

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 509 530

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 13665

(54) Dispositif de commutation à couche semiconductrice de pentoxyde de vanadium et son procédé de préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). H 01 L 29/02, 21/203; H 03 K 19/08.

(22) Date de dépôt..... 10 juillet 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 14-1-1983.

(71) Déposant : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE. — FR.

(72) Invention de : Jacques Bullo et Jacques Livage.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Brevatome,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

L'invention a pour objet un dispositif de commutation à couche semiconductrice de pentoxyde de vanadium et son procédé de préparation.

De façon plus précise, elle concerne un dispositif de commutation à seuil qui peut être utilisé en particulier comme porte dans des circuits électroniques.

Depuis quelques années, de nombreuses recherches ont été entreprises sur les matériaux susceptibles d'être utilisés dans des dispositifs de commutation, c'est-à-dire sur les matériaux susceptibles de commuter vers un état de grande conductivité lorsque la tension qui leur est appliquée atteint un certain seuil.

Parmi les matériaux à base de vanadium présentant cette propriété, on connaît des verres au phosphate de vanadium et des verres au phosphate de vanadium et de cuivre, tels que ceux décrits dans Mat. Res. Bull., vol. 7, pp 1559-1562 (1972) et dans Mat. Res. Bull., Vol. 6, pp. 487-490 (1971).

Bien que ces verres au phosphate de vanadium présentent des propriétés satisfaisantes, par exemple en ce qui concerne leurs tensions de seuil de commutation, ceux-ci ont l'inconvénient d'être difficiles à mettre en oeuvre dans les procédés de réalisation de dispositifs de commutation. En effet, pour la préparation de verres au phosphate de vanadium, il est nécessaire d'utiliser des températures élevées, par exemple de 1100°C et d'opérer en milieu oxydant, ce qui pose certains problèmes pour la réalisation de couches minces et pour leur dépôt sur un support.

La présente invention a précisément pour objet un dispositif de commutation comportant une couche semiconductrice à base de vanadium qui peut être fabriqué plus facilement que les dispositifs de l'art antérieur, car le dépôt de la couche semiconductrice peut être réa-

lisé à la température ambiante.

Le dispositif de commutation selon l'invention comprend deux électrodes et un élément en matériau semiconducteur à base de vanadium et il se caractérise en ce que ledit élément est une couche mince semiconductrice de pentoxyde de vanadium amorphe.

Comme dans le cas des verres au phosphate de vanadium, la couche mince de V_2O_5 présente des propriétés semiconductrices en raison de la présence d'ions réduits V^{4+} .

Avantageusement, la couche mince semiconductrice de V_2O_5 a une concentration relative c en ions réduits V^{4+} au plus égale à 0,04, c'est-à-dire que le rapport des ions V^{4+} sur le total des ions vanadium doit être au plus égal à 0,04.

Par ailleurs, cette couche mince de pentoxyde de vanadium a avantageusement une épaisseur de 0,2 à 1,5 μm .

Le dispositif tel que caractérisé ci-dessus présente la propriété de commuter très rapidement d'un état de grande impédance appelé état "OFF" à un état de faible impédance appelé état "ON", lorsque la tension qui lui est appliquée atteint une certaine valeur qui correspond à un seuil. Cette valeur du seuil dépend en particulier de la température de la couche semiconductrice, de la concentration de la couche en ions V^{4+} , de l'espacement entre les deux électrodes, de la nature des électrodes ainsi que de la structure du dispositif.

Avec des dispositifs de structure coplanaire comprenant un substrat isolant sur lequel est déposée la couche semiconductrice de pentoxyde de vanadium amorphe, qui est elle-même revêtue de deux électrodes espacées l'une de l'autre d'une distance d'environ 100 μm , la tension de seuil varie de 10 à 20 volts et l'intensité du courant peut être au plus de l'ordre de 60 milliampères.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un dispositif de commutation répondant aux caractéristiques précitées.

Ce procédé consiste :

- 5 a) - à préparer un gel thixotropique de pentoxyde de vanadium,
- b) - à déposer sur un substrat en matériau isolant une solution colloïdale de ce gel thixotropique, et
- 10 c) - à évaporer la solution pour obtenir une couche mince semiconductrice de pentoxyde de vanadium amorphe.

Avantageusement, on prépare le gel thixotropique de pentoxyde de vanadium en portant une masse de pentoxyde de vanadium cristallisé à une température d'au
15 moins 790°C et en trempant brutalement dans de l'eau la masse fondue de pentoxyde de vanadium ainsi obtenue.

De préférence, on porte la masse de pentoxyde de vanadium cristallisé à une température inférieure à 1300°C.

20 Le choix de cette température permet de contrôler la teneur en ions V^{4+} de la couche semiconductrice de pentoxyde de vanadium amorphe obtenue et d'agir ainsi sur la valeur du seuil de commutation.

En effet, la concentration relative c en ions
25 réduits V^{4+} de la couche augmente avec la température utilisée pour fondre la masse de pentoxyde de vanadium cristallisé. Aussi, en choisissant une température appropriée, on peut contrôler la teneur en ions V^{4+} de la couche et contrôler également la valeur du seuil de
30 mutation.

On peut aussi préparer le gel thixotropique de pentoxyde de vanadium par polymérisation d'acide polyvanadique, comme cela est décrit dans l'article de J. LEMERLE, L. NEJEM et J. LEFEBVRE ; J. inorg. nucl.
35 Chem., Vol. 42, pp 17-20 (1980).

Dans ce cas, on obtient un gel ayant des teneurs satisfaisantes en V^{4+} et on peut aussi régler la concentration relative c en ions V^{4+} à une valeur appropriée, de préférence inférieure à 0,04, en ajoutant un
5 réducteur tel que l'alcool polyvinylique à la solution d'acide polyvanadique.

Par ailleurs, le procédé de l'invention permet de réaliser le dépôt de la couche mince semiconductrice à température ambiante puisqu'on part d'une solution
10 colloïdale d'un gel thixotropique de pentoxyde de vanadium. Cette solution colloïdale est obtenue en dissolvant le gel dans un solvant approprié constitué par de l'eau auquel on ajoute éventuellement un composé organique, volatil et soluble dans l'eau, dont la présence
15 permet de réaliser plus rapidement l'étape suivante d'évaporation.

A titre de composés susceptibles d'être utilisés, on peut citer l'acétone.

Selon l'invention, on règle à la valeur voulue
20 l'épaisseur de la couche mince déposée sur le substrat isolant en contrôlant la teneur en solvant de la solution colloïdale de gel thixotropique déposée sur le support.

Généralement, pour obtenir des épaisseurs appropriées, le rapport pondéral du gel thixotropique au
25 solvant est de 5/1 à 15/1.

Avantageusement, on réalise le dépôt de la solution colloïdale en faisant défiler rapidement sur un bain de solution colloïdale le substrat isolant, constitué par exemple par un film plastique, afin d'entraîner
30 et de retenir par capillarité une pellicule mince de solution sur la surface du substrat.

Après dépôt, on peut évaporer le solvant par évaporation naturelle à l'air ou par séchage sous vide à
35 une température d'environ 50°C.

Après séchage de la couche, on complète l'ensemble avec deux électrodes minces réalisées par exemple en or. Ces électrodes sont déposées sur la couche semi-conductrice de pentoxyde de vanadium amorphe, de préférence par évaporation sous vide, de façon à déterminer à la surface de cette couche, un espace interélectrodes de dimensions appropriées. Avantageusement, l'évaporation est réalisée sous une pression de $3,7 \cdot 10^{-5}$ Pa ($2 \cdot 10^{-7}$ Torr) dans des conditions telles que le dépôt d'or ait une épaisseur de quelques centaines d'Angströms.

Les électrodes sont ensuite reliées à un circuit extérieur au moyen de contacts soudés sur les électrodes avec une résine époxyde chargée à l'argent que l'on polymérise thermiquement.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit d'un mode de réalisation du dispositif de l'invention donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 représente un dispositif de commutation selon l'invention,

- la figure 2 représente un montage de mesure pour vérifier les propriétés du dispositif de l'invention, et

- la figure 3 illustre la caractéristique courant-tension d'un dispositif de l'invention.

En se référant à la figure 1, on voit que le dispositif comprend un substrat 1 en matériau isolant constitué par exemple par du verre pyrex, de la silice ou un film de polymère, qui est revêtu d'une couche semi-conductrice mince 3 de pentoxyde de vanadium amorphe, dont l'épaisseur est généralement de 0,2 à 1,5 μ m.

Deux électrodes 5 et 7 en or sont déposées sur la couche 3 et elles délimitent à la surface de cette couche une zone active ayant les dimensions suivantes :

- 100 μ m pour l'espace interélectrodes l_1 , et
- 500 à 5000 μ m pour la longueur l_2 des électrodes.

Les électrodes sont reliées au circuit extérieur par des contacts électriques 9 et 11.

5 Un dispositif de ce type peut être préparé de la façon suivante.

Tout d'abord, on prépare un gel de pentoxyde de vanadium en portant une masse de pentoxyde de vanadium cristallisé à une température T de 790 à 1300°C, soit à une température supérieure de 100 à 610°C à la température de fusion (690°C) du pentoxyde de vanadium, et en trempant brutalement la masse fondue de pentoxyde de vanadium ainsi obtenue dans de l'eau, pour former ainsi un gel thixotropique de V_2O_5 que l'on dissout ensuite dans de l'eau contenant éventuellement de l'acétone, par exemple dans un mélange eau-acétone contenant 50 parties en poids d'eau et 50 parties en poids d'acétone avec un rapport pondéral gel/mélange eau-acétone de 1/10. On obtient ainsi une solution colloïdale que l'on dépose ensuite sur le substrat approprié.

Ceci peut être réalisé en entraînant par capillarité une mince pellicule de solution sur le substrat isolant. Après dépôt, on évapore le solvant et on obtient dans ces conditions une couche semiconductrice de V_2O_5 dont l'épaisseur est de 0,8 μ m. On dépose ensuite sur cette couche des électrodes en or par évaporation sous vide en plaçant le substrat revêtu de la couche semiconductrice dans une enceinte d'évaporation sous vide afin de déposer sur certaines zones de la surface de la couche semiconductrice une couche d'or de quelques centaines d'Angströms délimitant une zone active ayant les dimensions suivantes :

- $l_1 = 100 \mu\text{m}$,

- $l_2 = 5 \text{ mm}$.

35 Pendant l'évaporation sous vide, la pression est mainte-

nue à une valeur d'environ $3,7 \cdot 10^{-5}$ Pa. On soude ensuite les contacts électriques 9 et 11 sur la couche d'or au moyen d'une résine époxyde chargée à l'argent que l'on polymérise thermiquement dans une étuve à 120°C pendant 5 20 minutes.

De la même façon, on réalise d'autres dispositifs en faisant varier uniquement la température T à laquelle on fond la masse de pentoxyde de vanadium cristallisé afin d'obtenir des couches semiconductrices de 10 pentoxyde de vanadium amorphe présentant des concentrations différentes en ions réduits V^{4+} .

On vérifie ensuite les propriétés de commutation des dispositifs ainsi obtenus en utilisant l'installation de mesure représentée sur la figure 2. Cette 15 installation comprend deux bornes A et B entre lesquelles on peut établir une différence de potentiel V_{AB} de 0 à 400 volts ; les bornes A et B sont reliées respectivement au dispositif de commutation C de l'invention par l'intermédiaire d'une première résistance R_1 et d'une 20 deuxième résistance R_2 .

On précise que la résistance R_1 a une valeur importante par rapport à la résistance R_C du dispositif de commutation C et qu'elle permet ainsi de limiter le courant passant dans le circuit. L'installation comprend 25 également un dispositif non représenté sur le dessin pour mesurer la tension V_C aux bornes du dispositif de commutation C et un dispositif pour mesurer la tension V_{R2} aux bornes de la résistance R_2 afin de déterminer le courant $i = V_{R2}/R_2$ qui passe dans le circuit, lorsqu'on 30 augmente puis diminue la tension V_{AB} de 0 à 400 volts.

Ces différentes valeurs sont enregistrées, soit au moyen d'un enregistreur XY, soit au moyen d'un oscilloscope. A partir de ces valeurs, on établit la 35 courbe caractéristique courant-tension du dispositif de commutation, qui illustre les variations de la tension

V_C en fonction du courant i qui passe dans le circuit lorsque V_{AB} augmente de 0 à 400 volts puis diminue de 400 à 0 volt.

Sur la figure 3, on a représenté la caractéristique courant-tension d'une couche de pentoxyde de vanadium obtenue selon l'invention. Sur cette figure, on remarque que lorsque la tension V_{AB} croît, on observe d'abord une caractéristique ohmique typique (21), c'est-à-dire une caractéristique telle que $V_C = iR_C$, ce qui correspond à l'état "OFF" du dispositif de commutation. Lorsque V_C atteint la valeur seuil V_S la caractéristique commute très rapidement (23) vers un état de faible impédance que l'on appelle l'état "ON". Dans cet état, le dispositif de commutation se comporte tout à fait différemment puisque lorsque l'on augmente la tension aux bornes A et B, le courant qui passe dans le circuit augmente rapidement tandis que la tension V_C aux bornes du dispositif de commutation reste sensiblement constante (25). Le courant augmente jusqu'à une valeur i maximum qui dépend en particulier de la valeur de la résistance R_1 . Ensuite, lorsque la tension V_{AB} décroît, on observe une caractéristique légèrement différente, mais du même type (27) jusqu'à ce que le courant atteigne une valeur i_H en-dessous de laquelle le dispositif commute rapidement (29) vers l'état "OFF".

L'allure générale de la caractéristique courant-tension des dispositifs de l'invention varie en fonction de certains paramètres tels que la concentration relative \underline{c} en ions V^{4+} de la couche de pentoxyde de vanadium. Il en est de même pour la valeur de la tension de seuil.

Afin d'obtenir une bonne commutation, il est préférable de limiter la concentration \underline{c} à une valeur de 0,04.

Dans le tableau 1, ci-dessous, on a indiqué les valeurs des tensions de seuil V_S qui correspondent à

différentes couches de pentoxyde de vanadium, en fonction de la température T à laquelle on a réalisé la fusion du pentoxyde de vanadium et de la concentration relative en ions V^{4+} obtenue à cette température T .

5

TABLEAU I

$T(^{\circ}C)$	c	V_S (volts)
800	0,013	18-20
1000	0,023	13-16
1100	0,039	10-14

10

Au vu de ce tableau, on constate que la tension de seuil V_S diminue lorsque la concentration en ions V^{4+} augmente.

15

De même, la valeur i_H du courant et la valeur V_H de la tension qui correspond à i_H varient en fonction de la nature de la couche. Pour les différents dispositifs testés la valeur i_H varie de 1,6 à 2,5 milliampères et la tension correspondante V_H de 2 à 5 volts.

20

En revanche, le rapport de la résistance R_C du dispositif de commutation dans l'état "ON" à la valeur de la résistance R'_C du dispositif de commutation dans l'état "OFF" ne varie pas de façon systématique en fonction de la concentration relative en ions V^{4+} ; ce rapport R_C/R'_C a une valeur de 10 à 50.

25

On a vérifié également les propriétés du dispositif de l'invention en fonction de la température à laquelle on soumet la couche de pentoxyde de vanadium, lors du fonctionnement. Dans ce cas, on a constaté que la caractéristique courant-tension évolue en fonction de la température et que la tension seuil diminue quand la température augmente. A partir de $40^{\circ}C$ dans le cas d'un

30

dispositif de commutation dont la couche de V_2O_5 a une

35

concentration c en V^{4+} de 0,013, la tension de seuil V_S diminue rapidement et à des températures supérieures à 70°C , il n'y a plus à proprement parler de commutation, mais un seul état de faible impédance.

5 Dans le tableau 2, ci-dessous, on a reporté les résultats obtenus avec ce dispositif en fonction de la température qui a été repérée au moyen d'une sonde au platine.

10

TABLEAU 2

Températures (en $^\circ\text{C}$)	V_S (en volts)	i_H (en mA)	V_H (en volts)
15 24	18	1,8	4
28	18	1,8	4
37	16	1,8	4
54	12	1,8	3

20 Au vu de ce tableau, on constate que la tension de seuil varie linéairement avec la température.

On a vérifié que cette variation reste linéaire dans l'intervalle de températures allant de -40°C à 50°C et qu'en-dessous de -40°C , la tension seuil ne varie plus avec la température.

25 Enfin, on a vérifié qu'en appliquant au dispositif de l'invention une tension alternative de 50 Hertz, on obtenait pendant l'alternance positive une courbe analogue à celle de la figure 3 et pendant l'alternance négative une courbe symétrique, ce qui montre
30 que le temps de commutation est inférieur à 20 millisecondes.

REVENDEICATIONS

1. Dispositif de commutation comportant deux électrodes et un élément en matériau semiconducteur à base de vanadium, caractérisé en ce que ledit élément
5 est une couche mince semiconductrice de pentoxyde de vanadium amorphe.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche mince semiconductrice de pentoxyde de vanadium amorphe a une concentration relative c en ions réduits V^{4+} au plus égale à 0,04.
10

3. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la couche mince de pentoxyde de vanadium a une épaisseur de 0,2 à 1,5 μm .

4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les deux électrodes sont en or.
15

5. Procédé de préparation d'un dispositif de commutation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste :
20

- a) - à préparer un gel thixotropique de pentoxyde de vanadium,
- b) - à déposer sur un substrat en matériau isolant une solution colloïdale dudit gel thixotropique, et
25
- c) - à évaporer la solution pour obtenir une couche mince semiconductrice de pentoxyde de vanadium amorphe.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on prépare le gel thixotropique en portant une masse de pentoxyde de vanadium cristallisé à
30 une température d'au moins 790°C et en trempant brutalement dans de l'eau la masse fondue ainsi obtenue.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite température est de 790 à 1300°C.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on prépare le gel thixotropique de pentoxyde de vanadium par polymérisation d'acide polyvanadique.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que la solution colloïdale est obtenue par dissolution dudit gel thixotropique dans de l'eau.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que la solution colloïdale est obtenue par dissolution dudit gel thixotropique dans un mélange d'eau et d'acétone.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que l'on dépose ensuite sur ladite couche de pentoxyde de vanadium amorphe deux électrodes en or.

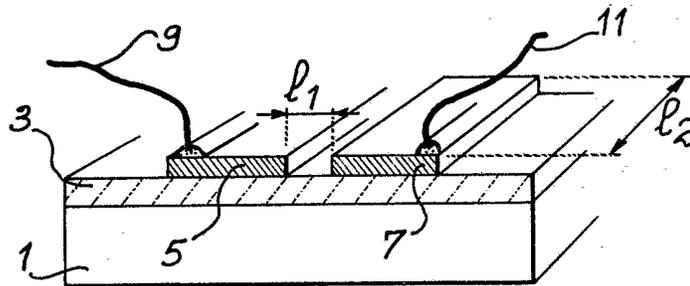


FIG. 1

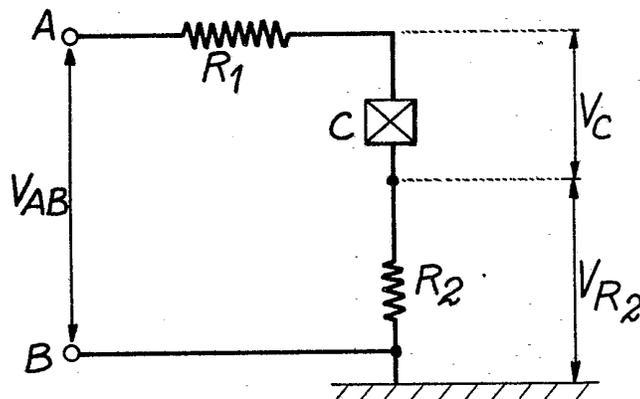


FIG. 2

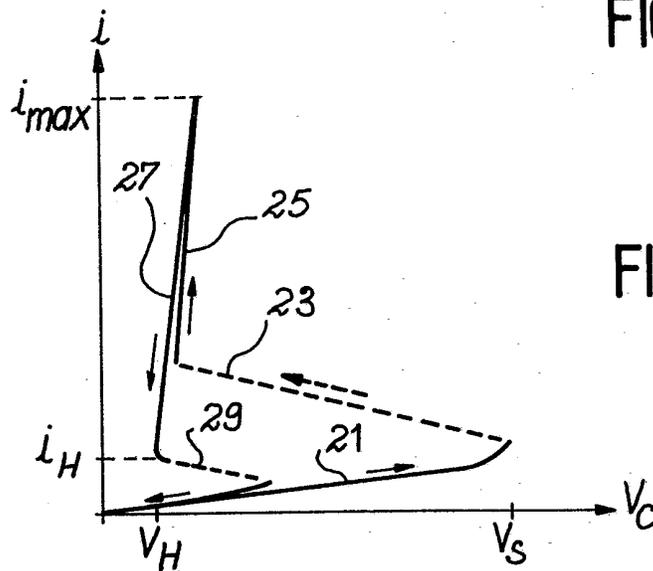


FIG. 3