters* 124.22 (2020), p. 227202.
- [24] Hermann Arthur JAHN et Edward TELLER. « Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states—I—Orbital degeneracy ». In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 161.905 (1937), p. 220-235.
- [25] Etienne JANOD et al. « Resistive switching in Mott insulators and correlated systems ». In : *Advanced Functional Materials* 25.40 (2015), p. 6287-6305.
- [26] Doo Seok JEONG et al. « Emerging memories : resistive switching mechanisms and current status ». In : *Reports on progress in physics* 75.7 (2012), p. 076502.
- [27] Dirk JOHRENDT. « Crystal and electronic structure of the tetrahedral V₄ cluster compounds GeV₄Q₈ (Q= S, Se) ». In : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 624.6 (1998), p. 952-958.
- [28] István KÉZSMÁRKI et al. « Néel-type skyrmion lattice with confined orientation in the polar magnetic semiconductor GaV₄S₈ ». In : *Nature materials* 14.11 (2015), p. 1116-1122.
- [29] Heung-Sik KIM et al. « Spin-orbital entangled molecular j eff states in lacunar spinel compounds ». In : *Nature communications* 5.1 (2014), p. 1-7.
- [30] Takashi KURUMAJI et al. « Néel-type skyrmion lattice in the tetragonal polar magnet VOSe₂O₅ ». In : *Physical review letters* 119.23 (2017), p. 237201.
- [31] Surender LAL, Yogendra SINGH et CS YADAV. « AC conductivity and magneto-dielectric permittivity of GaV₄S₈ below structural transition ». In : *Materials Research Express* 5.5 (2018), p. 056105.
- [32] Michael E LEVINSHTEIN, Juha KOSTAMOVAARA et Sergey VAINSHEIN. *Breakdown phenomena in semiconductors and semiconductor devices*. T. 36. World Scientific, 2005.
- [33] Julia MOKDAD et al. « Structural, magnetic, and insulator-to-metal transitions under pressure in the Ga V₄S₈ Mott insulator : A rich phase diagram up to 14.7 GPa ». In : *Physical Review B* 100.24 (2019), p. 245101.
- [34] NF MOTT et R PEIERLS. « Discussion of the paper by de Boer and Verwey ». In : *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)* 49.4S (1937), p. 72.
- [35] Helen MÜLLER, Winfried KOCKELMANN et Dirk JOHRENDT. « The magnetic structure and electronic ground states of Mott insulators GeV₄S₈ and GaV₄S₈ ». In : *Chemistry of materials* 18.8 (2006), p. 2174-2180.
- [36] H NAKAMURA, H CHUDO et M SHIGA. « Structural transition of the tetrahedral metal cluster : nuclear magnetic resonance study of GaV₄S₈ ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 17.38 (2005), p. 6015.

- [37] SA NIKOLAEV et IV SOLOVYEV. « Skyrmionic order and magnetically induced polarization change in lacunar spinel compounds GaV_4S_8 and GaMo_4S_8 : comparative theoretical study ». In : *arXiv preprint arXiv :2004.11548* (2020).
- [38] Takashi OKA et Hideo AOKI. « Dielectric breakdown in a Mott insulator : Many-body Schwinger-Landau-Zener mechanism studied with a generalized Bethe ansatz ». In : *Physical Review B* 81.3 (2010), p. 033103.
- [39] Takashi OKA et Hideo AOKI. « Ground-state decay rate for the Zener breakdown in band and Mott insulators ». In : *Physical review letters* 95.13 (2005), p. 137601.
- [40] Takashi OKA, Ryotaro ARITA et Hideo AOKI. « Breakdown of a mott insulator : a nonadiabatic tunneling mechanism ». In : *Physical review letters* 91.6 (2003), p. 066406.
- [41] V Ta PHUOC et al. « Optical conductivity measurements of GaTa_4Se_8 under high pressure : Evidence of a bandwidth-controlled insulator-to-metal Mott transition ». In : *Physical review letters* 110.3 (2013), p. 037401.
- [42] Regina POCHA, Dirk JOHRENDT et Rainer PÖTTGEN. « Electronic and structural instabilities in GaV_4S_8 and GaMo_4S_8 ». In : *Chemistry of materials* 12.10 (2000), p. 2882-2887.
- [43] Regina POCHA et al. « Crystal structures, electronic properties, and pressure-induced superconductivity of the tetrahedral cluster compounds GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 , and GaTa_4Se_8 ». In : *Journal of the American Chemical Society* 127.24 (2005), p. 8732-8740.
- [44] Madec QUERRÉ. « Couches minces de V_2O_3 : Cr et réalisation de mémoires résistives de Mott ». Thèse de doct. Université Bretagne Loire, 2016.
- [45] Eugen RUFF et al. « Multiferroicity and skyrmions carrying electric polarization in GaV_4S_8 ». In : *Science advances* 1.10 (2015), e1500916.
- [46] Y SAHOO et AK RASTOGI. « Evidence of hopping conduction in the V_4 -cluster compound GaV_4S_8 ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 5.32 (1993), p. 5953.
- [47] B SALCE et al. « Versatile device for low temperature in situ generation of forces up to 25 kN : Application to hydrostatic pressure experiments ». In : *Review of Scientific Instruments* 71.6 (2000), p. 2461-2466.
- [48] Emily SCHUELLER. « Structural Underpinnings of Magnetic and Electronic Behavior in Transition Metal Oxides and Chalcogenides ». Thèse de doct. UC Santa Barbara, 2020.
- [49] Kiran SINGH et al. « Orbital-ordering-driven multiferroicity and magnetoelectric coupling in GeV_4S_8 ». In : *Physical review letters* 113.13 (2014), p. 137602.
- [50] Aleš ŠTEFANČIČ et al. « Establishing magneto-structural relationships in the solid solutions of the skyrmion hosting family of materials : $\text{GaV}_{4-x}\text{S}_{8-y}\text{Se}_y$ ». In : *arXiv preprint arXiv :2005.00413* (2020).
- [51] Pablo STOLIAR et al. « Universal Electric-Field-Driven Resistive Transition in Narrow-Gap Mott Insulators ». In : *Advanced materials* 25.23 (2013), p. 3222-3226.
- [52] Paul F SULLIVAN et G SEIDEL. « Steady-state, ac-temperature calorimetry ». In : *Physical Review* 173.3 (1968), p. 679.
- [53] J THOMASSON et al. « Transport measurements at low temperatures in a diamond anvil cell with helium as pressure medium ». In : *Review of scientific instruments* 68.3 (1997), p. 1514-1517.
- [54] Julien TRANCHANT et al. « Control of resistive switching in AM_4Q_8 narrow gap Mott insulators : A first step towards neuromorphic applications ». In : *physica status solidi (a)* 212.2 (2015), p. 239-244.
- [55] J TRANCHANT et al. « Electrical characterizations of resistive random access memory devices based on GaV_4S_8 thin layers ». In : *Thin Solid Films* 533 (2013), p. 61-65.
- [56] Cristian VAJU et al. « Electric-Pulse-driven Electronic Phase Separation, Insulator-Metal Transition, and Possible Superconductivity in a Mott Insulator ». In : *Advanced Materials* 20.14 (2008), p. 2760-2765.

-
- [57] Zhe WANG et al. « Polar Dynamics at the Jahn-Teller Transition in Ferroelectric GaV₄S₈ ». In : *Physical review letters* 115.20 (2015), p. 207601.
- [58] Sebastian WIDMANN et al. « On the multiferroic skyrmion-host GaV₄S₈ ». In : *Philosophical Magazine* 97.36 (2017), p. 3428-3445.
- [59] CS YADAV, AK NIGAM et AK RASTOGI. « Thermodynamic properties of ferromagnetic Mott-insulator GaV₄S₈ ». In : *Physica B : Condensed Matter* 403.5-9 (2008), p. 1474-1475.
- [60] Chuck-Hou YEE et Leon BALENTS. « Phase separation in doped Mott insulators ». In : *Physical Review X* 5.2 (2015), p. 021007.

Liste des publications relatives à ce travail de thèse

- **Structural, magnetic, and insulator-to-metal transitions under pressure in the GaV₄S₈ Mott insulator : A rich phase diagram up to 14.7 GPa**
J Mokdad, G Knebel, C Marin, JP Brison, VT Phuoc, R Sopracase, C Colin, D Braithwaite
Phys. Rev. B 100 (24), 245101.

- **Probing insulators under pressure**
J Mokdad, G Knebel, C Marin, JP Brison, I Matei, D Braithwaite
Review of Scientific Instruments 91 (9), 093902.

