



HAL
open science

Contribution à l'étude du transport et du stockage de charges dans des structures contenant des nanocristaux de germanium

Karim Gacem

► **To cite this version:**

Karim Gacem. Contribution à l'étude du transport et du stockage de charges dans des structures contenant des nanocristaux de germanium. Physique [physics]. Université de Reims - Champagne Ardenne, 2008. Français. NNT : . tel-00354362

HAL Id: tel-00354362

<https://theses.hal.science/tel-00354362>

Submitted on 19 Jan 2009

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 de Doctorat

Pour obtenir
Le grade de docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Spécialité : **Physique**

Contribution à l'étude du transport et du stockage de charges dans des structures contenant des nanocristaux de germanium

Par

Karim GACEM

Soutenue le 11 décembre 2008

Jury :

- | | |
|--------------|--|
| I. Berbezier | Directrice de recherche, CNRS-Marseille |
| D. Bensahel | Directeur de Recherche, STMicroelectronics-Crolles |
| G. Bremond | Professeur, INSA de Lyon |
| M. Troyon | Professeur, Université de Reims |
| A. El Hdiy | Maître de Conférences-HDR, Université de Reims |

A mes parents,

A ma femme,

A mes frères et sœurs

A mes grands-parents

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire sont le fruit de mes trois années passées au Laboratoire de Microscopies et d'Etudes de Nanostructures (L.M.E.N).

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à Abdelillah EL HDIY, qui a su être un directeur de thèse en or. Je le remercie vivement pour son écoute attentive, ses conseils, sa confiance et son soutien pour mes initiatives. Il a montré une très forte disponibilité et a tout mis en œuvre pour la réussite de ce travail. Non seulement j'ai eu le plaisir de travailler avec lui mais aussi j'ai trouvé en lui bien plus qu'un directeur de thèse, un ami.

Je voudrais aussi remercier Michel Troyon de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir co-dirigé ce travail. Je le remercie également pour sa disponibilité durant toute la période de la thèse.

J'adresse ma vive reconnaissance à Daniel Bensahel, Directeur de Recherche à STMicroelectronics et à Georges Bremond, Professeur à l'INSA de Lyon pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en me faisant l'honneur d'être rapporteurs. Je les remercie également d'avoir pris le temps de lire d'un œil critique ce manuscrit en un temps très réduit.

Je remercie tout particulièrement Isabelle Berbezier, Directrice de recherche au CNRS, premièrement, pour avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse en tant que présidente et pour tout l'intérêt qu'elle a montré à ce travail. Deuxièmement, je la remercie de m'avoir aimablement accueilli au sein de son équipe de recherche pendant six semaines et de m'avoir fourni les échantillons sur lesquels sont menées les études rapportées dans ce manuscrit. Je n'oublierais pas d'exprimer ma gratitude aux membres de son équipe (Nanostructures Semi-conductrices Épitaxiées) pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et pour leur investissement dans la réalisation de mes échantillons. Je remercie particulièrement: Antoine, Guillaume, Franck et Pierre-David.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres du LMEN qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail: Michaël Molinari, Alain Perchet, Fazilay ABBES, Jean-Louis Nicolas, Nicolas Dumelié, Sylvain Potiron, Laurence Wortham et Monique Michel.

J'ai également une pensée aux autres doctorants du laboratoire notamment Souheil et Quang-Tri avec qui j'ai partagé mon bureau, je leur souhaite une bonne réussite.

Les mots ne suffiront pas pour remercier mes parents sans qui je ne serais arrivé jusque là et mes sœurs qui n'ont jamais cessé de me soutenir, je leur dis simplement "Tanmirt".

Enfin je remercie ma femme, ma source de bonheur et d'énergie, pour son soutien affectif continu et sa patience notamment durant les derniers mois de la thèse.

Merci aussi à ceux que j'ai maladroitement oubliéTanmirt.

Résumé

Le travail rapporté dans ce mémoire concerne la caractérisation électrique de nanocristaux de germanium (nc-Ge) élaborés par démouillage sur une couche de dioxyde de silicium thermique déposée sur un substrat de silicium dopé (n ou p). L'étude a été réalisée sous deux formes :

En premier lieu, des mesures courant – tension ($I-V$) et capacité (haute fréquence ; 1 MHz) – tension ($C-V$) ont été effectuées pour caractériser des nanocristaux recouverts par du silicium amorphe. Les résultats ont montré l'apparition du blocage de Coulomb à température ambiante dans des nc-Ge ayant le plus petit (~ 3.5 nm) diamètre. Les mesures $I-V$ et $C-V$ ont révélé le phénomène de piégeage dans les nanocristaux. Ce dernier est conditionné par leur taille et densité moyennes, dont les effets ont été séparés grâce aux mesures en température. En conséquence, la variation en température du nombre moyen d'électrons piégés par nanocristal a permis d'accéder à une énergie d'activation thermique qui s'est révélée être dépendante de la taille moyenne (ou du gap) du nanocristal.

En deuxième lieu, des caractérisations par microscopie à force atomique en mode conducteur ont été effectuées sur des échantillons contenant des nc-Ge non recouverts. Là aussi, le transport et le piégeage ont été abordés en mettant en évidence l'effet de la taille et la densité moyennes des nc-Ge. Des mesures EBIC (courant induit par faisceau d'électrons) en champ proche (NF-) ont aussi été menées pour cartographier l'activité électrique en surface des échantillons. Elles ont été suivies par des mesures de la longueur effective de diffusion des porteurs minoritaires en excès. Les résultats ont montré que ce paramètre est réduit par la présence de nc-Ge et par l'augmentation de leur densité.

Mots-clés: Transport de porteurs, Stockage de charges, Blocage de Coulomb, C-AFM, EBIC en champ proche, structure MOS, Mémoires, Nanocristaux, Germanium, Longueur de diffusion, Démouillage.

Abstract

The work reported in this thesis is devoted to electrical characterization of germanium nanocrystals (Ge-ncs) elaborated by dewetting on a silicon dioxide layer which is thermally grown on a doped silicon substrate. The study is divided in two parts:

First, current - voltage (I - V) and capacitance (high frequency; 1 MHz) - voltage (C - V) measurements were performed to characterize nanocrystals capped with amorphous silicon. Hence, Coulomb blockade effect at room temperature has been evidenced for nanocrystals with the smallest (~ 3.5 nm) mean diameter. Both I - V and C - V measurements revealed the charge trapping phenomenon in the nanocrystals. The latter is affected by Ge-ncs average size and density and the effects of these two parameters have been separated thanks to measurements at different temperatures. Accordingly, the temperature depended number of electrons stored in each nanocrystal allowed the determination of a thermal activation energy which was shown to be dependent on the average size (or gap) of nanocrystal.

Secondly, characterization with conductive atomic force microscopy was performed on samples containing uncapped nanocrystals. The effects of Ge-ncs size and density on charge trapping and transport have been studied. NF-EBIC (Near Field - Electron Beam Induced Current) measurements showed the electrical activity of sample surface with uncapped Ge-ncs. Finally, minority carrier diffusion lengths measurements have been made. The results showed that this key parameter is reduced by the presence of Ge-ncs and the enhancement of their density.

Keywords: Electron transport, Charge storage, Coulomb blockade, C-AFM, NF-EBIC, MOS structure, Memories, Nanocrystals, Germanium, Diffusion length, Dewetting.

Table des matières

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES	13
INTRODUCTION GÉNÉRALE	17
<hr/>	
CHAPITRE I: LES NANOCRISTAUX DE GERMANIUM	21
<hr/>	
Introduction	22
1. Propriétés du germanium Massif	23
1.1. Structure cristallographique.....	23
1.2. Structure de bandes.....	23
2. Effet du confinement quantique	25
2.1. Le confinement dans le cas des nanocristaux de Ge.....	27
2.2. Régimes de confinement	29
3. Techniques d'élaboration des nanocristaux sur SiO₂	30
3.1. Implantation ionique.....	30
3.2. Dépôt par voie chimique.....	31
3.3. Formation de nanocristaux de Ge par Oxydoréduction.....	32
3.4. Formation de nc-Ge dans une chambre d'épitaxie.....	33
3.4.1. Notions d'épitaxie par jets moléculaires.....	33
3.4.2. Réalisation de nanocristaux sur SiO ₂	34
4. Les échantillons étudiés	35
4.1. Croissance.....	35
4.2. Caractérisation structurale.....	37
4.2.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	37
4.2.2. Caractérisation par microscopie électronique en transmission (TEM).....	37
4.2.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM).....	38
4.2.4. Caractéristiques des échantillons étudiés.....	39
5. Applications potentielles des nanocristaux	41
5.1 Mémoires à nanocristaux.....	41
5.1.1. Rappel sur les mémoires conventionnelles.....	41
5.1.2. Mémoires à nanocristaux.....	42
5.2 Transistor à un électron (SET).....	44
5.3 MOS-LEDs.....	46
5.4 Cellules solaires photovoltaïques	47
5.4.1. Cellules à génération de multi-excitons.....	47
5.4.2. Cellules à puits multiples.....	48
5.4.3. Cellules à porteurs chauds.....	49
Conclusion	50
Bibliographie	51

**CHAPITRE II : ÉTUDE DE STRUCTURES CONTENANT DES NANOCRISTAUX
DE GE PAR DES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS
ÉLECTRIQUES I-V ET C-V..... 55**

Introduction.....	56
1. Physique de la structure MOS	57
1.1. La structure MOS idéale.....	57
1.1.1. Structure MOS idéale non polarisée.....	57
1.1.2. Structure MOS idéale polarisée.....	59
1.1.2.1. Régime d'accumulation.....	59
1.1.2.2. Régime de désertion.....	59
1.1.2.3. Régime d'inversion	61
1.2. Capacité de la structure MOS.....	61
1.2.1. Cas d'une structure idéale.....	61
1.2.2. Cas d'une structure réelle	62
1.2.3. Cas d'une structure contenant des nanocristaux.....	63
2. Mécanismes de transport dans une structure MOS.....	64
2.1. Conduction par injection Fowler-Nordheim.....	65
2.2. Conduction par effet tunnel direct.....	67
2.3. Conduction tunnel assistée par des pièges.....	69
2.4. Cas d'une structure contenant des nanocristaux.....	70
2.4.1. Effet tunnel résonant	70
2.4.2. Blocage de Coulomb.....	72
2.4.2.1. Principe du Blocage de Coulomb.....	72
2.4.2.2. Effet de la taille des BQs et de la température.....	74
2.4.2.3. Effet de la dispersion des tailles des BQs.....	76
3. Échantillons et techniques de mesures.....	77
3.1. Les échantillons étudiés.....	77
3.2. Le système de mesures.....	79
3.3. Mesures effectuées.....	80
4. Résultats et discussion.....	80
4.1. Mesures courant – tension.....	81
4.1.1. Caractéristique I-V typique.....	81
4.1.2. Effet de la température.....	82
4.1.3. Effet de chargement.....	84

4.1.4. Blocage de Coulomb.....	86
4.1.4.1. Effet de la température sur les sauts de courant.....	88
4.1.4.2. Nombre d'électrons déduit de l'escalier de Coulomb.....	89
4.1.4.3. Effet de la taille des nanocristaux	90
4.2. Mesures capacité – tension	93
4.2.1. Caractéristique C–V typique.....	93
4.2.2. Effet de la température, de la densité et de la taille moyennes	96
4.2.2.1. Effet globale de la température.....	96
4.2.2.2. Effet de la taille et de la densité.....	95
4.2.2.3. Charge par nanocristal et processus d'activation thermique.....	98
Conclusion.....	102
Bibliographie.....	103

**CHAPITRE III : CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE LOCALE DE
NANOCRISTAUX DE GERMANIUM PAR C–AFM ET EFM 107**

Introduction.....	108
1. Description du système AFM-MEB.....	108
2. Description des échantillons.....	113
3. Caractérisation par C-AFM.....	114
3.1. Introduction	114
3.2. Transport dans les nanocristaux de Ge.....	114
3.2.1. Effet de l'irradiation électronique de l'échantillon sur le transport	115
3.2.2. Caractéristique I-V locale.....	117
3.2.3. Effet de la taille des nc-Ge sur les caractéristiques I-V	121
3.3. Détection de charges	123
3.4. Transport et chargement au niveau d'un nanocristal unique.....	124
4. Caractérisation par EFM.....	127
4.1. Principe de l'EFM.....	127
4.2. Injection de charges.....	128
4.3. Détection de charges injectées par EFM.....	128
4.3.1. Échantillon sans nanocristaux.....	129
4.3.2. Localisation de charges injectées dans un échantillon contenant des nanocristaux en surface.....	130
4.3.3. Effet de la taille des nanocristaux sur la rétention de charges.....	131
Conclusion.....	132
Bibliographie.....	134

**CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION PAR EBIC EN CHAMP PROCHE DE
STRUCTURES CONTENANT DES NANOCRISTAUX DE
GERMANIUM..... 137**

Introduction.....	138
1. Principe de l'EBIC classique.....	139
1.1. Jonction parallèle au faisceau	140
1.2. Jonction perpendiculaire au faisceau.....	141
2. Génération et recombinaison de porteurs.....	142
2.1. Création de paires électron-trou.....	142
2.2. Taux d'injection	143
2.3. Recombinaison.....	144
2.4. Équations de diffusion.....	144
3. Mesures de la longueur de diffusion.....	146
3.1. Introduction.....	146
3.2. Principe de la mesure.....	146
3.2.1. Cas d'une jonction parallèle au faisceau	146
3.2.2. Cas d'une jonction perpendiculaire au faisceau.....	148
4. EBIC en champ proche.....	149
4.1. Principe	149
4.2. Procédures expérimentales.....	151
4.2.1. Mode imagerie.....	151
4.2.2. Mesure de la longueur de diffusion.....	151
5. Résultats.....	153
5.1. Imagerie du courant induit.....	154
5.2. Processus de détection du courant EBIC.....	159
5.3. Estimation de la résolution.....	162
5.4. Mesures de longueurs de diffusion.....	164
5.4.1. Résultat typique.....	165
5.4.2. Extraction de la longueur effective de diffusion L_{eff}	166
5.4.3. Variation de L_{eff} avec l'énergie d'accélération	168
5.4.4. Comparaison avec un échantillon sans nanocristaux.....	169
5.4.5. Variation de L_{eff} en fonction de la taille et la densité moyennes des nanocristaux.....	172
Conclusion.....	175
Bibliographie.....	177
 CONCLUSION GÉNÉRALE.....	 179
ANNEXE A.....	183
ANNEXE B.....	187
ANNEXE C.....	193

Abréviations et symboles

D (cm^{-3})	Densité des nanocristaux
d (nm)	Diamètre moyen des nanocristaux
e ou q (C)	Charge de l'électron
E (MV/cm)	Champ électrique
E (eV)	Energie
\mathbf{J} (A/cm)	Vecteur densité de courant
L_{eff} (μm)	Longueur effective de diffusion
L_0 (μm)	Longueur réelle de diffusion
x (μm)	Distance entre pointe et sonde du faisceau
t (nm)	Epaisseur de la couche amorphe de Ge
e - t	Paire électron-trou
Δn (Δp)	densité excédentaire d'électrons (de trous)
E_f (eV)	Niveau de Fermi (s: substrat, g: grille)
E_g (eV)	Bande interdit (gap) d'un semiconducteur
E_0 (keV)	Energie primaire d'un faisceau d'électrons
E_i (eV)	Energie d'ionisation
AFM	Microscopie à force atomique
BC	Bande de conduction
BQ	Boite quantique
BV	Bande de valence
C-AFM	Microscopie à force atomique en mode conducteur
Cr/Co	Chrome / Cobalt

C-V	Capacité-tension
CVD	Déposition par voie chimique (Chemical Vapor Deposition)
EBIC	Courant induit par faisceau d'électrons
EFM	Microscope / Microscopie à forces électrostatiques
EJM (MBE)	Epitaxie par jets moléculaires
F-N	Fowler-Nordheim
Ge	Germanium
HR-TEM	Microscopie électronique en transmission- à haute résolution
I-V	courant – tension
kT	Energie thermique
LED	Diodes électroluminescentes
LMEN	Laboratoire de microscopies et d'étude de nanostructures
LPCVD	(Low-Pressure Chemical Vapor Deposition)
MEB	Microscope électronique à balayage
MOS	Métal – oxyde - Silicium
MOSFET	Transistor MOS à effet de champ
MOS-LED	Diode électroluminescente à base de structure Métal-Oxyde-Silicium
nc	Nanocristal
nc-Ge	Nanocristal de germanium
NF-EBIC	Courant induit par faisceau d'électrons - en champ proche
RHEED	Diffraction des électrons de haute énergie en géométrie de réflexion
SET	Transistor à un électron
SK	Mode de croissance Stranski-Krastanov
V _{ox}	Tension aux bornes de l'oxyde
ZCE	Zone de charge d'espace

α	Constante, fonction de la vitesse de recombinaison en surface
Φ_b (eV)	Hauteur de barrière à l'interface injectante
ΔE_c	Discontinuité de la bande de conduction
ΔE_v	Discontinuité de la bande de valence

Introduction générale

L'avènement de la technologie silicium est sans doute l'une des avancées les plus importantes à la fois dans les domaines de la microélectronique et de l'optoélectronique. Toutefois la survie de celle-ci est conditionnée par le dépassement de certaines limitations technologiques. En effet, en microélectronique la miniaturisation des composants silicium décrites depuis 1965 par la loi de Moore atteindra ses limites à l'horizon 2015 [Moore'65]. Par ailleurs, en optoélectronique, l'amélioration des performances (rendement des diodes électroluminescentes et des cellules photovoltaïques, par exemple) des composants est d'une extrême importance.

Afin de remédier à ces limitations, l'une des solutions les plus prometteuses est l'utilisation de nanocristaux élaborés à partir de matériaux compatibles avec les infrastructures de la technologie silicium déjà disponibles. Une attention particulière est alors portée aux nanocristaux de silicium et de multiples études les concernant ont été rapportées [Tiwari'95, Walters'05, Conibeer'06]. Cependant, grâce aux larges variations de leur gap et leur aptitude à fournir un meilleur confinement, l'intérêt que suscitent les nanocristaux de germanium (nc-Ge) vient concurrencer celui des nanocristaux de silicium [Kanemitsu'92, Choi'99, Skorupa'03, Park'07, Chatterjee'08]. Ainsi, un effort particulier est porté à leur élaboration par des techniques diverses.

Bien que de multiples travaux aient été consacrés à l'étude des propriétés des nanocristaux, un effort considérable doit être encore fourni pour arriver à bien cerner leur comportement et leur effet sur les structures les contenant. En effet, les performances des composants peuvent être fortement influencées par les variations des paramètres structuraux tels que la densité, la taille et l'espacement des nanocristaux qu'ils contiennent. En conséquence la compréhension de ces effets peut être très utile pour optimiser les conditions d'élaboration. Par ailleurs, la compréhension de l'apport des nanocristaux aux structures qui les comportent nécessite des études au niveau local. Ainsi l'intérêt que porte la communauté scientifique aux études en champ proche est de plus en plus grandissant [Oliver'08].

Toutefois, les études publiées sur ce sujet restent encore peu nombreuses, notamment celles qui concernent des études électriques.

Dans ce contexte le présent travail a pour ambition d'apporter une contribution à la compréhension du comportement électrique des nanocristaux de germanium à la fois global au niveau du composant, et local au niveau du nanocristal ou d'un ensemble de nanocristaux. Dans cette optique ce manuscrit est organisé en quatre chapitres:

Le premier est axé sur des rappels théoriques et expérimentaux sur les nanocristaux en général et ceux de germanium en particulier. Nous commençons par présenter les propriétés des nc-Ge liées notamment à leur taille, puis nous rappelons quelques techniques d'élaboration. Par la suite, une présentation sur les conditions d'élaboration des échantillons étudiés et les caractérisations structurales [Karmous'06, Szkutnik'08] est donnée. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation de quelques applications prometteuses.

Dans le deuxième chapitre, l'intérêt est porté sur l'étude des propriétés globales de transport et de piégeage de porteurs dans des structures proches d'une structure Métal-Oxyde-Silicium (MOS) et contenant des nc-Ge. Les structures étudiées sont constituées d'un substrat de silicium dopé (n), une couche d'oxyde de silicium thermique dont la surface contient des nanocristaux de Ge recouverts d'une couche de silicium amorphe. Après quelques rappels sur les propriétés de transport et de stockage de charges, les échantillons étudiés sont présentés. Ensuite, nous discutons les résultats obtenus lors des caractérisations par des techniques courant - tension ($I-V$) et capacité-tension ($C-V$) à haute fréquence (1 MHz). Nous nous concentrons particulièrement sur l'effet de la taille et de la densité, moyennes des nc-Ge sur le transport et le piégeage de charges dans les structures. L'effet de la température sera aussi abordé.

Le chapitre III est consacré aux études au niveau local du transport et du piégeage de charges dans des nc-Ge non recouverts, par le biais de la microscopie à force atomique en mode conducteur (C-AFM) et de la microscopie à force électrostatique (EFM). Une brève description est donnée sur un système hybride élaboré au sein du LMEN (Laboratoire de Microscopies et d'étude de Nanostructures) et combinant un microscope électronique à balayage (MEB) à un microscope à force atomique (AFM) [Troyon'97]. Ce système a servi aux caractérisations en C-AFM.

Nous présentons des résultats concernant les propriétés du transport des nc-Ge et montrons aussi avec la même technique des résultats sur le piégeage de charges dans les nc-Ge. Ce

chapitre se termine par une présentation de résultats obtenus en mode EFM sur le stockage de charges dans les nc-Ge confirmant les résultats obtenus en C-AFM.

Le dernier chapitre est aussi consacré à l'étude du transport dans les nc-Ge au niveau local par la technique de courant induit par faisceau d'électrons collecté en champ proche (NF-EBIC) grâce à l'utilisation du système AFM-MEB. Nous commencerons donc par rappeler le principe de la technique, avant de discuter les résultats. Ces derniers sont divisés en deux parties. Nous discutons d'abord des résultats de cartographie de l'activité électrique de la surface des échantillons liée principalement à la présence des nc-Ge, puis, nous nous intéressons aux mesures de la longueur effective de diffusion sur les échantillons, où nous soulignons l'effet des nc-Ge sur ce paramètre.

Bibliographie

- [Chatterjee'08] S. Chatterjee, *Solar Energy* 82 (2008) 9599
- [Choi'99] W. K. Choi, S. Kanakaraju, Z. X. Shen, and W. S. Li, *Appl. Surf. Sci.* 144-145, 697 (1999).
- [Conibeer'06] G. Conibeer, Martin Green, Richard Corkish, Young Cho, Eun-Chel Cho, Chu-Wei Jiang, Thipwan Fangsuwannarak, Edwin Pink, Yidan Huang, Tom Puzzer, Thorsten Trupke, Bryce Richards, Avi Shalav, Kuo-lung Lin, *Thin Solid Films* 511–512 (2006) 654–662
- [Ding'07] L. Ding, T. P. Chen, M. Yang, J. I. Wong, Y. Liu, and S. F. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 90, 103102 (2007).
- [Kanemitsu'92] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, and Y. Maeda, *Appl. Phys. Lett.* 61, 2187 (1992).
- [Karmous'06] A. Karmous, I. Berbezier, and A. Ronda, *PHYSICAL REVIEW B* 73, 075323 2006.
- [Moore'65] G. E. Moore, *Electronics*, 38, 114 (1965)
- [Park'07] B. Park, S. Choi, H-R. Lee, K. Cho, S. Kim, *Solid State Communications* 143(2007)550–552
- [Oliver '08] Oliver, R.A. *Reports on Progress in Physics* 71 (7), art. no. 076501 (2008)
- [Skorupa'03] W. Skorupa, L. Rebohl and T. Gebel, *Appl. Phys. A* 76, 1049 (2003)
- [Szkutnik'08] P. D. Szkutnik, A. Karmous, F. Bassani, A. Ronda, I. Berbezier, K. Gacem, A. El Hdiy and M. Troyon, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 41, 103 (2008)
- [Tiwari'95] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, H. Hanafi, W. Chan, and D. Buchanan, *IEDM Tech. Dig.* 95, 521 (1995).
- [Troyon'97] M. Troyon, H. N. Lei, Z. Wang et G. Shang, *Microanalysis Microscopy Microstructure*, 8 (1997) 393.
- [Walters'05] R. J. Walters, George I. Bourianoff, H.A. Atwater, *nature materials*, 4 (2005).

Chapitre I:

Les nanocristaux de Germanium

Introduction

Ce chapitre donne un aperçu général sur les nanocristaux de germanium, leurs propriétés physiques, leur fabrication et leurs applications. Il commence par un rappel des propriétés électroniques du germanium massif comparées à celles du germanium nanocristallin. Les principales différences étant dues à l'effet du confinement quantique causé par la réduction de la taille, les trois régimes du confinement sont évoqués. Par la suite, il expose les différentes techniques d'élaboration de nanocristaux de germanium (nc-Ge) sur une couche ou dans une matrice d'oxyde de silicium (SiO_2). Dans l'avant dernière partie il présente des détails expérimentaux sur les échantillons utilisés dans le présent travail. Ces détails portent sur la croissance des nanocristaux et les caractérisations structurales réalisées par différentes techniques de microscopie. Il s'achève par une présentation succincte des applications potentielles des nc-Ge. Ainsi deux exemples de micro/nanoélectronique sont exposés, ce sont la mémoire flash à nanocristaux et le transistor à un électron. Deux exemples d'optoélectronique sont aussi présentés, ce sont les diodes électroluminescentes et les cellules solaires de troisième génération.

Bien entendu, les applications potentielles ne se limitent pas à ces deux domaines. Citons par exemple, les applications dans le domaine biomédical, où des boîtes quantiques luminescentes peuvent être utilisées comme des bio-marqueurs pour l'imagerie sélective de cellules tumorales.

1. Propriétés du germanium massif

1.1. Structure cristallographique

Le germanium est un semi-conducteur de la colonne IV du tableau périodique des éléments. Il possède un réseau cristallographique cubique de type diamant (le même que le silicium), constitué de deux réseaux cubiques à faces centrées imbriqués. Sa cellule élémentaire contient deux atomes, l'un en position $(0, 0, 0)$ et l'autre en position $(1/4, 1/4, 1/4)$ (*figure 1.1*); chaque atome établit des liaisons avec ses quatre voisins situés sur les sommets d'un tétraèdre entourant l'atome central.

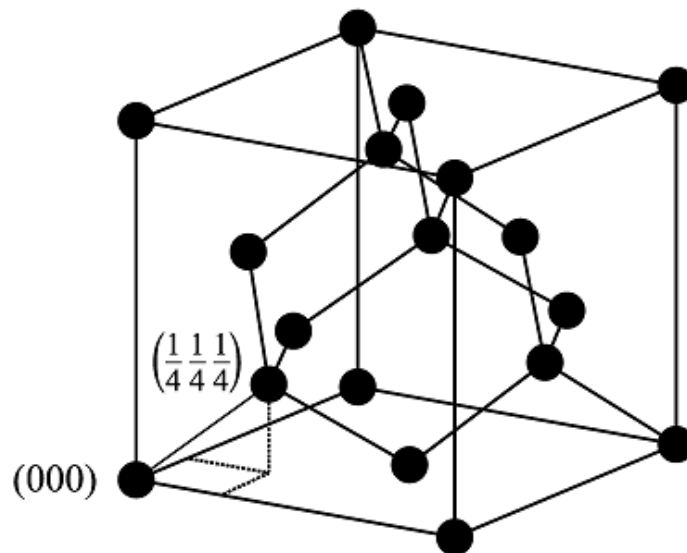


Figure 1.1 : Structure "cubique de type diamant" du Ge avec deux atomes dans la base situés en $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$; chaque atome est lié à ses 4 proches voisins.

1.2. Structure de bandes

Comme les autres éléments de la colonne IV du tableau périodique des éléments (Si et C), le germanium possède une structure de bandes étroitement liée à sa structure atomique et à son réseau cristallographique (cubique type diamant, décrit plus haut). Sa structure atomique est $3d^{10} 4s^2 4p^2$, il possède donc 4 électrons de valence par atome remplissant 8 états, en tenant compte du spin.

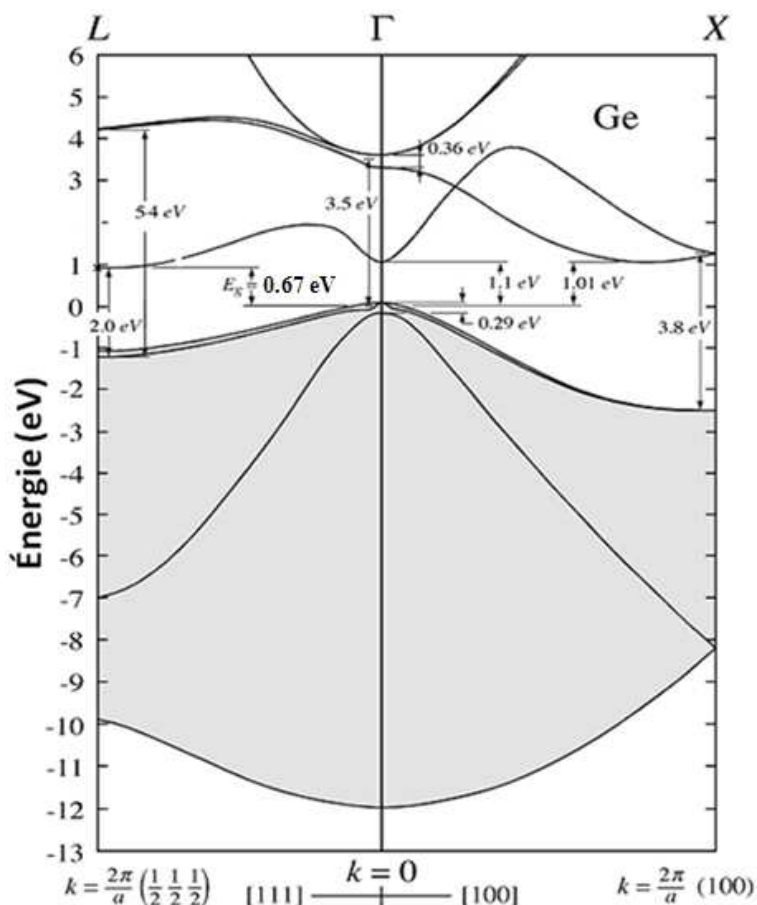


Figure 1.2 : Structure de bandes d'énergie calculée du Ge. Les 4 bandes de valence sont dessinées en gris. Le gap est indirect et la valeur minimale de la bande de conduction est située en L [Mathieu'04].

La structure de bandes calculée [Mathieu'04] du Ge le long des directions [111] (de Γ à L) et [100] (de Γ à X) est donnée en *figure 1.2*. On remarque les 4 bandes de conduction vides et les 4 bandes de valence entièrement remplies à $T = 0$ K. Le gap est indirect avec une énergie de 0.67 eV. L'énergie minimale de la bande de conduction est située au point L en $k = \frac{2\pi}{a} (1/2, 1/2, 1/2)$ et le maximum de la bande de valence au point Γ en $k = (0, 0, 0)$. Dans le cas de la bande de valence, le sommet est situé au centre de la zone de Brillouin au point Γ . Chaque bande de valence est caractérisée par une seule masse effective. Par contre la bande de conduction est caractérisée par deux masses effectives, la masse effective le long de l'axe de l'ellipsoïde (notée m_l) et la masse effective perpendiculaire à l'axe (notée m_t).

Le minimum de la bande de conduction est situé en bord de zone le long de l'axe $[111]$. Les surfaces d'énergie constante pour la bande de conduction sont des demi-ellipsoïdes de révolution orientés selon les 8 directions de symétrie dérivées de $[111]$ (figure 1.3). Ainsi on dit que le Ge est un semi-conducteur à 4 vallées L .

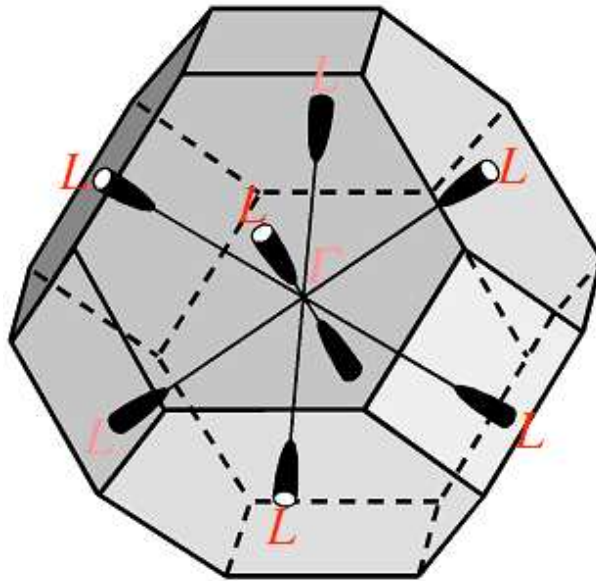


Figure 1.3 : Surface d'énergie constante proche du minimum de la bande de conduction de Ge. Il y a 8 demi-ellipsoïdes de révolution de directions axiales orientées selon $[111]$; directions équivalentes par symétrie.

2. Effet du confinement quantique

Dans le volume d'un semiconducteur massif les porteurs de charge sont, d'après Félix Bloch, décrits par une onde de "Bloch" qui se propage librement dans un potentiel périodique ayant la symétrie de translation des atomes constituant le cristal infini. Lorsqu'une dimension (ou plus) du cristal est réduite à une échelle s'approchant du rayon de Bohr d'un exciton, les propriétés électroniques du semiconducteur sont changées. Le confinement quantique décrit l'effet de la réduction de la taille sur les propriétés électroniques des nanostructures. On parle ainsi de confinement 1D pour un puits quantique (matériau 2D), de confinement 2D pour un nanofil et de confinement 3D pour une boîte quantique.

Dans les nanostructures, le cristal ayant une taille finie, est décrit en première approximation par un puits de potentiel infini. Les ondes des porteurs spatialement confinés sont réfléchies par les barrières de potentiel. Dans ce cas, les vecteurs d'onde d'une particule libre de masse effective m^* se trouvant dans ce puits de potentiel de largeur L , s'écrivent :

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \text{ où } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1)$$

Son niveau d'énergie fondamental augmente d'une valeur ΔE appelée « énergie de confinement » et dont l'expression est :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*} = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2, \text{ où } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.2)$$

La réduction de la taille du cristal entraîne aussi un changement de la densité d'états en fonction du degré de confinement, tel que :

Pour un semiconducteur massif (3D): $\rho(E) \propto \sqrt{E}$

Pour un puits quantique (2D) : $\rho(E) \propto Cte$

Pour un fil quantique (1D) : $\rho(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E}}$

Pour une boîte quantique (0D): $\rho(E) \propto \delta E$

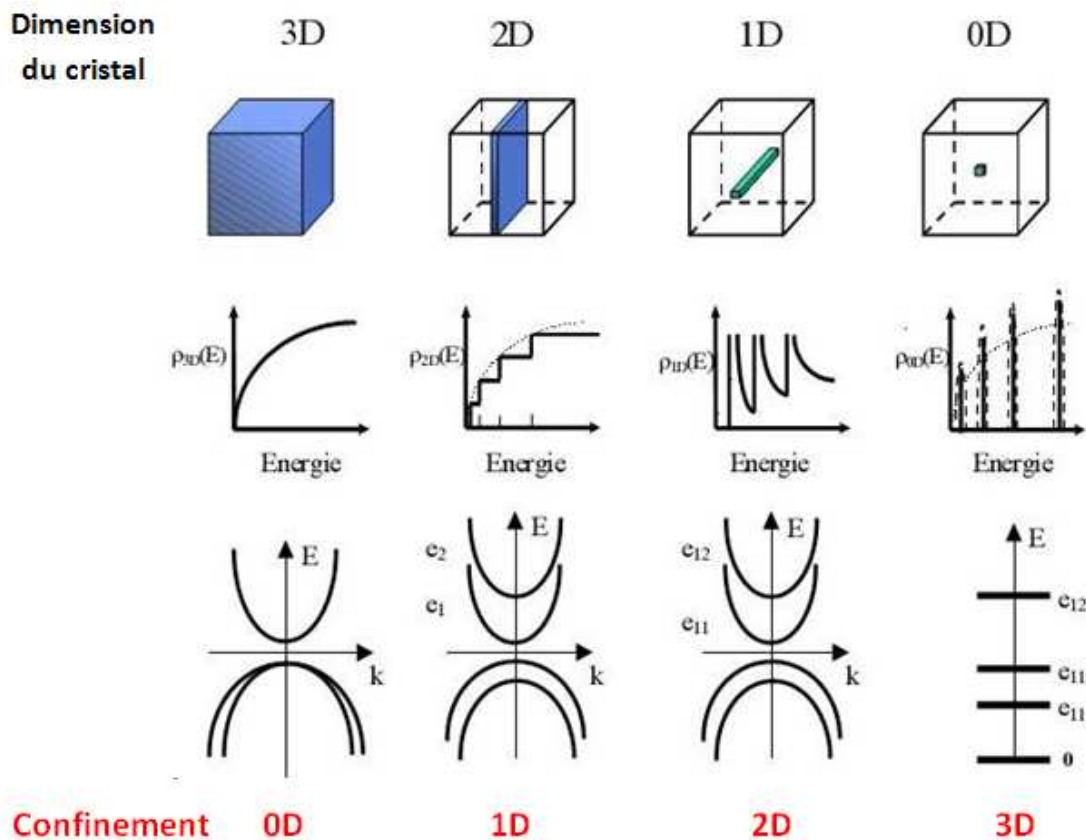


Figure 1.4 : Variation de l'énergie et de la densité d'états en fonction du degré de confinement. Des niveaux d'énergie discrets apparaissent dans le cas de la boîte quantique (confinement 3D).

La *figure 1.4* donne un aperçu général sur la variation de la densité d'états et de la structure de bandes d'énergie en fonction du degré de confinement, 1D, 2D ou 3D. Nous notons l'apparition de niveaux d'énergie discrets dans le cas de la boîte quantique, ce qui lui vaut l'appellation d'atome artificiel.

2.1. Le confinement dans le cas des nanocristaux de Ge

Dans les cas les plus simples, les états propres à un électron dans un nanocristal peuvent être assimilés à ceux d'une particule dans une boîte sphérique. Ainsi à cause du confinement les bandes de conduction et de valence sont transformées en une série de niveaux d'énergie dont la dégénérescence dépend de la forme et de la taille du nanocristal.

Dans le cas d'un nanocristal sphérique de rayon R , l'énergie des électrons dans la bande de conduction est :

$$E_{\text{électron}} = E_C + \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_e} \quad \text{où } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.3)$$

et l'énergie des trous dans la bande de valence est :

$$E_{\text{trou}} = E_v - \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_t} \quad \text{où } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4)$$

où m_e et m_t sont les masses effectives d'un électron et d'un trou, respectivement.

Les niveaux de plus haute énergie des trous et de plus basse énergie des électrons respectivement dans la bande de valence et de conduction, sont :

$$E_{\text{électron}} = E_C + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e R^2} \quad (1.5)$$

$$E_{\text{trou}} = E_v - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_t R^2} \quad (1.6)$$

Niquet *et al.* [Niquet'00] ont calculé ces niveaux d'énergie pour des nc-Ge sphériques, ils ont alors rapporté les expressions suivantes:

$$E_v(d) = E_v(\infty) - \frac{15143.8}{d^2 + 6.465d + 2.546} \text{ meV} \quad (1.7)$$

$$E_c(d) = E_c(\infty) + \frac{11863.7}{d^2 + 2.391d + 4.252} \text{ meV} \quad (1.8)$$

où $d = 2R$

La *figure 1.5* présente la variation de l'énergie du gap, calculée par $E_g(d) = E_c(d) - E_v(d)$, en fonction du diamètre d'un nanocristal de Ge. La courbe obtenue est comparée avec des résultats expérimentaux obtenus en photoluminescence. Cette courbe montre que la diminution de la taille du nanocristal entraîne le déplacement du minimum de la bande de conduction vers de hautes énergies et le déplacement du maximum de la bande de valence vers de basses énergies. Ces déplacements induisent une augmentation du gap proportionnellement à $\frac{1}{R^2}$.

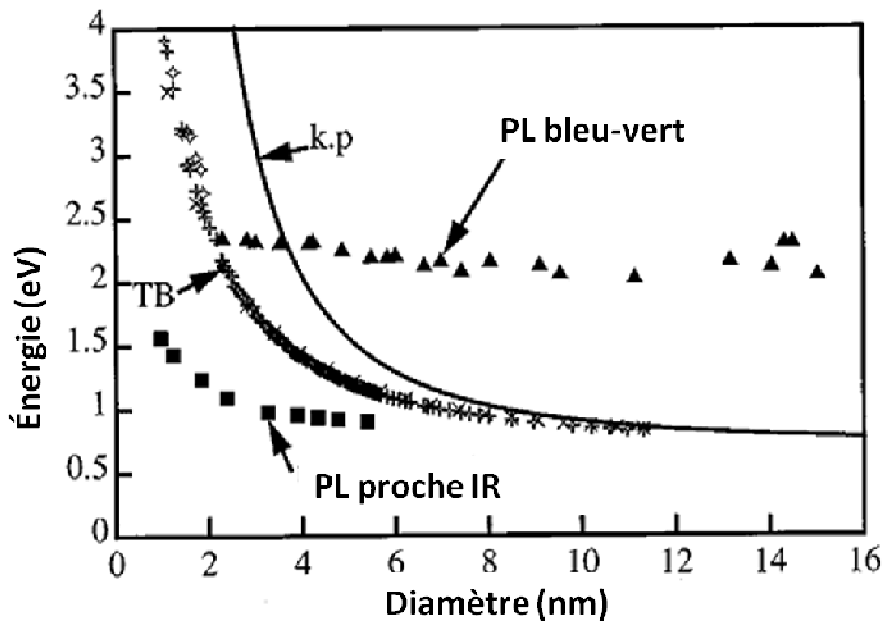


Figure 1.5 : Variation de la largeur de la bande interdite d'un nc-Ge en fonction de son diamètre : comparaison des valeurs calculées par les méthodes k.p et TB 'Tight binding' (liaisons fortes) avec des mesures effectuées par photoluminescence [Niquet'00].

2.2. Régimes de confinement

Les propriétés des nanocristaux dépendent du rapport du rayon du nanocristal au rayon de Bohr de l'exciton du semiconducteur massif dont l'expression est:

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2} \quad (1.9)$$

où μ est la masse réduite de l'exciton, \hbar est la constante réduite de Planck et ϵ est la constante diélectrique du semiconducteur.

Le confinement quantique est ainsi classifié en 3 régimes [Efros'00] :

- *Le fort confinement*: il est atteint lorsque $R \ll a_B$
- *Le confinement intermédiaire*: il est atteint lorsque $R \sim a_B$
- *Le faible confinement*: il est atteint lorsque $R \gg a_B$

Prenons l'exemple du silicium et du germanium, pour le Si $a_B \sim 4$ nm [Batra'07] et pour le Ge $a_B \sim 25$ nm [Maeda'91, Batra'07]. Ceci signifie que pour atteindre le régime de fort confinement dans un nanocristal sphérique de Si, celui-ci doit avoir un rayon inférieur à 4 nm,

tandis que pour un nanocristal de Ge il suffit qu'il soit inférieur à 25 nm. Ceci montre l'avantage d'utiliser des nc-Ge au lieu des nc-Si pour certaines applications notamment en optoélectronique.

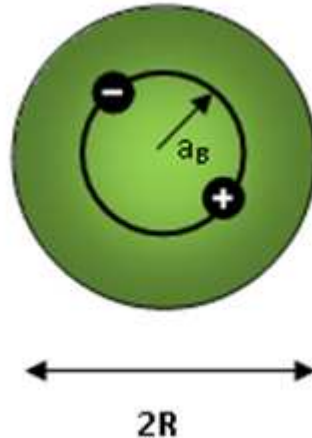


Figure 1.6: Rapport a_B/R permettant de déterminer les régimes de confinement.

3. Techniques d'élaboration des nanocristaux sur SiO_2

Plusieurs techniques sont utilisées pour réaliser des nanocristaux de Ge sur une couche ou dans une matrice oxyde (le plus classique est SiO_2). Ce paragraphe donne une présentation succincte sur les techniques les plus utilisées parce que plus efficaces.

3.1. Implantation ionique

Cette technique consiste à créer une supersaturation de Ge dans une couche de SiO_2 par implantation d'ions Ge^+ [Fukuda'01, Duguay'05] dont l'énergie varie de 0.5keV à quelques dizaines de keV. Cette supersaturation est suivie d'un recuit durant lequel les atomes en excès précipitent en formant des nanocristaux isolés les uns des autres.

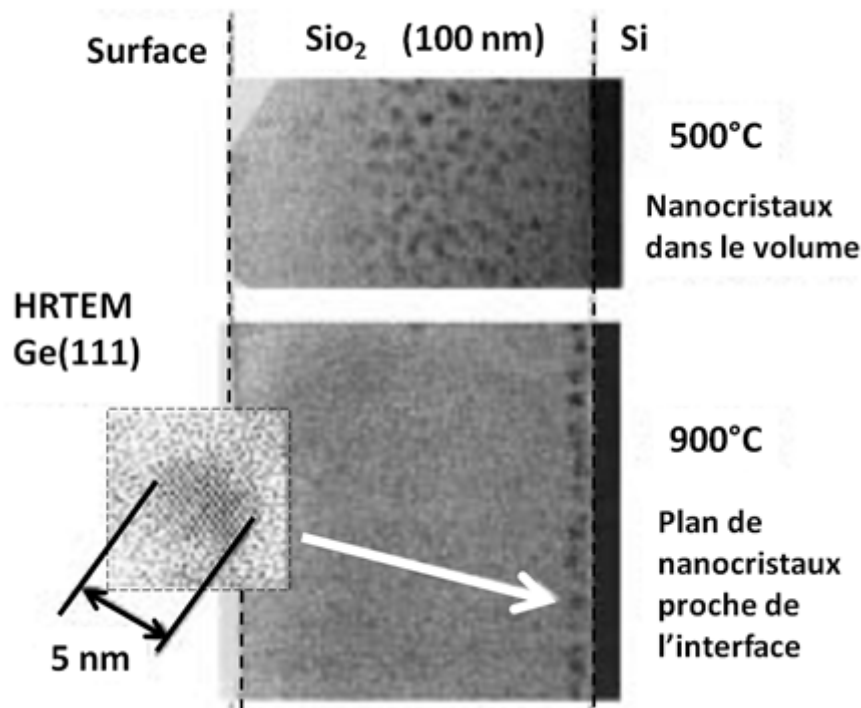


Figure 1.7 : Image TEM montrant une coupe transverse d'une couche de SiO_2 implantée de Ge. En passant de 500°C à 900°C les nc-Ge se redistribuent sur un plan parallèle à l'interface SiO_2/Si [Borany'99].

La profondeur de la couche de nanocristaux créée dépend de l'énergie des ions incidents et la taille des nanocristaux augmente avec l'augmentation de la dose des ions implantés [Choi'05]. Dans une étude rapportée par J.V.Borany *et al.* [Borany'99] les nanocristaux créés se distribuent d'abord dans tout le volume de l'oxyde. Leur redistribution sur un plan près de l'interface SiO_2/Si (Figure 1.7) nécessite une température de recuit plus élevée.

3.2. Dépôt par voie chimique

Avec cette technique la formation des nanocristaux est obtenue par un dépôt direct du matériau sur une couche de SiO_2 . La LPCVD (*Low-Pressure Chemical Vapor Deposition*) [Baron'04] est utilisée pour la croissance de nanocristaux de Si par décomposition du silane (SiH_4) en hydrogène et en silicium qui se dépose sur la surface de l'oxyde formant ainsi des nanocristaux. Les deux procédés de cette décomposition sont décrits dans [Briand'99].

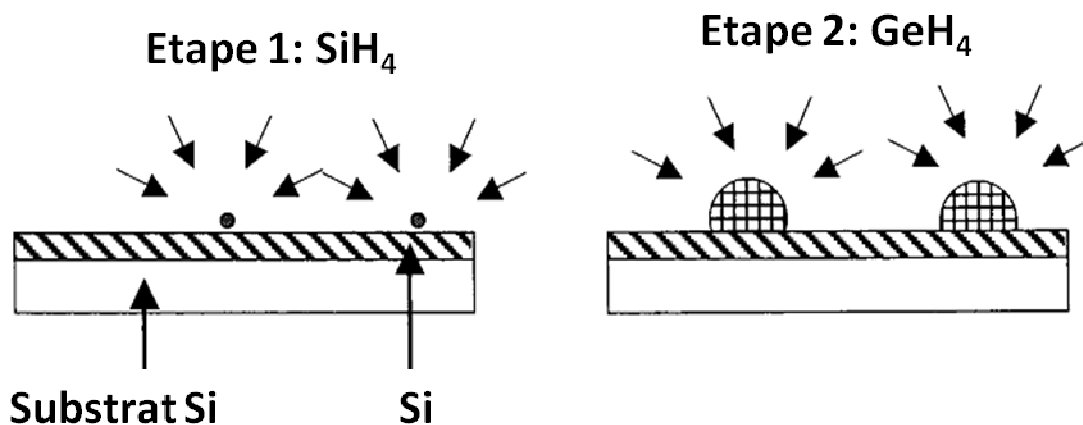


Figure 1.8 : Schéma du processus à 2 étapes de croissance de boîtes quantiques (BQs) de Ge sur SiO_2 . En étape 1, formation de grains de Si sur SiO_2 . En étape 2, croissance sélective des BQs de Ge sur les grains.

Pour la formation de nanocristaux de Ge, plusieurs essais de dépôt direct sur SiO_2 ont échoué car le Germane (GeH_4) ne réagit pas avec le SiO_2 . Ce n'est qu'en 2003 que T. Baron *et al.* [Baron'03] ont proposé un processus à 2 étapes permettant leur réalisation comme l'illustre la *figure 1.8*. Lors de la première étape, des grains de Si sont formés à la surface de l'oxyde par décomposition de SiH_4 . Dans la deuxième étape le GeH_4 se décompose et se dépose uniquement sur ces grains (nucleis) de Si. La taille des nanocristaux est contrôlée par le temps de croissance et leur densité dépend de celle des nucleis de Si.

3.3. Formation de nanocristaux de Ge par Oxydoréduction

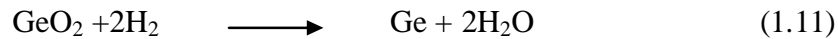
Le principe de cette technique repose sur une réaction de réduction de GeO_2 en présence d'un agent réducteur [Paine'93]. Dans une première étape une couche de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ est formée soit par co-dépôt ou par l'oxydation d'une couche de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. La deuxième étape concerne la réduction de la couche de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ lors d'un recuit.

- Si l'agent réducteur est le silicium, la réduction se fait selon la réaction suivante:



Cette réaction se produit spontanément à 300°C [Maeda'95] et consomme autant de silicium qu'elle en produit en germanium. Le Si nécessaire à cette réaction provient principalement du substrat.

- L'hydrogène introduit dans le four lors du recuit [Taraschi'03] peut aussi être l'agent réducteur, et dans ce cas la formation de Ge suit la réaction suivante :



Le GeO₂ libère des atomes de Ge qui diffusent dans la matrice de SiO₂ et forment des noyaux qui croissent par l'arrivée d'autres atomes.

3.4. Formation de nc-Ge dans une chambre d'épitaxie

3.4.1. Notions d'épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE) est une technique permettant la croissance de couches monocristallines sous ultravide (10^{-9} à 10^{-11} torr). La croissance de nanocristaux par épitaxie se fait lorsqu'un matériau comme le Ge est déposé sur un autre matériau de même structure cristalline avec lequel il a un léger désaccord de paramètre de maille (le Si par exemple ; désaccord de maille $\sim 4.17\%$). Dans ce cas la couche déposée est contrainte, elle emmagasine alors une énergie élastique. L'apparition de nanocristaux se fait spontanément, suite à la relaxation de cette couche. On distingue trois modes de croissance:

- Le mode Franck-van der Merwe, pour lequel la croissance reste strictement bidimensionnelle en respectant l'empilement couche par couche.
- Le mode Vollmer-Weber, où au contraire les atomes qui arrivent sur la surface s'agrègent en des îlots. La croissance est alors dite tridimensionnelle.
- Le mode Stranski-Krastanov (SK) est le mode de croissance intermédiaire des deux premiers où la croissance débute en mode bidimensionnel. Au-delà d'une épaisseur critique, elle subit une transition et devient tridimensionnelle (*figure 1.9*). La couche bidimensionnelle sur laquelle repose les îlots est appelée couche de mouillage.

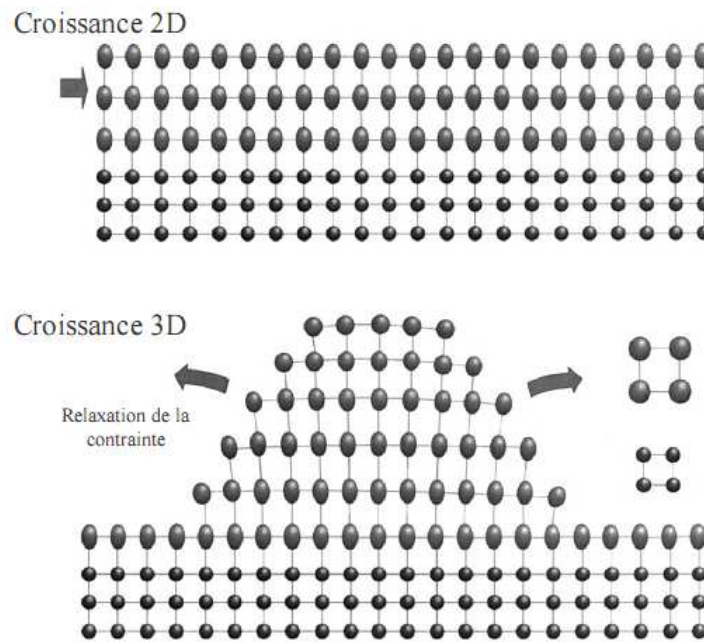


Figure 1.9 : Passage spontané de croissance bidimensionnelle en croissance tridimensionnelle suivant le mode SK.

3.4.2. Réalisation de nanocristaux sur SiO_2

Lorsque la croissance de nanocristaux (nc) dans une chambre d'épitaxie ne se fait pas directement sur un substrat cristallin mais sur un oxyde, l'auto-organisation de nanocristaux ne peut pas se faire selon l'un des mécanismes de l'épitaxie vus précédemment. En effet, la nature amorphe de l'oxyde ne permet pas la formation de nanocristaux par relaxation d'une couche contrainte suite à un désaccord de maille (principe de l'épitaxie). Un mécanisme basé sur l'effet de la température est alors proposé [Ono'99, Nuryadi'00]. Le principe de ce mécanisme repose sur un dépôt d'une couche amorphe du matériau voulu (souvent Si ou Ge). La couche déposée est par la suite soumise à un recuit à une température élevée (typiquement entre 400°C et 700°C pour le Ge [Karmous'06, Szkutnik'08]). Sous l'effet de cette haute température, la matière s'agglomère créant ainsi des nanocristaux (*figure 1.10*). La taille des nanocristaux dépend de l'épaisseur de la couche déposée. Cette auto-organisation se fait suivant un processus dit de "démouillage" (dewetting) [Berbezier'06, Danilson'06, Legrand'02, Karmous'06, Szkutnik'08] dans lequel toute la couche amorphe déposée se transforme en nanocristaux sans couche de mouillage.

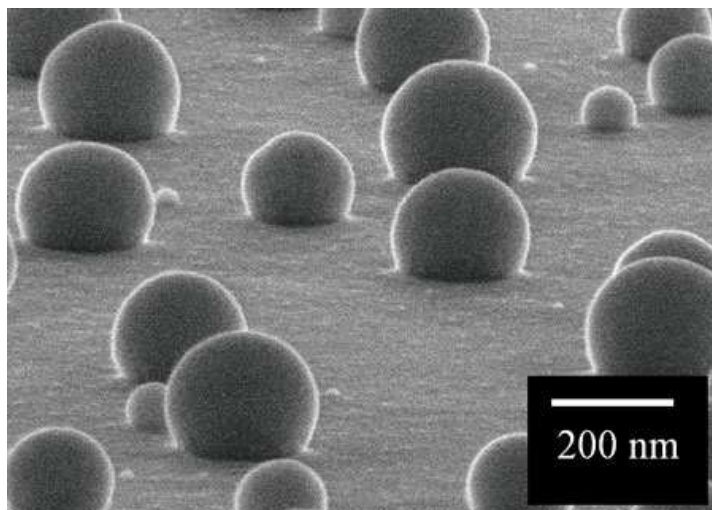


Figure 1.10 : Exemple de nanocristaux auto-organisés obtenus par démouillage d'une couche d'or [SSTL'08].

4. Les échantillons étudiés

4.1. Croissance

Les échantillons utilisés dans le cadre de cette étude ont été réalisés par le processus de démouillage que nous avons présenté au paragraphe précédent. Les différentes étapes de cette élaboration sont illustrées par la *figure 1.11*.

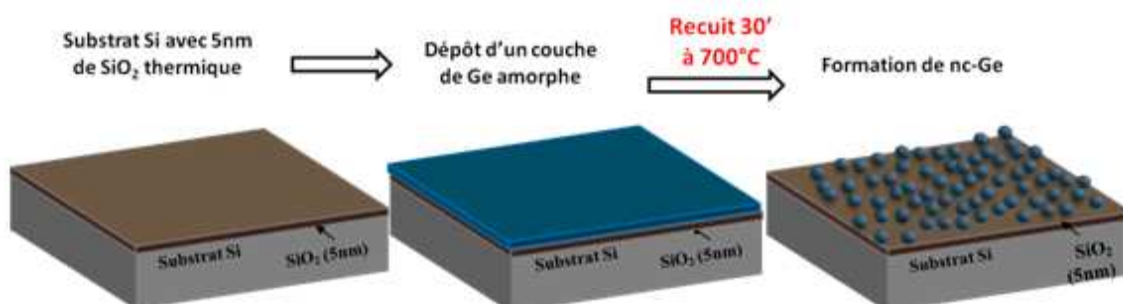


Figure 1.11 : Illustration des différentes étapes de l'auto-organisation des nc-Ge utilisés dans nos études par le processus de démouillage.

Une couche amorphe de 5 nm d'oxyde de silicium (SiO_2) est déposée thermiquement sur un substrat de silicium dopé (n ou p) et orienté suivant la direction cristalline (001). Avant de l'introduire dans la chambre d'épitaxie cette structure Si/SiO_2 est dans un premier temps nettoyée chimiquement en utilisant une solution d'acide sulfurique ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1))

[Berbezier'06, Karmous'06, Szkutnik'08]. Cette même structure est traitée thermiquement à 700°C pendant 30 minutes à l'intérieur de la chambre d'épitaxie. Ces deux traitements sont pratiqués dans le but d'avoir une surface propre. Par la suite, après refroidissement de la surface, une couche amorphe de Ge est déposée atome par atome à température ambiante sous un vide très poussé dans la chambre d'épitaxie (10^{-11} Torr). Un suivi par des images de diffraction d'électrons rapides en réflexion (RHEED = *Reflection High Energy Electron Diffraction*) est pratiqué le long de l'élaboration. Ceci permet d'avoir une idée sur la cristallinité de la surface. Ainsi suite au dépôt de la couche de Ge nous avons obtenu (j'ai eu l'opportunité lors d'un court séjour à l'IM2NP de participer aux caractérisations sous la direction de Madame Berbezier) l'image diffuse de la *figure 1.12-a*) qui témoigne de sa qualité amorphe

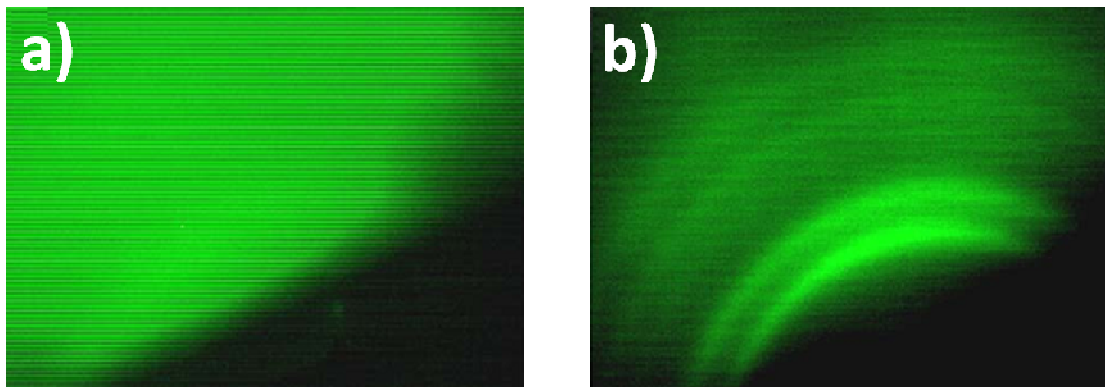


Figure 1.12: Clichés de RHEED pris avant et après apparition des nanocristaux. a) Image diffuse lorsque la couche est amorphe. b) Apparition d'anneaux de diffraction indiquant la formation de nanocristaux orientés aléatoirement.

Ensuite, un recuit est pratiqué en augmentant la température par paliers puis elle est maintenue pendant 30 minutes à 700°C. Durant la montée en température des anneaux apparaissent sur l'image RHEED (*figure 1.12-b*) indiquant que des nanocristaux orientés aléatoirement sont formés à la surface [Karmous'06]. L'apparition des anneaux sur l'image de diffraction se fait à environ 400°C indiquant que la cristallisation de la couche commence à cette température. Durant ce processus de démouillage comme nous allons le voir sur les images HRTEM (microscopie électronique en transmission à haute résolution) toute la couche de Ge amorphe est transformée en nanocristaux (pas de couche de mouillage).

4.2. Caractérisation structurale

4.2.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin d'avoir une idée sur la forme et la distribution des nanocristaux sur la surface de l'oxyde, nous avons pris des images d'électrons secondaires au microscope électronique à balayage. La *figure 1.13* est un exemple d'une image réalisée pour des nanocristaux ayant un diamètre moyen de 70 nm (échantillon B_{70}). Cette image montre que les nanocristaux ont une forme relativement sphérique et leur densité est grande. De plus, on peut constater de façon qualitative une distribution de tailles [Szkutnik'08].

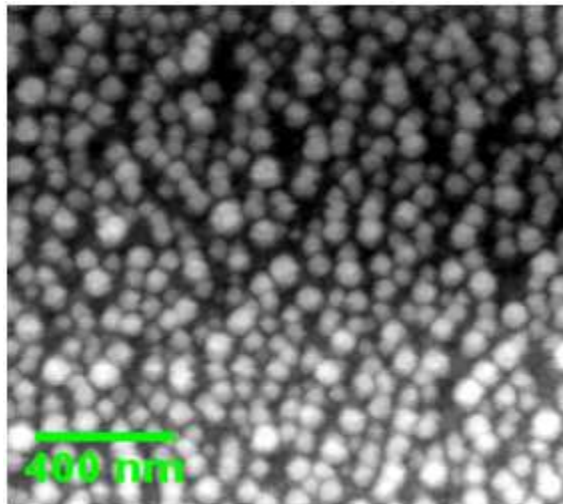


Figure 1.13 : Image en électrons secondaires prise au MEB montrant des nanocristaux de Ge (diamètre moyen ~ 70 nm) distribués sur la surface de SiO_2 .

4.2.2. Caractérisation par microscopie électronique en transmission (TEM)

La morphologie des nanocristaux a aussi été étudiée par HRTEM. Ces mesures avaient notamment pour objectif d'étudier la forme des nanocristaux et de mesurer leurs tailles. La *figure 1.14 -a)* montre une coupe transverse d'un échantillon où l'on peut distinguer le substrat, la couche d'oxyde et des nanocristaux de Ge isolés comme l'a déjà montré l'image MEB. La *figure 1.14 -b)* montre la morphologie typique des nanocristaux qui ont une forme quasi sphérique avec un rapport hauteur sur diamètre (h/Φ) ~ 0.7 [Szkutnik'08].

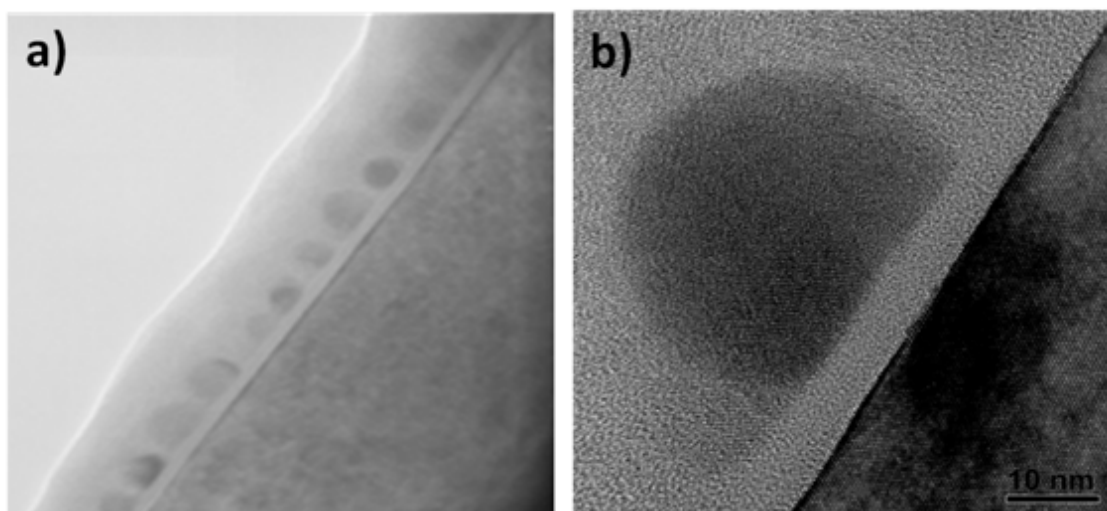


Figure 1.14 : a) Coupe transverse d'un échantillon où l'on peut distinguer le substrat, la couche d'oxyde et des nc-Ge isolés. b) Forme presque sphérique des nc-Ge avec un rapport hauteur sur diamètre (h/Φ) ~ 0.7 [Szkutnik'08].

4.2.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

Afin d'estimer la densité surfacique des nanocristaux et leur taille moyenne, les échantillons ont aussi été caractérisés par AFM en mode contact intermittent (tapping). La *figure 1.15* montre deux images topographiques typiques obtenues sur des échantillons contenant des nanocristaux de Ge suite au dépôt d'une couche amorphe de 5 nm (pour l'image de gauche) et 1.75 nm (pour l'image de droite) donnant des diamètres moyens de 35 nm et 12 nm, respectivement.

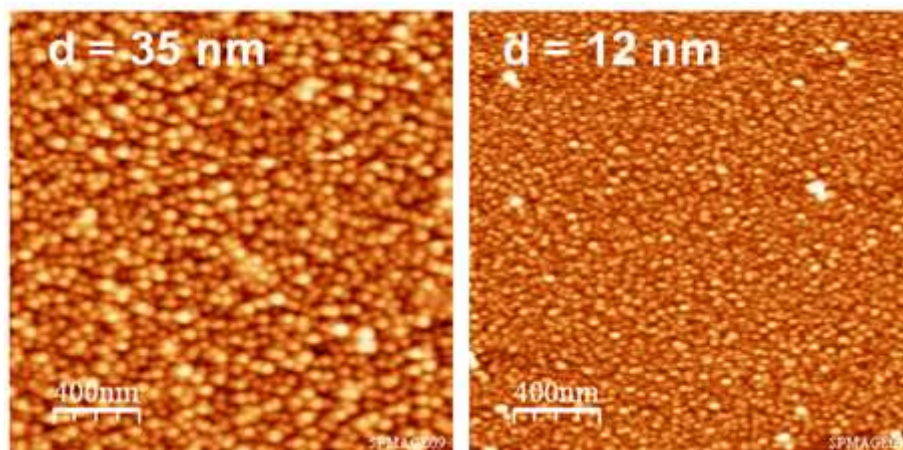


Figure 1.15 : Images AFM topographiques montrant des nanocristaux de Ge obtenus suite à un dépôt de 5 nm et 1.75 nm de Ge amorphe.

4.2.4. Caractéristiques des échantillons étudiés

Lors de l'élaboration de ces échantillons, l'épaisseur " t " de la couche de Ge amorphe déposée a été variée entre 0.5 nm et 10 nm menant à des nanocristaux dont les diamètres moyens varient entre 3.5 nm et 70 nm et les densités entre $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ et $2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Les mesures effectuées en AFM et en HRTEM ont montré que les diamètres moyens " d " et les densités " D " des nanocristaux varient en fonction de l'épaisseur la couche de Ge amorphe [Szkutnik'08]. La courbe a) de la *figure 1.16* montre une variation linéaire de " d " en fonction de " t " suivant la relation $d \sim 7 \times t$. La courbe b) montre la variation de " D " en fonction de " t " suivant la relation $D \sim 6 \times 10^{-3} \times t^{-2}$. Ces résultats suggèrent que ces deux paramètres sont contrôlés par la variation de l'épaisseur de la couche amorphe déposée.

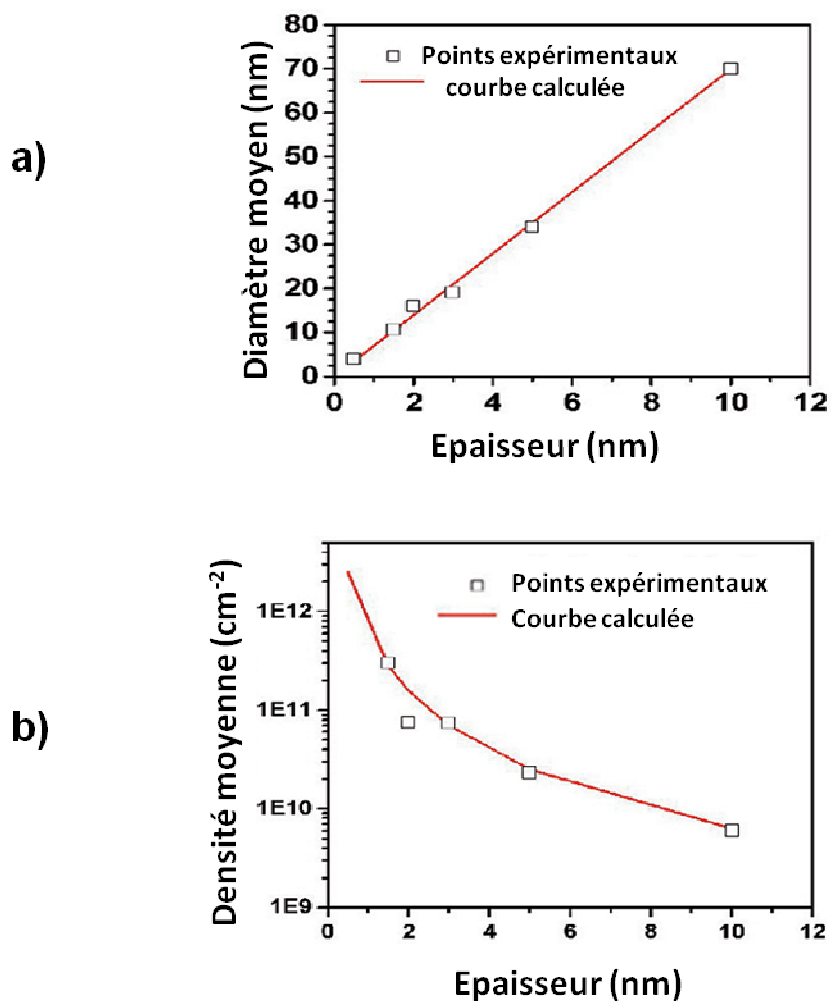


Figure 1.16 : Variation a) du diamètre et b) de la densité des nc-Ge en fonction de l'épaisseur de la couche de Ge amorphe déposée [Szkutnik'08].

Deux séries d'échantillons ont été réalisées dans le cadre de ce travail :

Une première série est destinée à des études globales de transport et de stockage de charge (études qui seront présentées au chapitre II) dans des structures contenant des nanocristaux de Ge recouverts par une couche de silicium amorphe. Cette série d'échantillon nous a été fournie par l'équipe « *Nanostructures semiconductrices épitaxiées* » de l'IM2NP (UMR 6242 du CNRS, Marseille).

Un substrat de silicium dopé au Bore (type *p*) à $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a été utilisé pour la réalisation de ces échantillons. Suite à la formation des nanocristaux de Ge auto-assemblés à la surface de la couche de SiO_2 (décrite précédemment), ces derniers ont été recouverts avec une couche de silicium amorphe (a-Si) déposée dans le même bâti d'épitaxie. Nous avons

alors obtenu une structure assez proche d'une structure MOS (Métal – oxyde - Silicium) contenant des nanocristaux. Cette série comporte 4 échantillons dont les nanocristaux ont des diamètres entre 3.5 nm et 35 nm et des densités entre $2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $2.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

La deuxième série d'échantillons est utilisée pour des études au niveau nanométrique par des techniques de microscopie à force atomique à pointe conductrice (C-AFM = *conductive atomic force microscopy*) et par courant induit par faisceau d'électrons en champ proche (NF-EBIC = *near-field electron beam induced current*) [Troyon'07, Smaali'08], que nous verrons au chapitre IV. Nous avons utilisé pour ces échantillons des substrats en silicium dopé au phosphore (type *n*) à $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Afin de pouvoir imager les nanocristaux, ces derniers n'ont pas été recouverts. Cette série comporte 5 échantillons avec des nanocristaux ayant des diamètres entre 3.5 nm et 70 nm et des densités entre $2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Quant à cette série, j'ai eu l'opportunité de participer à son élaboration et à sa caractérisation structurale au sein de la même équipe de l'IM2NP.

5. Applications potentielles des nanocristaux

Les applications potentielles des nanocristaux de Ge, en micro/ nanoélectronique et en optoélectronique sont multiples. Nous nous contentons ici de citer quelques exemples.

5.1. Mémoires à nanocristaux

5.1.1. Rappel sur les mémoires conventionnelles

La mémoire non volatile (appelée aussi mémoire flash) conventionnelle consiste en un transistor MOSFET (Transistor MOS à effet de champ) comportant une grille de contrôle et une grille flottante en silicium polycristallin séparée du canal par une couche d'oxyde très mince (usuellement SiO_2 , *figure 1.17*).

L'élément de stockage dans cette structure est la grille flottante [Thean'02]. La mémoire est dite programmée ou écrite lorsque des électrons (ou des trous) sont stockés dans cette dernière. L'écriture se fait lorsque des tensions positives sont appliquées simultanément à la grille et au drain en reliant la source à la masse. Dans ce cas, des électrons sont injectés par effet tunnel du canal vers la grille flottante où ils se trouvent piégés. La mémoire est dite effacée lorsque les électrons (ou les trous) stockés sont retirés de la grille flottante. Ceci se

produit par l'application d'une forte tension à la source en reliant le drain à la masse, les électrons se trouvant dans la grille flottante transitent par effet tunnel vers le drain.

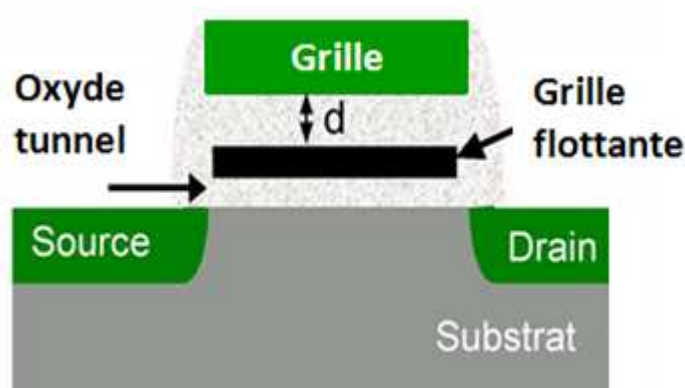


Figure 1.17: Schéma d'une mémoire flash conventionnelle comportant une grille de contrôle et une grille flottante en Silicium polycristallin.

Ce type de mémoires est très important car elles se trouvent dans de nombreux appareils où l'information doit être conservée même après coupure de l'alimentation électrique (ordinateur, caméscopes, téléphones mobiles...etc). Cependant suite à la miniaturisation des tailles de ces composants imposée par les avancées de la microélectronique, des problèmes apparaissent tels que la fuite d'électrons à cause de la réduction de l'épaisseur d'oxyde tunnel.

5.1.2. Mémoires à nanocristaux

Dans la recherche de solutions aux limites des mémoires flash conventionnelles, S. Tiwari *et al.* [Tiwari'95, Tiwari'96] proposent en 1995 de remplacer la grille flottante en silicium polycristallin par une couche de nanocristaux de silicium isolés les uns des autres (*figure 1.18*).

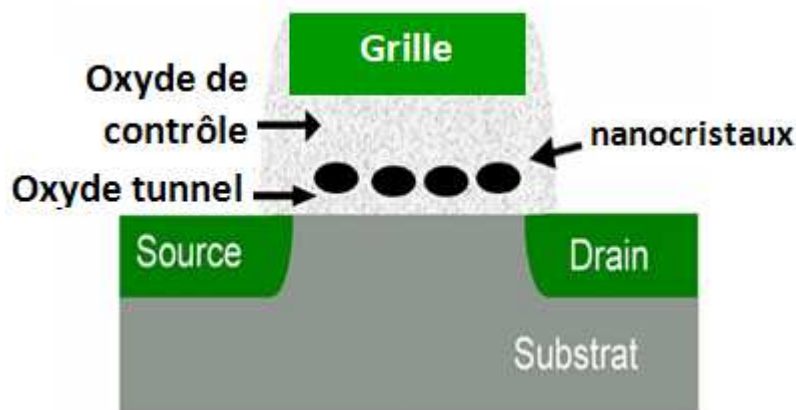


Figure 1.18 : Schéma d'une mémoire flash à nanocristaux où la grille de flottante en silicium polycristallin est remplacée par une grille flottante à nanocristaux.

Le principe de fonctionnement de cette mémoire (*figure 1.19*) est semblable à celui de la mémoire non volatile conventionnelle. Cependant les électrons (où les trous) sont stockés de manière discrète dans les niveaux d'énergie des nanocristaux.

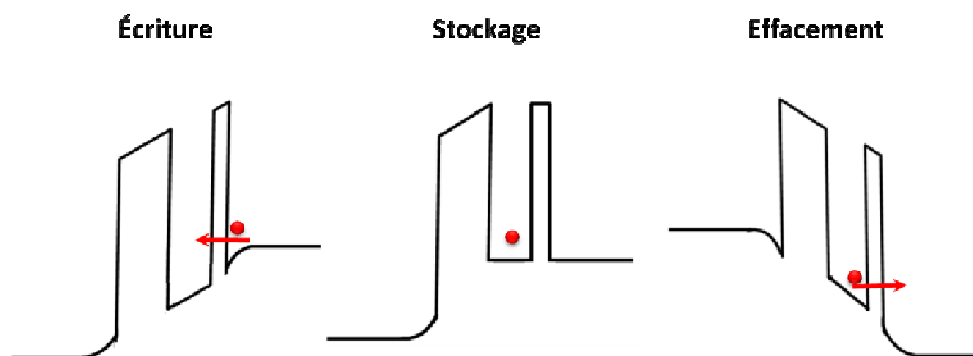


Figure 1.19 : Opérations d'écriture et d'effacement dans une mémoire flash à nanocristaux [Tiwari'95, Tiwari'96].

L'utilisation de nanocristaux dans la structure mémoire présente plusieurs avantages. En effet, le confinement des charges dans les nanocristaux et la suppression de la conduction latérale entre nanocristaux (si la distance entre nanocristaux est suffisante) diminuent considérablement les fuites de courant. La diminution des courants de fuite permet alors l'utilisation d'oxydes tunnel encore plus fins sans compromettre la non volatilité. Ainsi, l'effet tunnel direct devient le mécanisme dominant de transfert de charges lors de l'écriture et l'effacement de la mémoire. Ce mécanisme utilise un champ faible ($1\sim 2$ MV/cm) comparé au

mécanisme d'injection d'électrons chauds et au mécanisme Fowler-Nordheim (5 MV/cm) [Thean'02]. Ceci prévient l'usure de l'oxyde tunnel et améliore l'endurance de la mémoire tout en consommant moins de puissance.

5.2. Transistor à un électron (SET)

Le transistor à un électron consiste en une structure à double jonction tunnel où une boîte quantique (BQ) est séparée de la source et du drain par un matériau diélectrique très mince. Les électrons peuvent se déplacer entre la BQ et les deux électrodes seulement par effet tunnel à travers les barrières (*figure 1.20*).

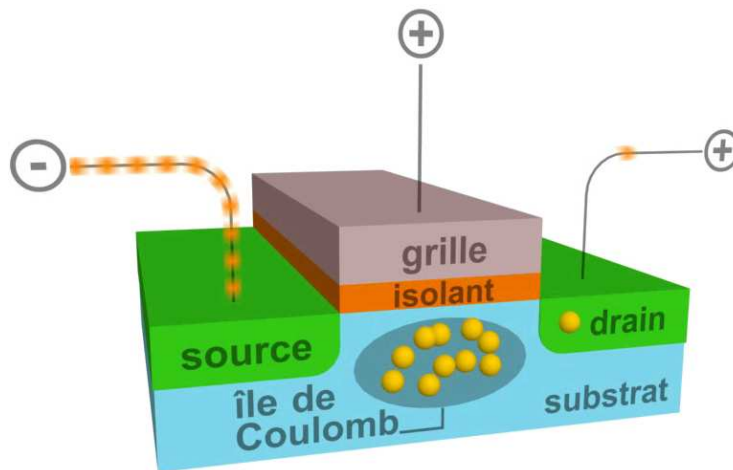


Figure 1.20 : Schéma d'un transistor à un électron où la condition du passage d'un électron de l'îlot de coulomb (nanocristal) est d'appliquer à la grille une tension supérieure au seuil.

Le transistor se comporte comme un transistor à effet de champ dans lequel le courant drain-source est contrôlé électron par électron. La caractéristique $I_{ds}(V_{ds})$ à tension de grille constante présente une zone de blocage (*figure 1.21*) comprise entre $-\frac{e}{2C_t + C_g}$ et $+\frac{e}{2C_t + C_g}$ suivie d'un régime linéaire ayant pour pente $\frac{1}{2R_t}$ [Mathieu'04] où C_t et R_t sont respectivement la capacité et la résistance des jonctions tunnel (les deux jonctions sont supposées identiques) et C_g est la capacité de grille.

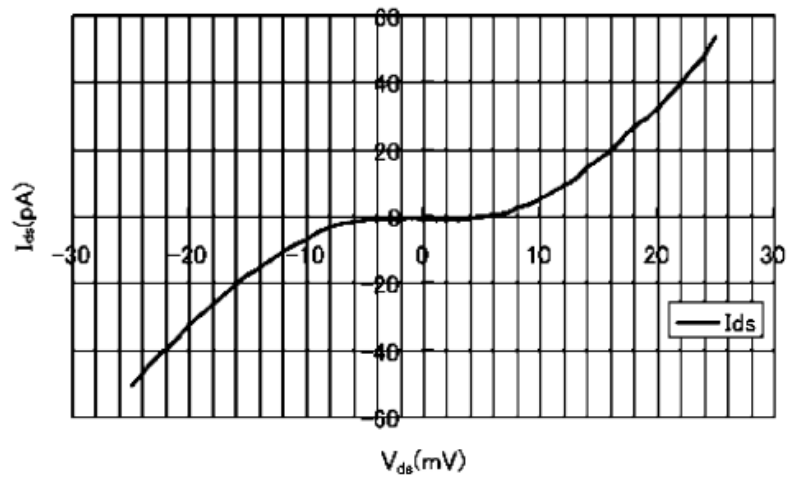


Figure 1.21 : Caractéristique $I_{ds}(V_{ds})$ d'un transistor SET comportant un régime linéaire et une zone de blocage [Kobayashi'06].

La caractéristique de transfert $I_{ds}(V_g)$, lorsque V_{ds} est constante, présente des pics périodiques de conductance (figure 1.22) de période $\frac{e}{C_g}$. Afin d'avoir ce type de transistors, la BQ doit être de très petite taille (typiquement inférieure à 5 nm de diamètre dans le cas d'une BQ de silicium entourée de SiO_2).

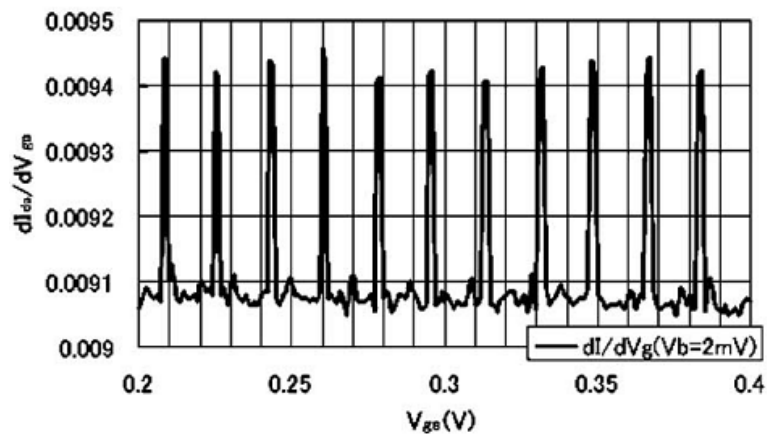


Figure 1.22 : caractéristique conductance-tension du transistor SET [Kobayashi'06].

5.3. MOS-LEDs

Dans leur état massif, certains matériaux tels que le silicium et le germanium ne sont pas utiles pour les dispositifs émettant de la lumière comme les diodes électroluminescentes. En effet la nature de leur gap "indirect" rend l'émission de photons insuffisante ou inexistante. Cependant dans leur forme nanocristalline, le gap de ces matériaux devient "direct" et leur émission de lumière devient mesurable notamment lorsqu'ils sont enfouis dans un diélectrique (usuellement SiO_2) [Kartopu'05]. Plusieurs travaux ont rapporté des résultats de photoluminescence et d'électroluminescence dans le visible dans le cas du SiO_2 comportant des nanocristaux de Si [Walters'05] ou de Ge [Kanemitsu'92, Choi'99]. Bien que l'origine de cette luminescence soit toujours en débat, des structures de diodes électroluminescentes à base de structure Métal-Oxyde-Semiconducteur (MOS-LED) ont été rapportées dans plusieurs travaux, nous citons ici par exemple M. Helm *et al.* [Helm'05], W. Skorupa *et al.* [Skorupa'03] (*figure 1.23*) et M. Kulakci [Kulakci'06].

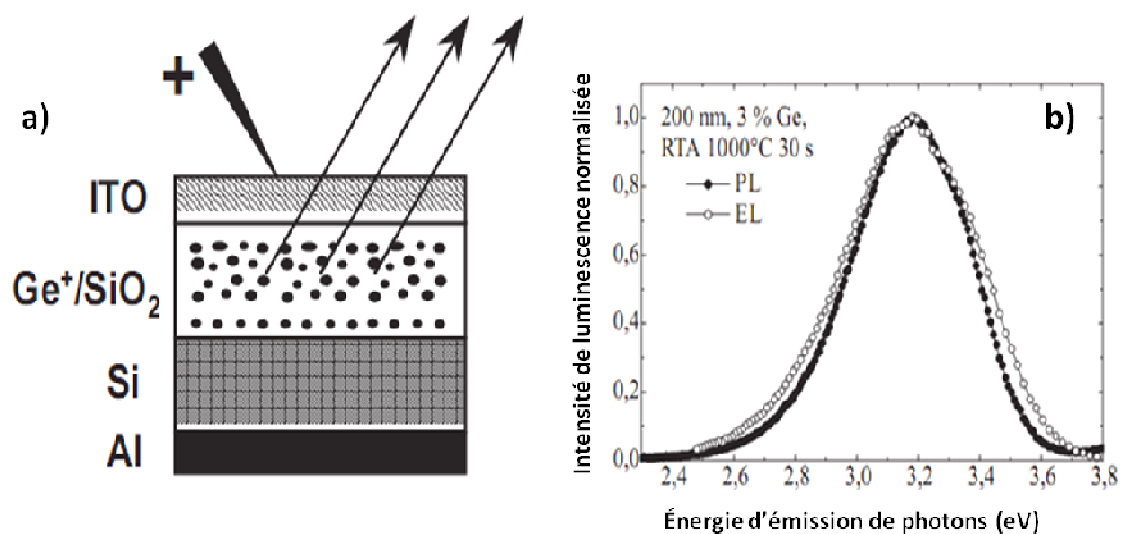


Figure 1.23 : a) Une structure MOS-LED étudiée par Skorupa *et al.* [Skorupa'03]. b) Comparaison des spectres de photoluminescence et d'électroluminescence obtenus.

Ce type de dispositifs fonctionne par pompage électrique grâce à l'application d'une tension à la diode. Il présente l'avantage de varier les longueurs d'onde d'émission par

changement de la taille des nanocristaux. En plus de son utilisation comme simple LED à différentes couleurs, il aura probablement des applications comme connecteur optique entre composants microélectroniques [Helm'05] grâce à sa compatibilité avec l'infrastructure actuelle de la technologie de silicium.

5.4. Cellules solaires photovoltaïques

Les cellules solaires photovoltaïques actuelles rencontrent un problème majeur lié à l'efficacité de conversion des radiations du soleil en énergie électrique. Actuellement, le taux maximum de conversion est de 31%, ce taux est appelé limite de Shockley-Queisser (S-Q) car elle a été calculée pour la première fois par Shockley et Queisser en 1961 [Shockley'61]. Les deux mécanismes principaux qui causent la perte d'énergie dans les cellules solaires conventionnelles à jonction p-n sont la thermalisation des photons ayant une énergie dépassant le gap, et la non absorption de photons ayant une énergie inférieure au gap. Afin de remédier à ces manques, trois approches ont été proposées [Green'06]: *i*) augmentation du nombre de gaps dans la cellule, *ii*) capture de porteurs avant leur thermalisation ou *iii*) génération de multi-excitons par des photons hautement énergétiques. Ces approches appelées "*photovoltaïques de troisième génération*" ont pour objectif de réduire le coût des cellules solaires par l'augmentation de leur efficacité et en utilisant des matériaux non toxiques et abondants dans la nature. Pour ces applications, les nanocristaux de silicium et de germanium sont parmi les meilleurs candidats. En effet plusieurs équipes travaillent sur des cellules photovoltaïques de troisième génération à base de ces deux matériaux. Les cellules proposées sont:

5.4.1. Cellules à génération de multi-excitons

Cette cellule comporte des nanocristaux de Si ou de Ge enterrés dans un oxyde. S. Chatterjee [Chatterjee'08] a rapporté une structure à base d'un nano-composite très stable TiO₂-Ge où les nanocristaux de Ge sont enfouis dans le TiO₂ (*figure 1.24 a*). Les nanocristaux de Ge peuvent aussi être enfouis dans le SiO₂ comme reporté par L. Ding *et al.* [Ding'07].

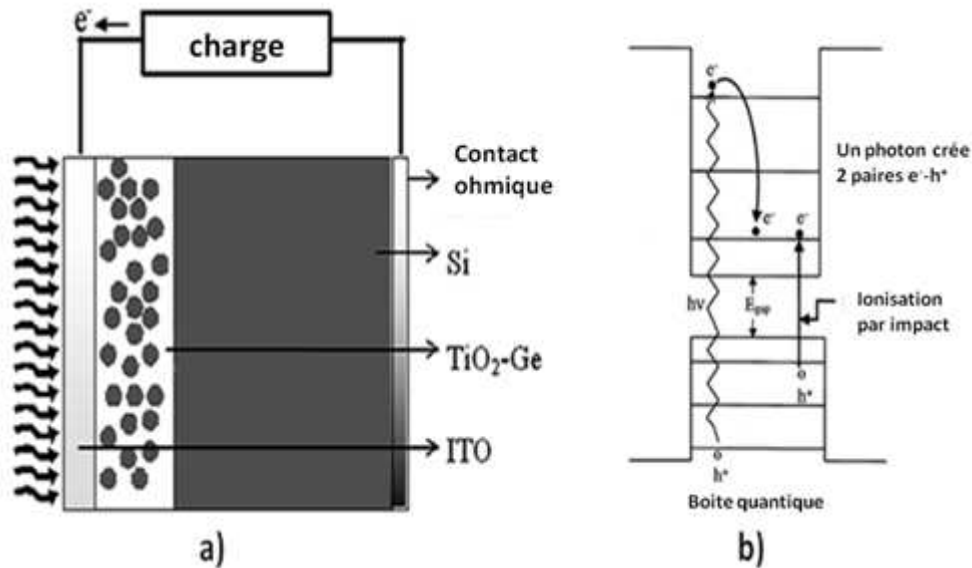


Figure 1.24. a) Schéma d'une cellule solaire rapportée par S. Chatterjee [Chatterjee'08]. b) Principe de génération de multi-excitons par ionisation par impact (inverse de l'effet Auger) [Nozik'02].

Ce type de cellule exploite le principe de génération multiple de paires électron-trou ($e-h$) par un seul photon. Des détails sur ce processus peuvent être obtenus de la référence [Nozik'02].

5.4.2. Cellules à puits multiples

Les cellules à puits multiples ("*tandem cells*") ont pour structure un empilement de cellules individuelles avec des seuils d'énergie différents. Chaque cellule absorbe des photons d'une bande précise du spectre solaire. Conibeer *et al.* [Conibeer'06] ont proposé la réalisation de ce type de cellules en utilisant un empilement de plans de nanocristaux de Si séparés par des couches d'un diélectrique (SiO₂, Si₃N₄, ou SiC) (figure 1.25). Comme l'absorption de photons par un nanocristal est étroitement liée à la largeur de son gap, chaque plan doit comporter des nanocristaux d'une taille donnée de sorte qu'ils absorbent les photons correspondant à leur gap. De ce point de vue, l'utilisation de nanocristaux de Ge peut être plus avantageuse car la variation de leur énergie de gap en fonction de leur taille recouvre une plage plus grande que celle du Si [Bostedt'04]. Cela permettrait d'absorber des photons dans un spectre plus large que celui de ce dernier.

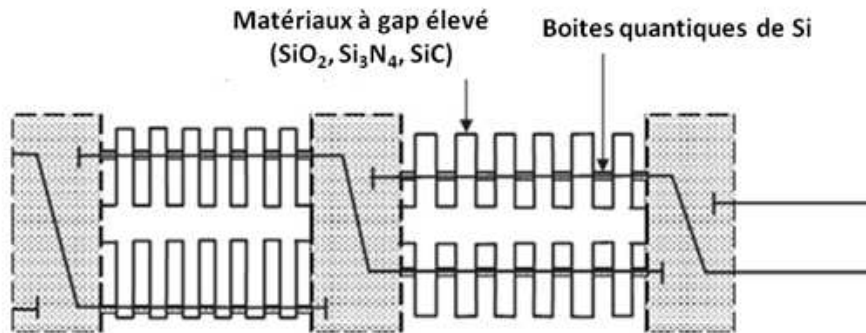


Figure 1.25 : Architecture d'une cellule solaire "tandem" comportant un empilement de plans de nanocristaux de Si séparés avec des couches d'oxyde SiO_2 [Conibeer'06].

5.4.3. Cellules à porteurs chauds

Le concept de ce type de cellules consiste à empêcher le maximum de porteurs photo-excités de se thermaliser par des interactions avec les phonons, afin qu'ils soient collectés tant qu'ils sont hautement énergétiques ("chauds"). La taille réduite des nanostructures permet de réduire le nombre de modes acoustiques des phonons. De plus une telle cellule ne peut être à porteurs "chauds" que si ces derniers sont collectés au-dessus d'un très petit rang d'énergie grâce à un contact sélectif d'énergie de sorte que très peu d'énergie dépassant le gap soit perdue [Green'06, Conibeer'06].

Une approche à nanocristaux permet de réaliser ce type de contact via une structure double barrière (*figure 1.26*) à effet tunnel résonant où une couche de nanocristaux de Si ou de Ge est prise en sandwich dans du SiO_2 . Cette structure permet de filtrer les énergies des porteurs via la conduction par effet tunnel résonnant [Conibeer'06].

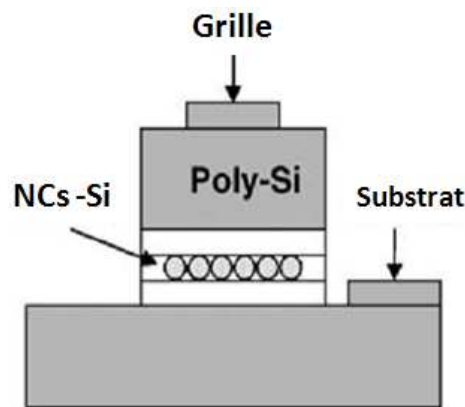


Figure 1.26 : Cellule photovoltaïque à porteurs chauds étudiée dans [Conibeer'06]. La structure comporte un plan de nc-Si pris en sandwich entre 2 couches de SiO₂.

Conclusion

L'objectif de ce premier chapitre était de donner un aperçu général sur la physique et la technologie des nanocristaux de Ge. Nous avons rappelé la différence entre le Ge massif et le Ge nanocristallin, notamment celle liée à la réduction de la taille qui conduit à un élargissement de la bande interdite et à la quantification des niveaux d'énergie.

Nous avons ensuite, exposé brièvement les différentes techniques d'élaboration des nanocristaux de Ge (ou de Si) sur une couche ou dans une matrice de SiO₂. Cette partie nous a amené à la description des échantillons que nous avons utilisés dans le présent travail, suivi par les différentes caractérisations structurales qui nous ont permis d'avoir des informations sur la morphologie et la distribution des nanocristaux.

Dans la dernière partie de ce chapitre nous avons présenté des exemples d'application des nanocristaux à la fois dans le domaine de la nano/microélectronique ainsi que dans le domaine de l'optoélectronique. Cela montre bien les grandes potentialités d'application des nanocristaux, non seulement dans les domaines des mémoires non volatiles ou des transistors à un électron, mais aussi dans les domaines des cellules photovoltaïques de troisième génération et des dispositifs émettant de la lumière. Les applications potentielles des nanocristaux englobent d'autres champs. Nous en citons par exemple les applications en biologie, en biotechnologie (marquage fluorescent) et en imagerie médicale (détection de certaines cellules cancéreuses).

Bibliographie

- [Baron'03] T. Baron, B. Pelissier, L. Perniola, F. Mazen, J. M. Hartmann and G. Rolland, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1444 381–384
- [Baron'04] T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon, M. Dupuy, *J. Cryst. Growth* 209 (2000) 1004
- [Batra'07] Y. Batra, D. Kabiraj and D. Kanjilal, *Solid State Communications* 143 (2007) 213–216.
- [Berbezier'06] I. Berbezier, A. Karmous, A. Ronda, A. Sgarlata, A. Balzarotti, P. Castrucci, M. Scarselli, and M. De Crescenzi, *Appl. Phys. Lett.* 89, (2006) 063122.
- [Borany'99] J. V. Borany, *Solid-State Electronics*, 43 (1999) 1159-1163
- [Bostedt'04] C. Bostedt, T. van Buuren, T.M.Willey, N.Franco, L.J.Terminello, C.Heske, T.Moller *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No.20, 17 May 2004
- [Briand'99] D. Briand, M. Sarret, K. Kis-Sion, T. Mohammed-Brahim, P. Duverneuil, *Semicond. Sci. Technol.* 14 (1999) 173
- [Chatterjee'08] S. Chatterjee, *Solar Energy* 82 (2008) 9599
- [Choi'05] W.K.Choi ,Y.L.Foo ,V.Ho ,R.Nath, *Chemical Physics Letters* 416 (2005) 381-384
[Choi'99] W. K. Choi, S. Kanakaraju, Z. X. Shen, and W. S. Li, *Appl. Surf. Sci.* 144-145, 697 (1999).
- [Conibeer'06] G. Conibeer, Martin Green, Richard Corkish, Young Cho, Eun-Chel Cho, Chu-Wei Jiang, Thipwan Fangsuwannarak, Edwin Pink, Yidan Huang, Tom Puzzer, Thorsten Trupke, Bryce Richards, Avi Shalav, Kuo-lung Lin, *Thin Solid Films* 511–512 (2006) 654–662
- [Danielson'06] D.T. Danielson, D.K. Sparacin, J. Michel, L.C. Kimerling, *J. Appl. Phys.* 100, 83507 (2006)
- [Ding'07] L. Ding, T. P. Chen, M. Yang, J. I. Wong, Y. Liu, and S. F. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 90, 103102 (2007).
- [Duguay'05] S. Duguay, J.J. Grob, A. Slaoui, Y. Le Gall, M. Amann-liess, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 104333
- [Efros'00] A. L. Efros and M. Rosen, *The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals*, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000.

- [Fukuda'01] H. Fukuda, S. Sakuma, T. Yamada, S. Nomura, M. Nishino, T. Higuchi and S. Oshima, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 3524.
- [Green'06] M. A. Green, *Third Generation Photovoltaics*, Springer 2006
- [Helm'05] M. Helm, J. M. Sun, J. Potfajova, T. Dekorsy, B. Schmidt, W. Skorupa, *Efficient silicon based light emitters*, *Microelectronics Journal* 36 (2005) 957-962.
- [Kanemitsu'92] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, and Y. Maeda, *Appl. Phys. Lett.* 61, 2187 (1992).
- [Karmous'06] A. Karmous, I. Berbezier, and A. Ronda, *PHYSICAL REVIEW B* 73, 075323 2006
- [Kartopu'05] G. Kartopu, V. A. Karavanskii, U. Serincan, R. Turan, R. E. Hummel, Y. Ekinci, A. Gunnæs, and T. G. Finstad, *phys. stat. sol. (a)* 202, No. 8, 1472–1476 (2005).
- [Kobayashi'06] S. Kobayashi, M. Imaeda, S. Matsumoto, *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 889–892
- [Kulakci'06] M. Kulakci, U Serincan and R Turan *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 1527–1532
- [Landsberg'93] P.T. Landsberg, H. Nussbaumer, G. Willeke, *J. Appl. Phys* 74 (1993) 1451
- [Legrand'02] B. Legrand, V. Agache, T. M'elin, J.P.Nys, V.Senez, D.Stiévenard, *J. Appl. Phys.* 91, 106 (2002)
- [Maeda'91] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu and Y. Masumoto, *Appl. Phys. Lett.* 59, 3168 (1991).
- [Maeda'95] Y. Maeda, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 1658
- [Mathieu'04] Henry Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5e édition, DUNOD, (2004).
- [Niquet'00] Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, *Appl.Phys.Lett.*, Vol.77, No.8, 21 August 2000
- [Nozik'01] A.J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 52 (2001) 193
- [Nozik'02] A. J. Nozik, *Physica E* 14 (2002) 115 - 120
- [Nuryadi'00] R. Nuryadi, Y. Ishikawa, and M. Tabe, *Appl. Surf. Sci.* 159, 121 (2000)

- [Ono'99] Y. Ono, M. Nagase, M. Tabe, and Y. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 38, L789 (1999).
- [Paine'93] D.C. Paine, C. Caragianis, T.Y Kim, Y. Shigesato et T. Ishahara, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2842
- [Shockley'61] W. Shockley and Hans J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32, 510 (1961).
- [Skorupa'03] W. Skorupa, L. Rebohl and T. Gebel, Group-IV, nanocluster formation by ion-beam synthesis, *Appl.Phys. A* 76, 1049 (2003)
- [Smaali'08] K. Smaali, M. Molinari, A. El Hdiy and M. Troyon, High resolution scanning near-field EBIC microscopy. In: *Advanced Techniques and Applications on Scanning Probe Microscopy*, 2008: 69-88
- [SSTL'08] Surface Science & Tribology Laboratory, Current Research topics, (consulté 10.09.2008). Disponible sur:
<http://www.sstl.t.u-tokyo.ac.jp/research/index.html>
- [Suwaree'06] Suwaree S, Supachok Thainoi, Songphol Kanjanachuchai, Somsak Panyakeow, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2968-2974
- [Szkutnik'08] P. D. Szkutnik, A. Karmous, F. Bassani, A. Ronda, I. Berbezier, K. Gacem, A. El Hdiy and M. Troyon, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 41, 103 (2008)
- [Taraschi'03] G. Taraschi, S. Saini, W. W. Fanet, L. C. Kimerling, *J. Appl. Phys.* 93, 9988 (2003)
- [Thean'02] A. Thean et J.P. Leburton, *IEEE Potentials* 21(4) 35 - 40 (2002).
- [Tiwari'95] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, H. Hanafi, W. Chan, and D. Buchanan, *IEDM Tech. Dig.* 95, 521 (1995).
- [Tiwari'96] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé and K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1377 (1996).
- [Troyon'07] M. Troyon, K. Smaali, M. Molinari, A. El Hdiy, G. St-Girons, G. Patriarche, *Semicond. Sci. Technol.* 22 (2007) 755.
- [Walters'05] R. J. Walters, George I. Bourianoff, H.A. Atwater, *nature materials*, 4 (2005).

Chapitre II :

Étude de structures contenant des nanocristaux de Ge par des techniques de caractérisations électriques I–V et C–V

Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés globales de transport et de piégeage de charges dans un plan de nanocristaux de germanium (nc-Ge) auto-organisés sur une couche de SiO₂ et recouverts avec une couche de silicium amorphe (a-Si) déposée par épitaxie.

L'objectif de ce travail n'est pas d'étudier la structure MOS, toutefois comme l'architecture des structures étudiées est assez proche de celle d'une structure MOS, nous allons dans un premier temps rappeler les propriétés de cette dernière. Ainsi, nous décrirons les régimes de fonctionnement et les mécanismes de conduction les plus communs dans une structure MOS. Dans un deuxième temps nous donnerons des détails expérimentaux sur les caractéristiques des échantillons étudiés et sur les mesures effectuées.

Le dernier paragraphe, que nous consacrons aux résultats, sera divisé en deux parties. Dans la première partie nous nous intéresserons à l'effet de présence des nanocristaux sur le transport de charges dans la structure. Pour cela nous utiliserons la technique courant - tension (*I-V*) à différentes températures. Nous nous concentrerons particulièrement sur l'effet de paramètres liés à l'élaboration des nanocristaux: leur taille et leur densité moyennes. Dans la deuxième partie nous étudierons le piégeage de charges dans les nc-Ge par la technique capacité-tension (*C-V*) à haute fréquence (1 MHz). D'une part, nous mettrons l'accent sur la concurrence entre l'effet de la taille des nanocristaux et celui de leur densité. D'autre part, nous étudierons l'effet de la température sur l'émission des charges piégées dans les nanocristaux.

1. Physique de la structure MOS

La structure MOS (Métal-Oxyde-Silicium) est la structure de base de plusieurs types de composants de la technologie silicium. Elle est constituée d'un oxyde (souvent SiO_2) déposé sur un substrat de silicium (*figure 2.1*). Une électrode métallique (typiquement en silicium polycristallin) est déposée sur l'oxyde, elle est appelée "grille". L'épaisseur de l'oxyde varie de quelques centaines de nanomètres à quelques nanomètres, toutefois l'objectif industriel est de la réduire de plus en plus. Selon le dopage du substrat on parle de p-MOS ou de n-MOS.

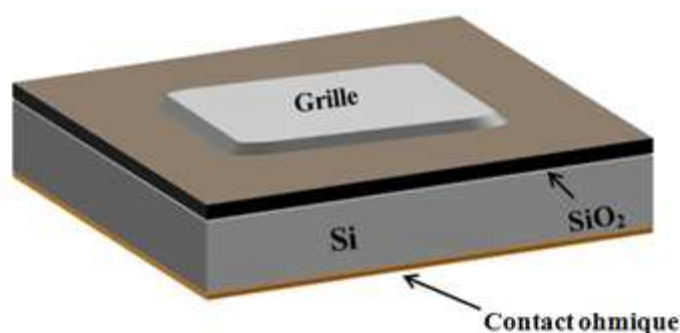


Figure 2.1: Composition d'une structure MOS.

1.1. La structure MOS idéale

1.1.1. Structure MOS idéale non polarisée

Une structure MOS est considérée comme idéale si les conditions suivantes sont réalisées:

- Il n'existe pas de différence entre les travaux de sortie du métal et du semiconducteur.
- Il n'y a pas de charge électrique dans l'oxyde
- Il n'y a pas d'états électroniques à l'interface oxyde/silicium

Dans ce cas les structures de bandes d'énergie des trois matériaux vont s'ajuster par rapport au niveau du vide. La structure MOS est alors dans la condition dite de bandes plates.

On considère une structure MOS composée d'un oxyde de silicium d'épaisseur T_{ox} , de surface S et sur laquelle est déposée une grille métallique. Le semiconducteur est en silicium dopé p (le niveau de Fermi est proche du haut de la bande de valence). Dans l'hypothèse d'idéalité, il n'y a pas de champ électrique dans l'isolant ni dans le semiconducteur.

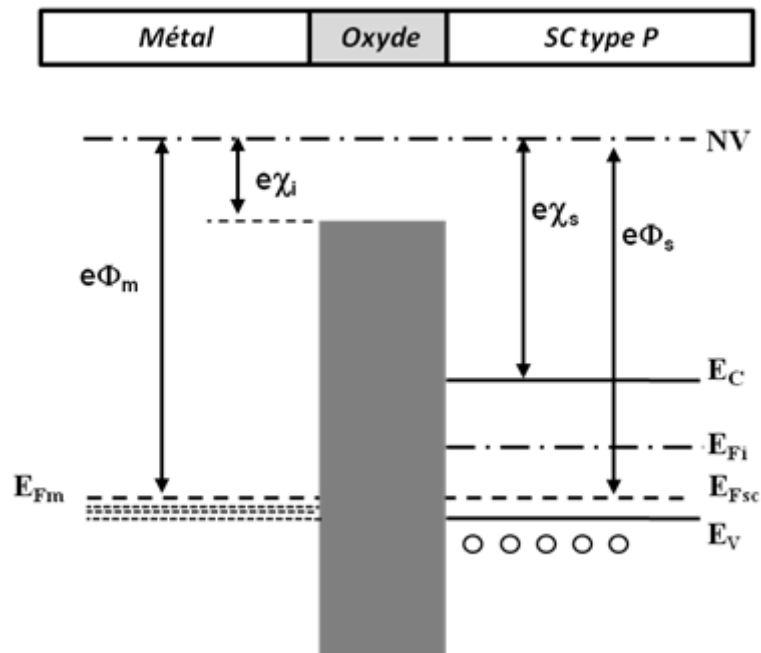


Figure 2.2: Diagramme de bandes d'énergie d'une structure MOS idéale à l'équilibre thermodynamique (bandes plates).

Dans cette structure $e\Phi_m$ est le travail de sortie caractérisant la grille. $e\Phi_s$ et $e\chi_s$ sont le travail de sortie et l'affinité électronique caractérisant le semiconducteur (Si). Quant à $e\chi_s$, il représente l'affinité électronique de l'oxyde. E_{Fsc} et E_{Fi} représentent la position du niveau de Fermi du semiconducteur dopé et sa position intrinsèque (E_{Fi} est relativement au milieu du gap du semiconducteur) et E_{Fm} représente la position du niveau de Fermi du métal. Les niveaux E_C et E_V correspondent respectivement aux positions du plus bas niveau de la bande de conduction et le plus haut niveau de la bande de valence.

1.1.2. Structure MOS idéale polarisée

En appliquant une différence de potentiel V_g (appelée tension grille) entre la grille et le semiconducteur, une zone de charge d'espace est formée au voisinage de l'interface oxyde / semiconducteur. A l'équilibre, cette charge est compensée par une charge induite Q_m de signe opposé à l'interface isolant / grille. La tension V_g peut être strictement continue ou comportant une composante alternative de faible amplitude (typiquement 10 mV) à basse ou haute fréquence.

On distingue selon la position relative du niveau de Fermi intrinsèque (E_{Fi}) par rapport au niveau de Fermi à l'interface Si / SiO₂ (E_{FS}), trois régimes. Ce sont l'accumulation, la désertion et l'inversion. Les allures des bandes d'énergie dans ces régimes sont résumées dans la *figure 2.3* avec les variations des densités de charge correspondantes ainsi que les champs électriques et tensions correspondants.

1.1.2.1. Régime d'accumulation

Si l'on polarise la grille négativement par rapport au semiconducteur (type p), les trous libres (porteurs majoritaires) du semiconducteur s'accumulent à l'interface isolant/semiconducteur. La polarisation V_g appliquée à la grille se répartit entre une tension Ψ_s tenue par le semiconducteur et une tension V_{ox} tenue par l'isolant. La tension Ψ_s est appelée potentiel de surface du semiconducteur ; il traduit la courbure de bandes du substrat à l'interface isolant/semiconducteur.

$$\text{On a donc } V_g = \Psi_s + V_{ox}; \quad \Psi_s < 0 \quad (2.1)$$

$$\text{avec } e \Psi_s = E_C(x=0) - E_C(x \rightarrow \infty).$$

x étant l'abscisse d'un axe ayant pour origine l'interface Si / SiO₂ et dirigé vers le substrat perpendiculairement à cette interface.

1.1.2.2. Régime de désertion

En polarisant la grille positivement par rapport au silicium, les trous libres sont chassés de l'interface vers le volume du substrat. Il se crée alors une large zone désertée de charges mobiles correspondant à une charge d'espace négative côté semiconducteur Q_{DEP} . Le potentiel de surface est alors compris entre 0 et Ψ_B ($0 < \Psi_s \leq \Psi_B$). Ψ_B est appelé potentiel de volume ; il est donné par l'expression:

$$\psi_B = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_A}{n_i} \quad (2.2)$$

N_A : concentration d'atomes accepteurs dans le semiconducteur

n_i : densité de porteurs libres du semiconducteur intrinsèque.

e, k, T : sont, respectivement, la charge élémentaire, la constante de Boltzmann et la température absolue.

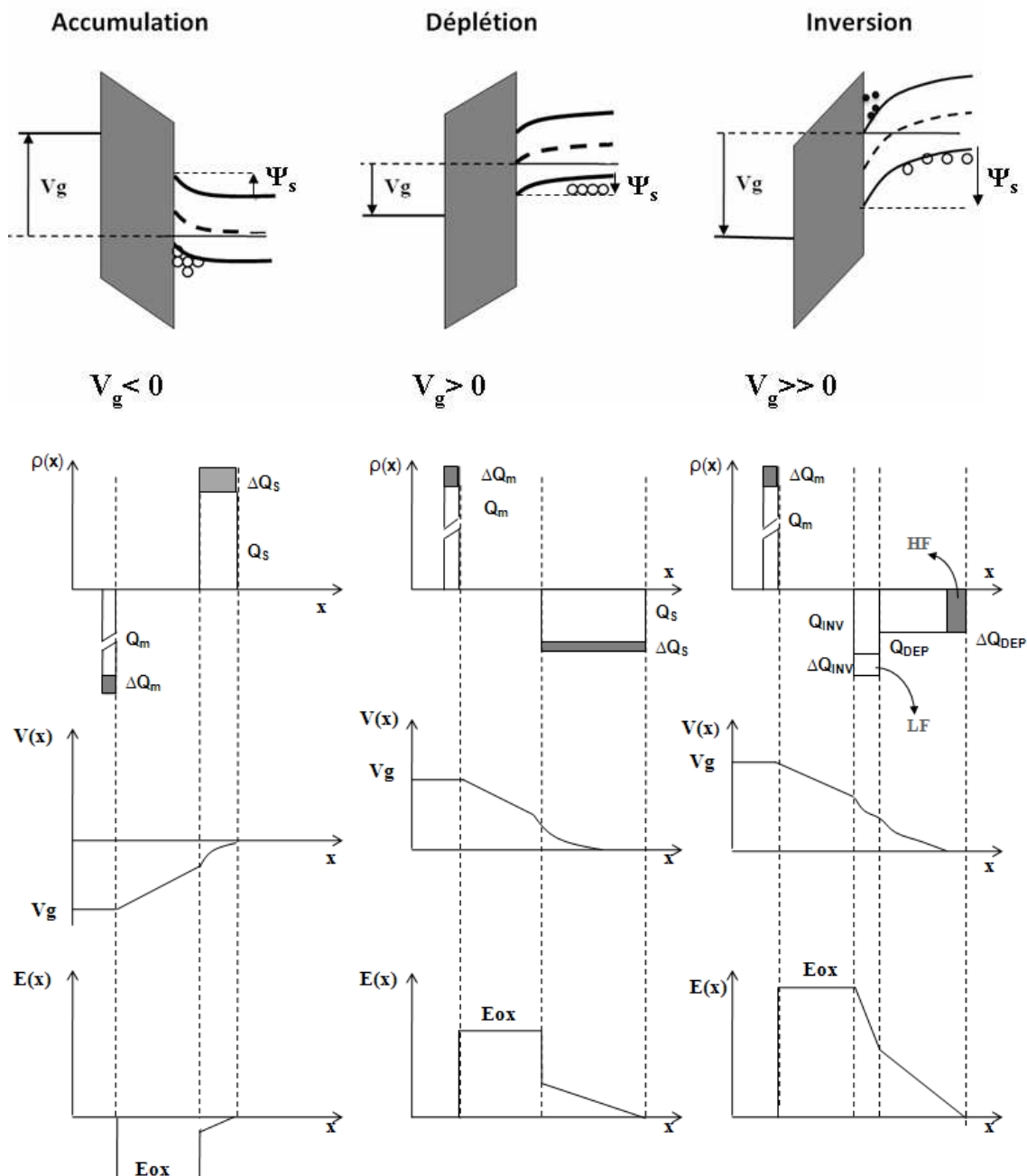


Figure 2.3 : Diagrammes énergétiques, densités de charge, potentiels électriques et champs électriques d'une structure MOS idéale polarisée dans ses trois régimes.

1.1.2.3. Régime d'inversion

Lorsque la polarisation positive de la grille augmente, la courbure de bandes du semiconducteur s'accroît. Il arrive un moment où le niveau E_{CS} (le plus bas niveau de la bande de conduction) à l'interface isolant / semiconducteur devient plus proche du niveau de Fermi E_{FS} que le niveau E_{VS} (le plus haut niveau de la bande de valence) n'est proche de E_{FS} dans le volume. La concentration des électrons (porteurs minoritaires) à l'interface devient supérieure à la concentration d'impuretés ionisées (égale à la concentration des porteurs majoritaires dans l'hypothèse où tous les atomes accepteurs sont ionisés à la température considérée). Il y a donc apparition d'une couche d'inversion entre la zone désertée et l'interface, soit une charge négative supplémentaire Q_{INV} .

1.2. Capacité de la structure MOS

1.2.1. Cas d'une structure idéale

Nous avons vu que la structure MOS possède trois régimes de fonctionnement qui sont: l'accumulation, la désertion et l'inversion. Ces régimes sont distingués dans une caractéristique $C-V$ comme le montre la *figure 2.4*.

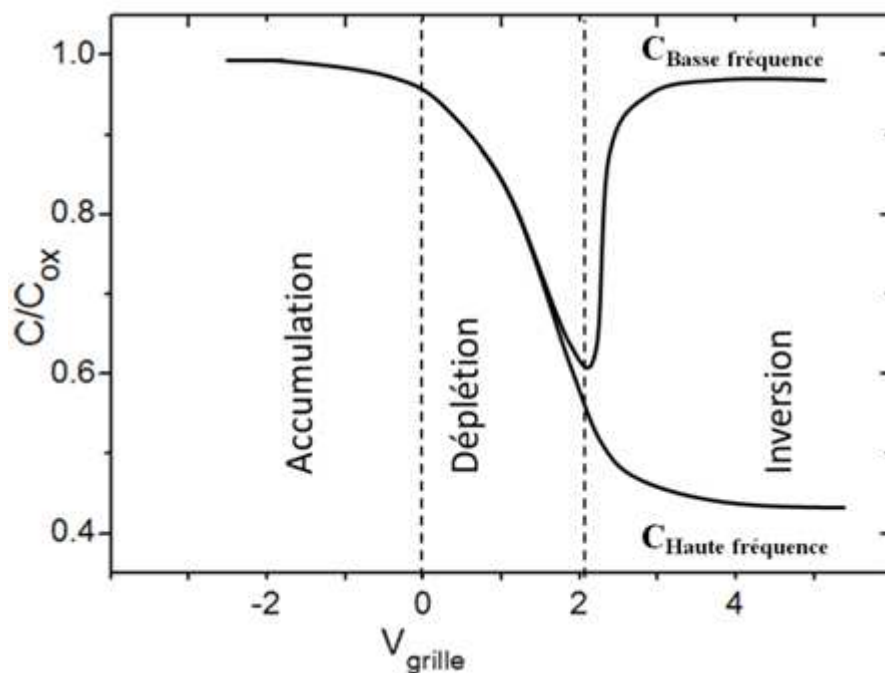


Figure 2.4 : Caractéristique $C-V$ typique d'une structure p-MOS idéale.

En régime d'accumulation, la distribution des charges est toujours équilibrée. A chaque accroissement de la charge du côté grille correspond un accroissement du côté substrat. La structure est donc équivalente à un condensateur plan dont l'épaisseur est celle de l'isolant. Cette capacité est indépendante de V_g (tant que $V_g < 0$) et de la fréquence car elle met en mouvement des porteurs majoritaires (on la note C_{ox}).

En régime de déplétion toute modulation de la charge côté grille est équilibrée par une avancée ou un recul de la zone de charge d'espace; la structure est alors équivalente à deux condensateurs de capacités C_{ox} et C_s , mis en série.

En régime d'inversion, à basse fréquence, les porteurs minoritaires ayant le temps d'être générés thermiquement, l'accroissement de la charge positive côté grille est compensé par l'augmentation de la charge dans la couche d'inversion. Par contre à haute fréquence, la génération des porteurs minoritaires ne peut suivre la modulation de la polarisation. Les porteurs majoritaires s'éloignent alors de la zone de charge d'espace, augmentant sa largeur.

Enfin, un autre état peut être distingué dans la caractéristique C-V d'une structure MOS, c'est celui de la désertion profonde. Situé dans la gamme de tension de l'inversion, ce régime provient de l'état hors équilibre de la structure. En régime d'inversion, il y a trois couches dans le substrat : le volume, la ZCE et la zone d'inversion. A l'équilibre, la ZCE a une épaisseur limitée. Le reste de la charge négative est assuré par la couche d'inversion. En régime de désertion profonde, la couche d'inversion n'existe pas et la ZCE s'étale loin dans le substrat. Il y a alors décroissance de la capacité totale.

1.2.2. Cas d'une structure réelle

Nous avons jusqu'ici traité le cas d'une structure MOS idéale où l'oxyde est supposé être dépourvu de charges. Dans le cas réel ce dernier peut contenir des charges fixes dans son volume. L'existence de ces charges fait translater la courbe C-V suivant l'axe des tensions. En effet pour établir la condition de bandes plates il faut appliquer à la grille une tension V_{FB} qui s'exprime par :

$$V_{FB} = - \int_0^{t_{ox}} \frac{\rho_f(x).x.dx}{\epsilon_{ox}} \quad (2.3)$$

où ρ_f représente la densité volumique de charges fixes dans l'oxyde. Cette équation montre que l'influence des charges dépend non seulement de leur densité mais aussi de leur localisation (plus les charges sont proches de l'interface Si/SiO₂ plus V_{FB} est important). Pour des charges fixes positives, la courbe C-V est décalée vers la gauche. Dans le cas des charges fixes négatives, le décalage se fait vers la droite (figure 2.5).

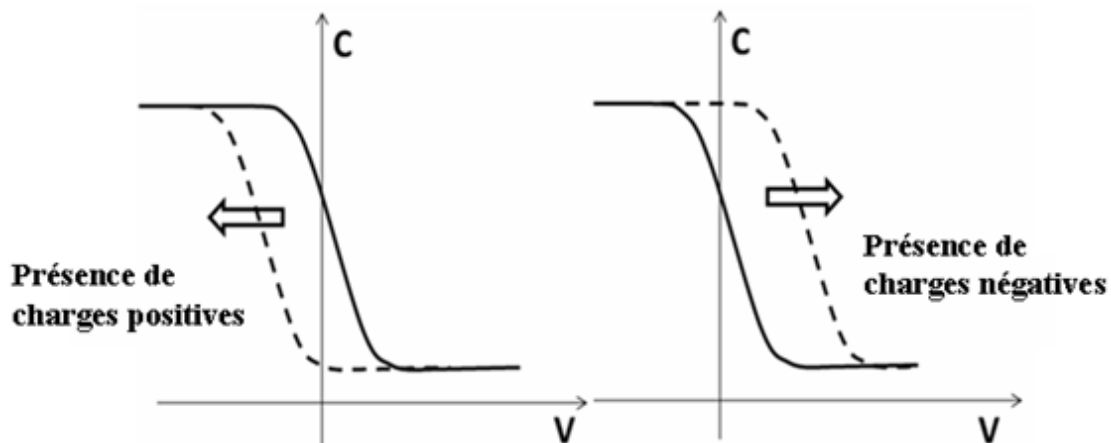


Figure 2.5 : Décalage de la caractéristique C-V à haute fréquence d'une structure p-MOS en fonction de la nature de la charge fixe se trouvant dans le volume de l'oxyde.

1.2.3. Cas d'une structure contenant des nanocristaux

Dans de nombreuses nouvelles applications en microélectronique et en optoélectronique (Mémoires, dispositifs luminescents, ...etc.) une structure MOS peut contenir des nanocristaux. Dépendants de la technique d'élaboration (implantation ionique, CVD, épitaxie, ...etc.) ceux-ci peuvent soit être distribués dans tout le volume de l'oxyde, soit contenus dans un plan enterré dans l'oxyde.

Prenons par exemple le cas réel de la mémoire non volatile où un plan de nanocristaux de Ge (ou de Si) isolés dans une matrice d'oxyde SiO₂. La figure 2.6-a) présente le diagramme de bandes d'énergie de cette structure en régime de déplétion dans le cas où le substrat est un silicium de type p.

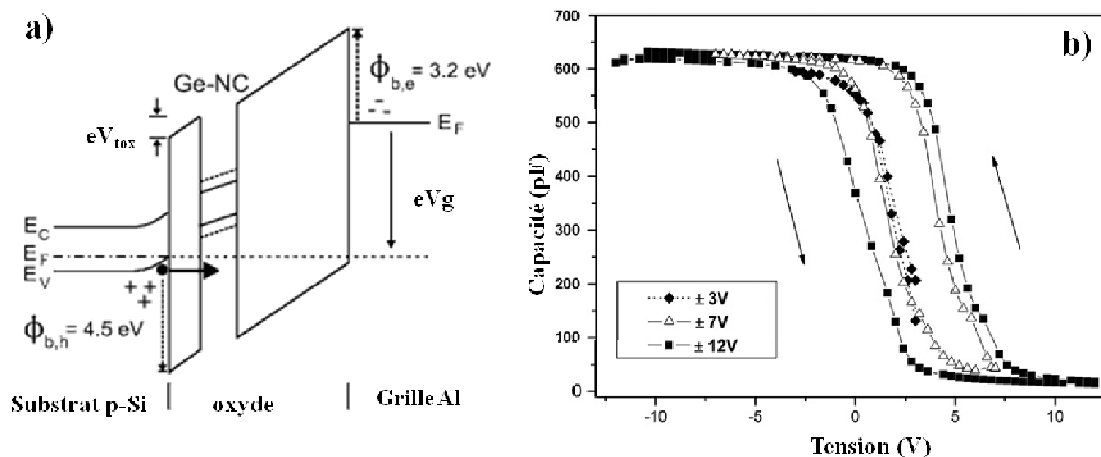


Figure 2.6: a) Diagramme de bandes d'énergie en régime d'accumulation d'une structure MOS contenant des nc- Ge. b) Exemple de caractéristique capacité – tension obtenue sur ce type de structures [Park'07].

La figure 2.6-b) montre l'effet de piégeage de charges sur des caractéristiques capacité – tension typiques obtenues sur ce type de structures. Dans ce cas, le piégeage de n charges supposées stockées dans chacun des nanocristaux induit un décalage de la tension de bande plates dont l'expression a été rapportée par Tiwari *et al.* [Tiwari'95, Tiwari'96]:

$$\Delta V_{FB} = \frac{e.n.D}{\epsilon_{ox}} \cdot \left(d_{TO} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_{Ge}} \cdot d_{nc} \right) \quad (2.4)$$

où D et d_{nc} sont respectivement la densité surfacique des nanocristaux et leur diamètre moyen, et e représente la charge d'un électron. ϵ_{Ge} et ϵ_{ox} sont les permittivités du germanium et du SiO_2 .

2. Mécanismes de transport dans une structure MOS

Les mécanismes de transport dans une structure MOS sont multiples. Des travaux ont trouvé que les propriétés de transport sont étroitement liées aux conditions d'élaboration de la structure: composition, épaisseur, densité et niveau d'énergie des pièges [Yang'04]. Les mécanismes reportés sont multiples, ils sont résumés dans la figure 2.7 [Skorupa'03]. Ce sont l'injection Fowler-Nordheim [Lenzlinger'69, [DiMaria'76, Weinberg'77, Yang'04, Kameda'98], la conduction tunnel directe [Hou'02], la conduction tunnel assistée par des

pièges [Gehring'03], l'effet Pool-Frenkel [Simmons'67], la conduction par sauts (hopping) [Hartstein'75] et la conduction tunnel de bande à bande [Vexler'04].

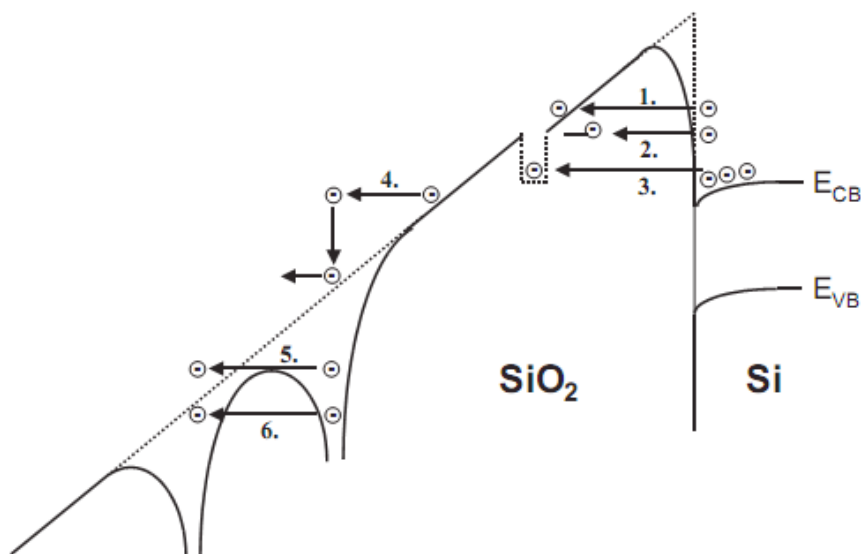


Figure 2.7: Schéma résumant les différents mécanismes de transport [Skorupa'03] : 1. Conduction Fowler-Nordheim; 2. Conduction tunnel assisté par des pièges; 3. Injection tunnel direct vers les nanocristaux; 4. Conduction de bande à bande; 5. Conduction Poole-Frenkel et 6. Conduction par sauts (Hopping conduction).

En général pour une structure MOS donnée, seulement un ou deux mécanismes à la fois contrôlent le transport de courant [Yang'04]. Dans ce qui suit, nous nous limiterons à un bref rappel sur quelques processus de conduction apparaissant généralement dans les structures actuelles.

2.1. Conduction par injection Fowler-Nordheim

En présence d'un fort champ électrique, la barrière de potentiel vue par les électrons devient triangulaire. La conduction dans ce cas est du type Fowler-Nordheim (F-N) [Fowler'28]. Les électrons passent de la bande de conduction du substrat à la bande de conduction de l'oxyde par effet tunnel à travers une épaisseur "effective" inférieure à l'épaisseur réelle de l'oxyde. Ce type de courant est le plus souvent utilisé dans la programmation des mémoires, car la conduction dans les oxydes des structures MOS est essentiellement due à ce type d'effet [Lenzlinger'69, DiMaria'76, Weinberg'77, Yang'04].

Le diagramme de bandes d'énergie d'une structure MOS avec une forte tension appliquée à l'électrode (grille) est représenté en *figure 2.8*. Dans ce cas, la structure est le siège d'une émission tunnel du type F-N à travers la barrière triangulaire, vers la bande de conduction de l'oxyde. Une émission de trous de la bande de valence du silicium est aussi possible, cependant à cause du fait que la hauteur de barrière est élevée, cette émission est très peu probable.

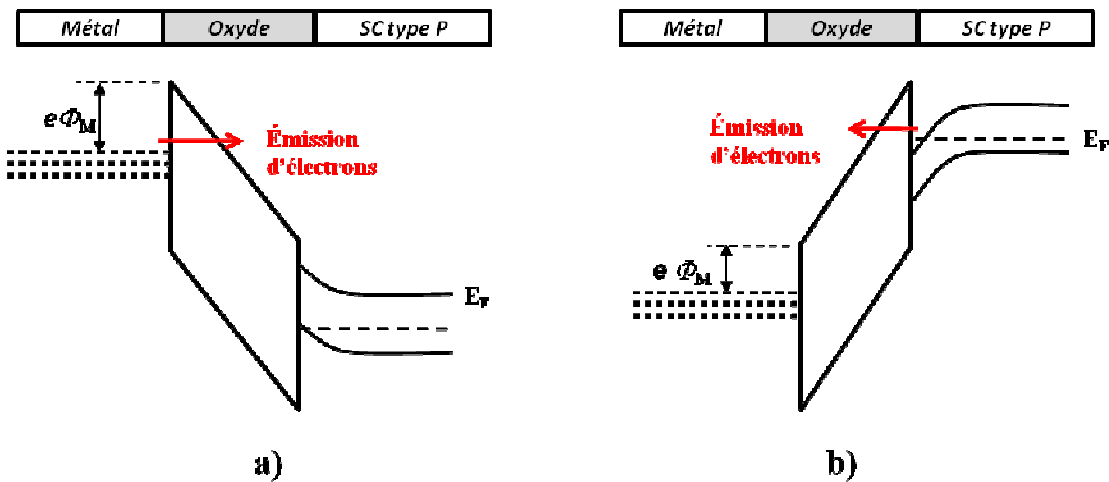


Figure 2.8: Schéma montrant la conduction Fowler-Nordheim dans une structure MOS fortement polarisée a) négativement et b) positivement.

Ce mécanisme a été expliqué pour la première fois par Fowler et Nordheim en 1928 [Fowler'28] pour une structure Métal-Vide-Semiconducteur. Lenzlinger et Snow [Lenzlinger'69] ont rapporté en 1969 une étude sur la conduction FN dans une structure MOS dans laquelle ils ont expliqué que la densité de courant est bien décrite par la formule classique de Fowler et Nordheim [Fowler'28, Weinberg'82].

$$J = C E^2 \exp\left(-\frac{\beta}{E}\right) \quad (2.5)$$

E étant le champ électrique externe et les constantes C et β sont données par:

$$C = \frac{e^3 m_e}{16\pi^2 \hbar m_{ox} \phi_b} = 1.54 \times 10^{-6} \frac{m_e}{m_{ox}} \frac{1}{\phi_b} (A/V^2) \quad (2.6)$$

$$\beta = \frac{4}{3} \frac{(2m_{ox})^{\frac{1}{2}}}{e\hbar} \phi_0^{\frac{3}{2}} \quad (2.7)$$

$$= 6.83 \times 10^{-7} \left(\frac{m_{ox}}{m_e} \right)^{1/2} \phi_b^{3/2} \text{ (V/cm)} \quad (2.8)$$

où e est la charge de l'électron; m_e et m_{ox} sont respectivement les masses de l'électron dans le vide et dans l'oxyde; \hbar est la constante réduite de Planck et ϕ_b la hauteur de barrière (en eV) entre l'électrode injectante et l'oxyde.

2.2. Conduction par effet tunnel direct

Dans les structures MOS de première génération, les oxydes utilisés avaient une épaisseur de l'ordre de 70 à 1000Å [Ranuarez'06], mettant la conduction par effet tunnel direct improbable. Cependant avec la miniaturisation des composants, les oxydes deviennent de plus en plus minces, ainsi pour des épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres l'injection de type tunnel direct à faibles champs électriques n'est plus négligeable.

Prenons par exemple les diagrammes énergétiques (*figure 2.9*) d'une structure MOS à grille en silicium polycristallin (Si-poly) fortement dopé (n^+). Lorsque celle-ci est polarisée négativement (*figure 2.9-b*), la barrière n'est plus triangulaire mais approximativement trapézoïdale (en négligeant l'effet de la force image [Mao'01]). Le potentiel à travers l'oxyde étant inférieur à la barrière de potentiel à l'interface Si-poly/SiO₂, le modèle de Fowler-Nordheim n'est plus valide [Ranuarez'06]. La densité de courant tunnel direct est alors donnée par l'expression:

$$J = \frac{2q}{(2\pi)^3 \hbar} \int_0^\infty (f_1 - f_2) \left\{ \iint P dk_y dk_z \right\} dE \quad (2.9)$$

où P est la probabilité de passage d'un électron par effet tunnel, E est l'énergie totale d'un électron, k_y et k_z sont les vecteurs d'onde dans le plan de la barrière de potentiel, f_1 et f_2 sont les probabilités d'occupation d'un état de chaque côté de la barrière. Ces dernières sont données par l'expression de la fonction de distribution de Fermi-Dirac. En supposant qu'une masse effective unique peut être utilisée pour l'électron dans les trois régions, et après intégration de la fonction de Fermi-Dirac, l'expression de la densité de courant devient [Ranuarez'06]:

$$J = \frac{4\pi e m_x^* k T}{h^3} \int_0^\infty P(E_x) S(E_x) dE_x \quad (2.10)$$

où h est la constante de Planck, m_x^* et E_x sont respectivement la masse effective et l'énergie cinétique de l'électron dans la direction perpendiculaire à la barrière de potentiel. $S(E_x)$ est une fonction dérivée de l'intégration de la fonction de Fermi-Dirac. Elle est donnée par :

$$S(E_x) = \ln \left\{ \frac{1 + \exp [(E_{fs} - E_x)/kT]}{1 + \exp [(E_{fg} - E_x)/kT]} \right\} \quad (2.11)$$

Où E_{fs} et E_{fg} sont respectivement les niveaux de Fermi dans le semiconducteur et dans la grille.

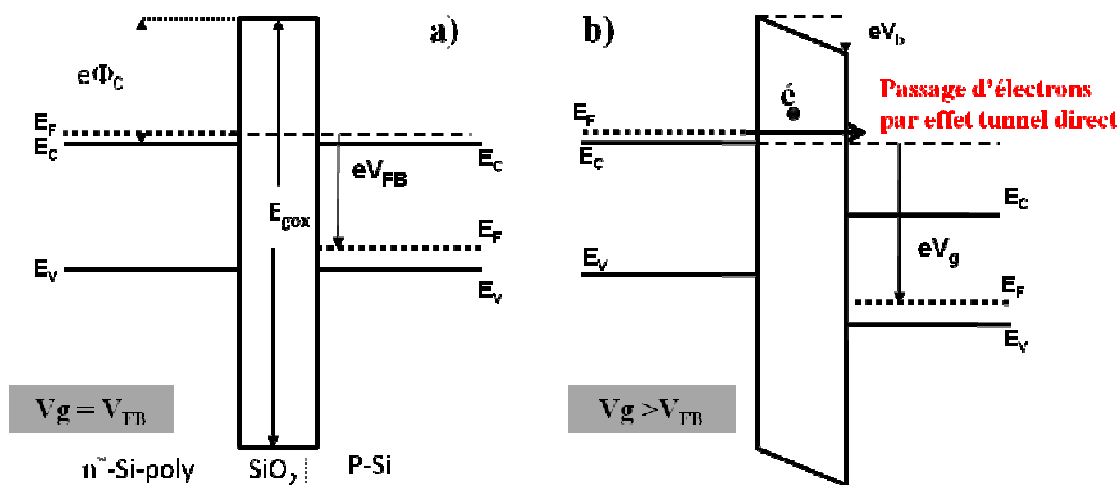


Figure 2.9: Schéma d'une structure MOS poly-Si(n+)/SiO₂ mince/ Si(p), a) en condition de bandes plates, b) suite à l'application d'une tension faible induisant le passage d'électrons par effet tunnel direct.

Le calcul de cette intégrale étant difficile, différentes approximations ont été proposées mais elles présentent toutes des manques. L'une des expressions de la densité du courant tunnel les plus abouties est celle proposée par Schuegraf *et al.* [Schuegraf'94]:

$$J = \frac{e^3}{16\pi^2\hbar\phi_b} E_{ox}^2 \times \int_{E_v}^{E_c} \exp \left\{ -\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_{ox}}\phi_b^{3/2}}{\hbar e E_{ox}} \left[1 - \left(\frac{eV_{ox}}{\phi_b} \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (2.12)$$

où e est la charge de l'électron; m_{ox} est la masse de l'électron dans l'oxyde; \hbar est la constante réduite de Planck et ϕ_b la hauteur de barrière (en eV). E_{ox} et V_{ox} sont respectivement le champ électrique et le potentiel dans l'oxyde.

2.3. Conduction tunnel assistée par des pièges

La miniaturisation des composants, fait que les oxydes de grille sont de plus en plus minces et dans ce cas le pré-claquage (*soft breakdown*) apparaissant à basses tensions devient un problème à surmonter. Ainsi d'autres diélectriques ont été développés comme les oxydes de nitrure thermiques SiO_xN_y . Dans ce type d'oxyde le mécanisme de transport dominant est l'effet tunnel assisté par des pièges [Yang'04].

La *figure 2.10*, montre un diagramme de bandes d'énergie d'une structure MOS avec du SiON comme oxyde contenant des pièges. Le processus de conduction à travers cette structure se fait en deux étapes ; sous l'effet du champ électrique appliqué les électrons injectés passent par effet tunnel direct d'abord vers le piège se trouvant dans l'oxyde, puis par effet tunnel vers la bande de conduction de l'oxyde.

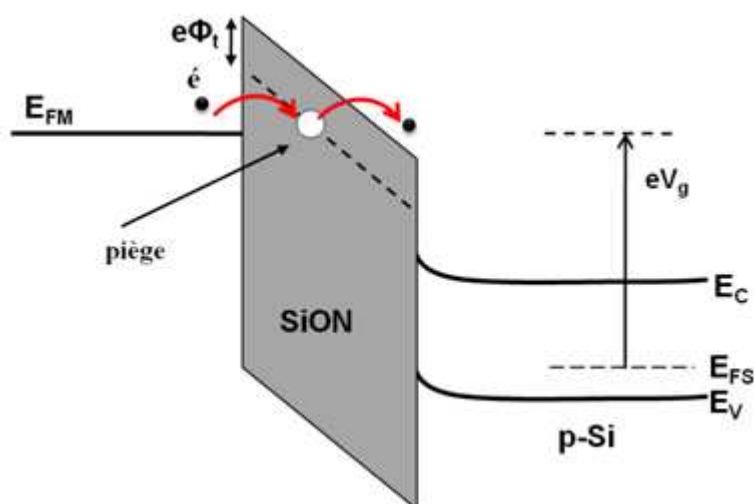


Figure 2.10 : Schéma de la conduction tunnel assistée par des pièges où un électron passe par effet tunnel direct vers un piège puis vers la bande de conduction de l'isolant.

La densité de courant lorsque le transport se fait par ce mécanisme a pour expression [Perera'03, Yang'04].

$$J \propto \exp \left\{ - \frac{8\pi \sqrt{2qm_{ox}}}{3hE_{ox}} \Phi_t^{3/2} \right\} \quad (2.13)$$

où E_{ox} est le champ électrique dans l'oxyde, m_{ox} est la masse de l'électron dans l'oxyde et Φ_t est l'énergie du piège

2.4. Cas d'une structure contenant des nanocristaux

Dans le cas d'une structure MOS contenant des nanocristaux, en plus des mécanismes de transport que nous avons présentés précédemment, d'autres phénomènes liés à la présence des nanocristaux apparaissent. Parmi ces phénomènes nous trouvons l'effet tunnel résonant et le blocage de Coulomb que nous rappelons ici brièvement.

2.4.1. Effet tunnel résonant

L'effet tunnel résonant apparaît lorsqu'un électron (ou un trou) traverse une structure à double barrière et que lors de ce passage, un ou plusieurs niveaux discrets du puits quantique servent de "pont". Considérons la structure double barrières de la *figure 2.11-a*) constituée d'un nanocristal pris entre deux barrières de SiO₂. Nous supposons que les hauteurs des barrières et la largeur du puits sont telles qu'une seule sous bande de conduction est présente dans le puits et que son énergie est E_I . Sous l'action d'une polarisation positive à l'électrode d'aluminium (collecteur) ($V > 0$), l'énergie E_I du bas de la sous-bande de conduction du puits diminue (*figure 2.11-b*). Pour une certaine valeur de V , cette sous-bande se présente au niveau des états occupés de l'émetteur (Si). Les électrons de ce dernier peuvent alors traverser la première barrière par effet tunnel pour occuper la sous-bande du puits pour un moment puis traverser la deuxième barrière par effet tunnel pour atteindre le collecteur. La sous-bande de conduction du puits sert donc de pont pour assister l'effet tunnel entre le semiconducteur et l'électrode à travers les deux barrières.

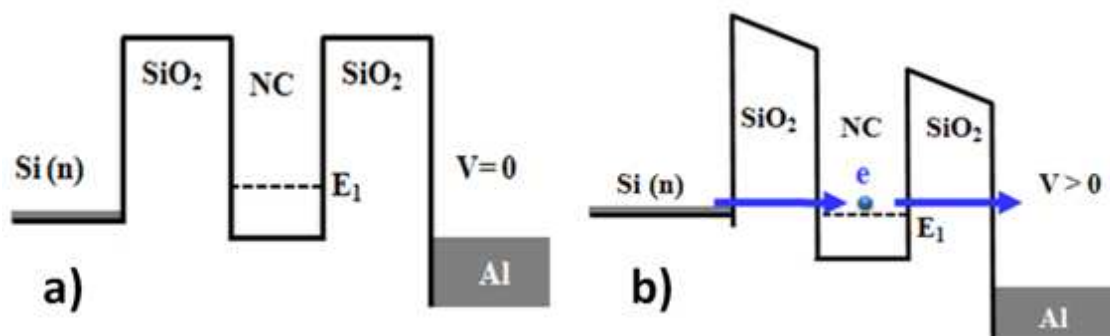


Figure 2.11 : a) Schéma de la structure à double barrières SiO₂/nanocristal/SiO₂ à $V = 0$ V. b) Passage d'un électron par effet tunnel de l'émetteur au collecteur au moment de la résonance où E_1 sert de pont.

La figure 2.12-a) montre la variation typique du courant en fonction de la polarisation dans le cas de transport par effet tunnel résonant (d'après [Oda'06]). Le courant tunnel qui est nul en l'absence de polarisation augmente avec l'application de la tension positive. Lorsque la chute de potentiel dans la première barrière atteint la valeur E_1/e [Mathieu'04], le niveau de la sous-bande s'aligne avec le bas de la bande de conduction de l'émetteur la résonance est alors atteinte et le courant atteint un maximum.

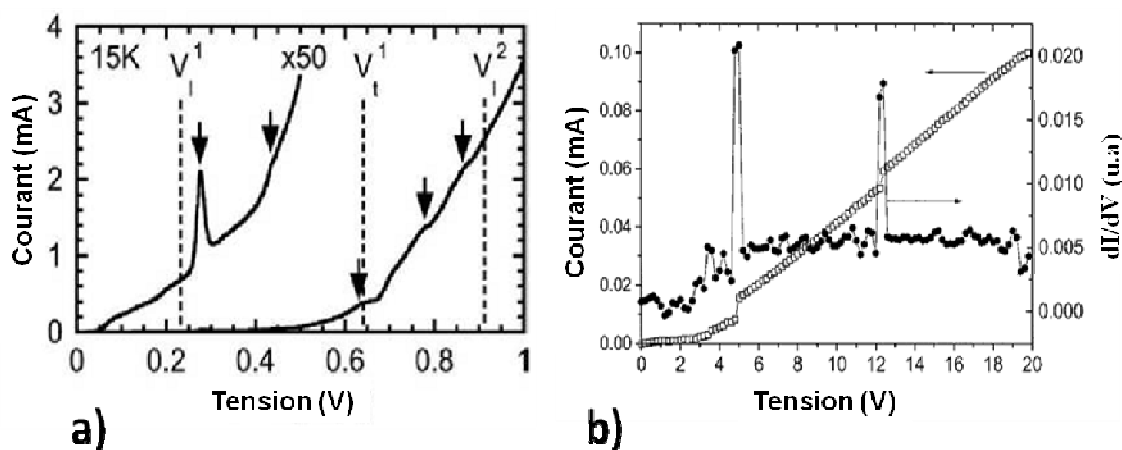


Figure 2.12 : a) Courbe typique de courant lorsque l'émetteur est un semiconducteur [Oda'06]. b) Variation de courant reportée par Wan et al. [Wan'02] lorsque l'émetteur est une électrode d'Al.

Si les deux barrières sont identiques, alors le pic de courant apparaît à $V=2E_1/e$ [Mathieu'04]. Pour $V > 2E_1/e$, E_1 passe au-dessous de la bande de conduction de l'émetteur, la résonance

disparaît et le courant tunnel diminue (pente négative). Dans le cas où le puits de potentiel contient plus d'un sous-niveau, l'augmentation de la tension entraîne l'apparition d'un nouveau pic à chaque fois qu'un sous-niveau du puits s'aligne avec un niveau occupé de l'émetteur. Dans le cas où l'émetteur est un métal (Al par exemple), la pente négative n'apparaît plus à cause de la distribution continue de l'énergie sous le niveau de Fermi [Oda'06]. D'après Wan *et al.* [Wan'02] (figure 2.12- b)) des sauts abrupts de courant sont observés au lieu des pics.

2.4.2. Blocage de Coulomb

2.4.2.1. Principe du Blocage de Coulomb

Le blocage de Coulomb est le résultat de la répulsion Coulombienne entre électrons. Lorsqu'un électron est transféré par effet tunnel entre deux régions initialement neutres et ayant la même capacité C (figure 2.13-a)), il augmente l'énergie électrostatique du système par $e^2/2C$ [Beenakker'91].

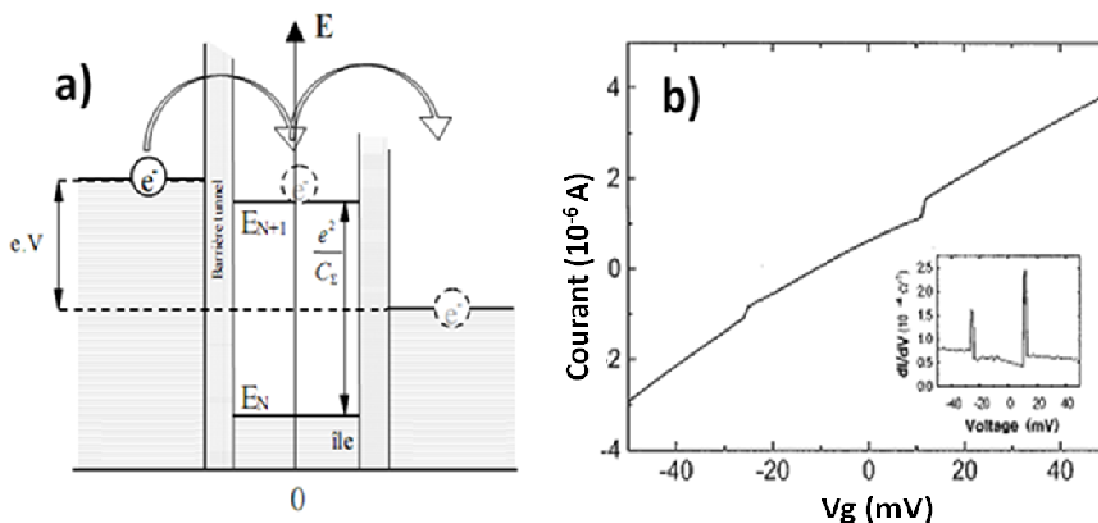


Figure 2.13: a) Diagramme de bandes illustrant le passage d'un électron à travers un îlot à blocage de Coulomb [Feltin'05], b) exemple de caractéristique courant – tension obtenue sur un dispositif à blocage de Coulomb [Kim'98].

Considérons une BQ entourée d'un isolant (cas typique d'une BQ de Si ou de Ge entourée de SiO_2). En considérant que la BQ est pleine, les électrons contenus à l'intérieur de la BQ sont confinés par la barrière de SiO_2 . En augmentant la tension de grille (V_g) aucun

courant ne peut circuler jusqu'à ce que V_g soit égale à $e^2/2C$ [Kim'98]. Un électron peut alors passer par effet tunnel vers la BQ en poussant un électron déjà contenu à l'intérieur de la BQ vers la grille. Le courant créé par le passage de cet électron se traduit par une marche (*figure 2.13-b*). Le passage d'un autre électron crée une deuxième marche, ainsi une marche est rajoutée à chaque passage d'un électron créant un escalier de Coulomb.

Pour comprendre d'une façon relativement simple la nature du transport de porteurs à travers un nanocrystal (ou boîte quantique), nous allons considérer le cas d'un condensateur classique de capacité C et à travers lequel la charge varie de façon continue (*figure 2.14*).

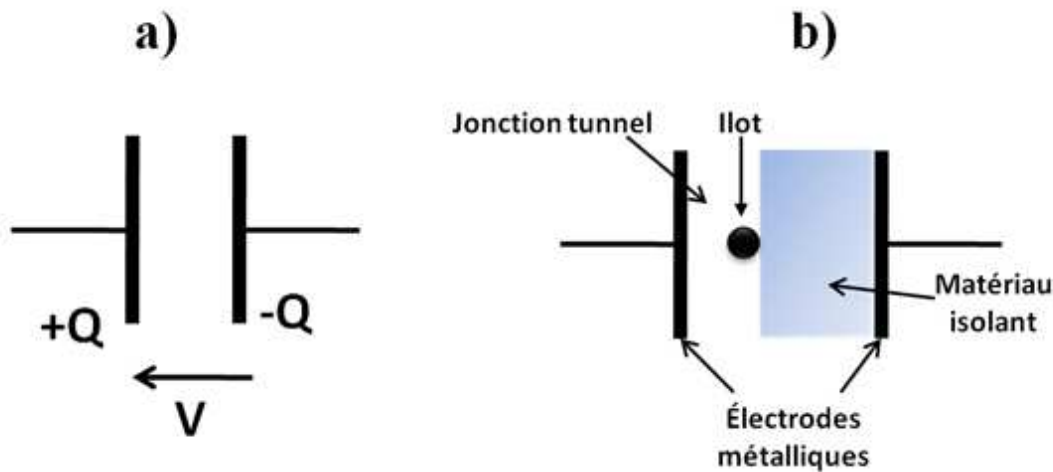


Figure 2.14 : a) Un condensateur plan classique dont les armatures sont chargées en $+Q$ et $-Q$, b) présence d'un îlot à l'intérieur du condensateur créant une jonction tunnel dont le rôle est de réguler le passage des électrons un par un.

Dans ce type de condensateurs, il est évident que la nature particulière ou granulaire des porteurs ne peut être mise en évidence. Car une variation de la tension appliquée aux bornes du condensateur induit un décalage de l'ensemble des électrons libres par rapport au réseau des ions positifs fixes constituant le métal (l'armature du condensateur). Le travail (énergie électrostatique) requis pour emmagasiner une charge $Q = C.V$ (V étant la différence de potentiel appliquée à C) est :

$$W = \int V(t)I(t)dt = \int \frac{q}{C} \frac{dq}{dt} dt = \frac{Q^2}{2C} \quad (2.14)$$

Pour mettre en évidence le caractère « granulaire » de la charge, on insère une jonction tunnel. Son rôle sera de « filtrer » les électrons de sorte qu'ils ne passent que un par un. Lorsqu'un électron entre dans un condensateur (vide) il apporte l'énergie $e^2/2C$. Pour retirer cet électron, la même énergie $e^2/2C$ sera nécessaire. Finalement, l'énergie d'échange d'un électron est e^2/C . Celle-ci est équivalente à une barrière s'opposant à l'échange d'un électron ; elle bloque son passage, d'où le nom de blocage de Coulomb. Si on met N électrons d'un coup dans le condensateur vide, l'énergie totale est $(Ne)^2/2C$.

L'énergie permettant de rajouter un électron au N électrons contenus dans le condensateur est :

$$\Delta W_{N+1,N} = W_{N+1} - W_N = \frac{e^2}{2C}(2N+1) = \frac{e^2}{C} \left(N + \frac{1}{2} \right) \quad (2.15)$$

L'énergie permettant de retirer un électron d'un condensateur contenant N électrons est :

$$\Delta W_{N-1,N} = W_{N-1} - W_N = \frac{e^2}{2C}(-2N+1) = \frac{e^2}{C} \left(-N + \frac{1}{2} \right) \quad (2.16)$$

Par conséquent, l'énergie nécessaire à l'échange d'un électron est :

$$\Delta W = \Delta W_{N+1,N} + \Delta W_{N-1,N} = \frac{e^2}{C} \quad (2.17)$$

2.4.2.2. Effet de la taille des BQs et de la température

La quantification de la charge dans un dispositif à blocage de Coulomb n'est valable que si l'énergie de charge $e^2/2C$ est très supérieure à l'énergie thermique $k_B T$ (k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue). Dans le cas où $e^2/2C \leq k_B T$, l'apport énergétique nécessaire aux électrons pour passer dans l'îlot de Coulomb n'est plus fourni par la tension appliquée aux bornes du composant, mais par l'énergie thermique. Les paliers disparaissent alors de la caractéristique courant-tension au fur et à mesure que la température augmente.

Lorsque la condition $e^2/2C > k_B T$ est remplie, l'énergie thermique ne suffit pas à un électron pour surmonter la barrière d'énergie due à l'énergie de charge. Il a donc besoin d'une source de tension extérieure contrôlable. Ainsi pour que les effets de charge soient observés à température ambiante ($T=300$ K), la condition d'apparition du blocage de Coulomb $\frac{e^2}{2C} > k_B T$, se traduit par une condition sur la taille des nanocristaux. En effet, à $T = 300$ K, la condition s'écrit $\frac{e^2}{2C} > 25.85 \text{ meV}$. La capacité d'un nanocristal doit alors être inférieure à la capacité thermique qui s'écrit:

$$C_{\text{Th}} = \frac{e^2}{2k_B T} \approx 3.1 \text{ aF} \quad (1 \text{ aF} = 10^{-18} \text{ F}). \quad (2.18)$$

Prenons par exemple le cas d'un nanocristal sphérique de Si entouré par du SiO_2 [Kim'98]. Dans ce cas la capacité du nanocristal s'écrit:

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{Si}}R \quad (2.19)$$

où R est le rayon du nanocristal et ϵ_{Si} est la constante diélectrique du Si (prise égale à 11.7 pour le calcul [Kittel'83]). Cette relation mène à :

$$R = \frac{C}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{Si}}} \quad (2.20)$$

pour avoir $C < 3.1$ aF il faut que $R < 2.4$ nm.

Donc pour avoir le blocage de Coulomb à température ambiante dans un nanocristal de silicium enfoui dans du SiO_2 , celui-ci doit avoir un diamètre plus petit que 4.8 nm.

A l'effet de taille et de température sur l'apparition du blocage de Coulomb, nous ajoutons une condition supplémentaire liée à la contribution d'une résistance tunnel R_t caractérisant les barrières de contacts entre la boîte et les électrodes (réservoirs d'électrons). La charge et la décharge d'une boîte quantique peuvent être exprimées classiquement par une constante de temps $\Delta t = R_t C$. Si on applique la relation d'incertitude d'Heisenberg entre cette constante de temps et l'énergie de charge, on obtient : $\Delta W \times \Delta t > h \Rightarrow R_t \gg \frac{h}{e^2} \approx 26k\Omega$ (quantum de résistance).

En conclusion, l'apparition de l'effet de blocage de Coulomb est contrôlée par les deux principales conditions suivantes :

- Énergie de charge d'un électron $\gg k_B T$: $\frac{e^2}{2C} \gg k_B T \Rightarrow C \ll \frac{e^2}{2k_B T} \approx 3aF$
- Résistance tunnel \gg quantum de résistance: $R_t \gg \frac{h}{e^2}$

2.4.2.3. Effet de la dispersion des tailles des BQs

La dispersion des tailles des nanocristaux peut avoir un effet important sur les propriétés de transport des dispositifs monoélectroniques. Wang *et al.* [Wang'01] ont rapporté une étude montrant la dépendance du Blocage de Coulomb du taux de dispersion des tailles des nanocristaux dans le cas d'un transistor MOSFET à nanocristaux de Si. La *figure 2.15* montre la variation du palier de Coulomb en fonction de la dispersion de taille, telle que reporté dans cette étude.

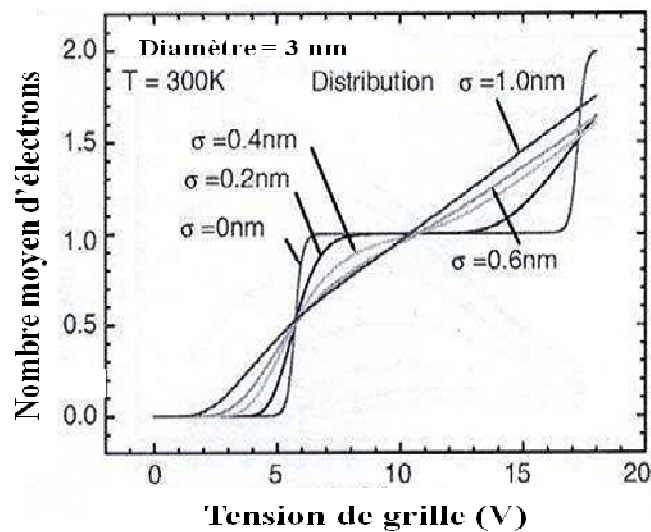


Figure 2.15: Effet de la dispersion des tailles (σ) sur l'escalier de Coulomb (d'après [Wang'01])

Cette étude montre que la largeur du palier diminue voire disparaît avec l'augmentation de la dispersion. De plus, l'importance de cette dispersion augmente avec la taille des nanocristaux. En effet, il a été montré que pour avoir des plateaux bien définis, la

distribution de taille ne devait pas dépasser 12% pour les nanocristaux de 3 nm de diamètre tandis qu'elle devait rester inférieure à 7% pour les nanocristaux de 8 nm [Wang'01].

3. Échantillons et techniques de mesures

3.1. Les échantillons étudiés

Dans le chapitre I, nous avons décrit en détail l'élaboration des échantillons et les caractérisations structurales effectuées. La première série d'échantillons est utilisée pour la présente étude. Elle comporte 4 échantillons, notés A_{3,5}, A₁₄, A₂₁ et A₃₅ (l'indice représente le diamètre moyen du nanocristal). Les caractéristiques de ces derniers sont présentées dans le *tableau 2.1*. Nous rappelons que lors de la réalisation de ces échantillons le substrat utilisé est un silicium dopé *p* ($\sim 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

Échantillon	Diamètre NC	Densité NC (cm ⁻²)
A _{3,5}	3.5 nm	2.4x10 ¹²
A ₁₇	17 nm	1.5x10 ¹¹
A ₂₁	21 nm	6.7x10 ¹⁰
A ₃₅	35 nm	2.4x10 ¹⁰

Tableau 2.1: Série d'échantillons contenant des nc-Ge recouverts avec du a-Si, utilisés pour des études I-V et C-V.

Pour faire les contacts électriques, nous avons utilisé de la laque d'argent pour les deux faces de chaque échantillon. Ainsi, une électrode est déposée sur la face supérieure, elle est relativement circulaire et possède un diamètre d'environ 2 mm. Par analogie avec une structure MOS ordinaire, nous utiliserons le terme "grille" pour la désigner. La face arrière du substrat est collée avec une goutte de laque d'argent à la masse. Hormis l'utilisation de silicium amorphe (a-Si) au lieu de l'oxyde de silicium (SiO₂) pour enterrer les nanocristaux, la structure finale, comme le montre la *figure 2.16*, est semblable à une structure MOS.

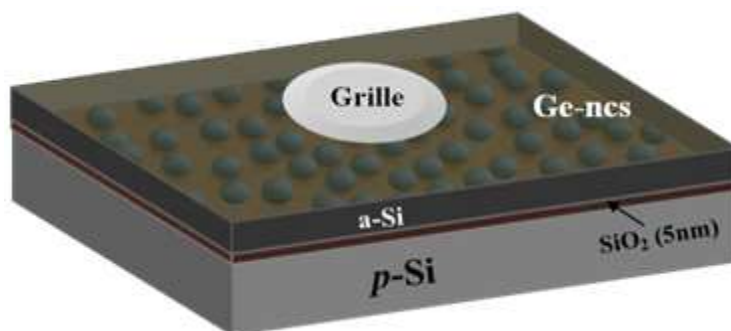


Figure 2.16 : Représentation schématique (3D) de la structure des échantillons étudiés. Nous notons la ressemblance avec les structures MOS à nanocristaux.

La figure 2.17-a) présente un schéma de bandes d'énergie de la structure à l'équilibre thermodynamique. La valeur de l'énergie de la bande interdite correspondant aux nanocristaux est calculée à partir des expressions rapportées par Y.M. Niquet *et al.* dans la référence [Niquet'00].

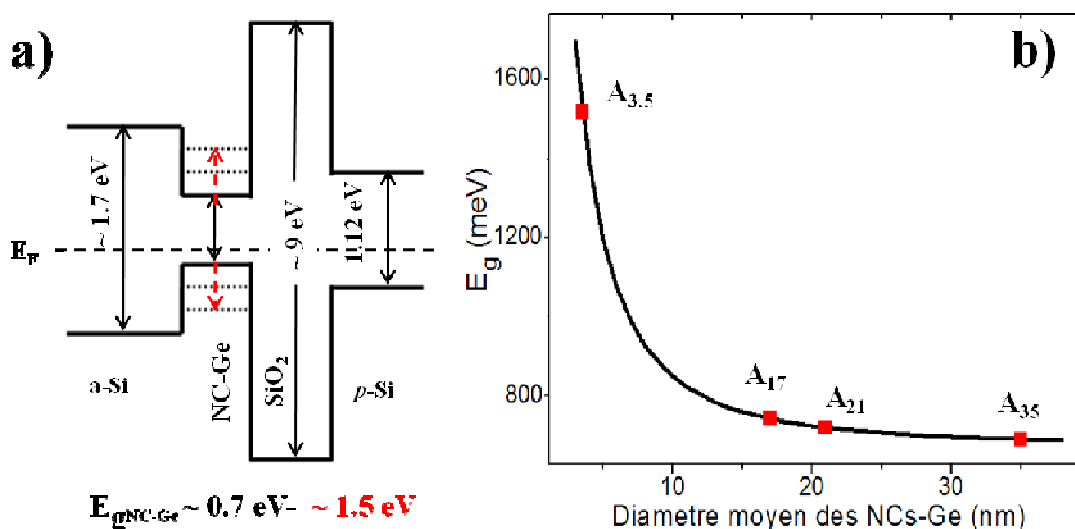


Figure 2.17 : a) Schéma du diagramme de bandes d'énergie de la structure montrant le confinement des nanocristaux de Ge entre la couche d'oxyde thermique (SiO_2) et la couche de couverture en silicium amorphe (a-Si). b) Variation de l'énergie de gap du nc-Ge en fonction de son diamètre. La courbe est calculée à partir de l'expression donnée dans la référence [Niquet'00]. Afin de comprendre l'importance de ces variations, les valeurs correspondant aux quatre échantillons sont signalées par des carrés.

L'évolution de l'énergie de gap $E_g(d)$ en fonction du diamètre du nanocristal sphérique (d), est donnée par l'expression:

$$E_g(d) = E_c(d) - E_v(d) \quad (2.21)$$

Où E_c et E_v sont l'énergie minimale de la bande de conduction et maximale de la bande de valence du nanocristal, respectivement. Ces énergies ont pour expressions [Niquet'00]:

$$E_v(d) = E_v(\infty) - \frac{15143.8}{d^2 + 6.465d + 2.546} \text{ meV} \quad (2.22)$$

$$E_c(d) = E_c(\infty) + \frac{11863.7}{d^2 + 2.391d + 4.252} \text{ meV} \quad (2.23)$$

Le diamètre du nanocristal d étant en nanomètre.

$E_c(\infty)$ et $E_v(\infty)$ sont respectivement l'énergie minimale de la bande de conduction et l'énergie maximale de la bande de valence d'un cristal massif de germanium. La courbe obtenue est représentée dans la *figure 2.17-b*). Les valeurs correspondant aux quatre échantillons sont signalées par des carrés. L'intérêt de cette courbe est de signaler la grande différence de gap entre l'échantillon A_{3,5} et les autres.

Il est aussi à signaler que le a-Si utilisé pour couvrir les nanocristaux est assez "propre" par rapport au silicium amorphe conventionnel. En effet, comme il est déposé par épitaxie sous ultravide, il comporte très peu de défauts. Des études sur ce type de silicium amorphe (épitaxial) ont été rapportées dans les références [O'leary'01], [Fogal'01] et [Lockwood'02], confirmant la présence de seulement quelques traces d'impuretés.

3.2. Le système de mesures

Concernant le système de mesure il se constitue d'une part, d'un pico-ampèremètre de type HP4140B utilisé pour effectuer les mesures courant – tension; de l'autre d'un RLC-mètre de type HP4284A, utilisé pour les mesures capacité – tension. Dans le but de faire des mesures à différentes températures, ces deux appareils sont branchés à un cryostat à circulation d'azote liquide (la température minimum est 77K).

3.3. Mesures effectuées

Deux types de mesures ont été menés lors de cette étude :

- i) Des mesures courant – tension ($I-V$) ayant pour objectif d'étudier l'effet des nanocristaux de Ge sur les propriétés de conduction dans les structures décrites plus haut.
- ii) Des mesures capacité – tension ($C-V$) dans le but d'étudier les effets de piégeage de porteurs dans les nanocristaux de Ge et déterminer l'influence de paramètres liés à l'élaboration comme la densité et la taille des nanocristaux.

Dans le souci d'éviter tout endommagement de l'oxyde, nous avons limité les tensions appliquées à des valeurs allant de -3V à +3V pour les deux types de mesures ($I-V$ et $C-V$). De plus, nous avons limité le nombre de mesures effectuées à un endroit donné de l'échantillon. Ainsi l'électrode (grille) a été déplacée pour chaque série de mesures.

Par analogie avec la structure MOS ordinaire, nous utiliserons dans ce qui suit la même terminologie que dans ce dernier cas. Ainsi, en plus du terme " grille " utilisé pour désigner l'électrode déposée sur la face supérieure de l'échantillon, nous utiliserons des termes comme " accumulation " (de porteurs majoritaires) et " inversion " pour désigner, respectivement, l'état de la structure lorsque l'électrode est polarisée négativement et positivement.

4. Résultats et discussion

Dans ce paragraphe nous allons présenter les résultats obtenus par les deux techniques ($I-V$ et $C-V$) que nous séparons en deux parties. Dans la première, nous commencerons par une présentation d'une mesure courant – tension typique puis nous examinerons quelques paramètres qui l'influencent. Par la suite nous étudierons le phénomène de blocage de Coulomb qui apparaît pour les nanocristaux de petite taille. Dans la deuxième partie nous étudierons l'effet du piégeage et dépiégeage sur les caractéristiques capacité – tension mesurées sur quelques échantillons. Nous mettrons l'accent d'une part sur l'effet de la température sur l'émission de charges et de l'autre sur l'effet de la densité et de la taille moyennes des nanocristaux sur la caractéristique $C-V$.

4.1. Mesures courant – tension

4.1.1. Caractéristique I-V typique

La *figure 2.18* montre la variation typique du courant en fonction de la tension appliquée à la grille (référéncée au substrat). Nous remarquons d'abord que le courant est élevé pour les deux polarités de la tension de grille, néanmoins il est plus fort en accumulation (grille polarisée négativement) qu'en inversion (grille polarisée positivement).

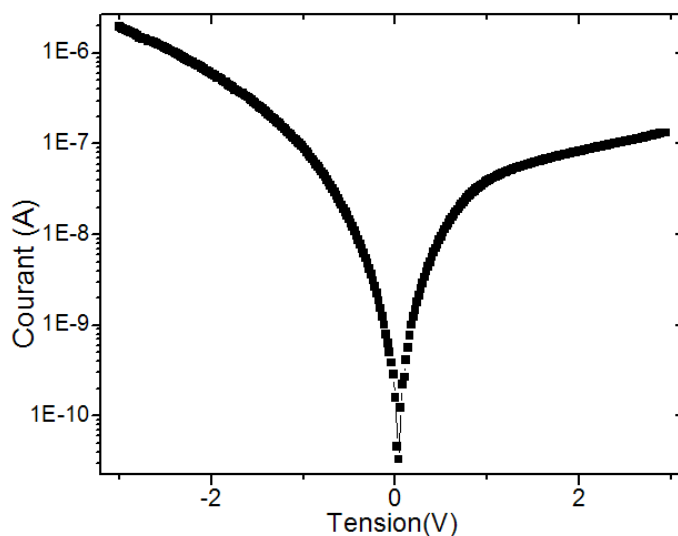


Figure 2.18 : Courbe typique du courant mesuré en fonction de la tension (de -3V à +3V) sur l'échantillon A₃₅. Le courant en accumulation est plus élevé qu'en inversion.

Dans ce type de structures plusieurs mécanismes de transport d'électrons ou de trous peuvent coexister. Cependant souvent un mécanisme ou deux dominant le phénomène de conduction. Cette figure correspondant au cas classique de conduction d'une structure MOS ayant un oxyde mince où le transport de porteurs s'effectue principalement par effet tunnel direct et conduction Fowler-Nordheim. Le courant en accumulation correspond au passage de porteurs majoritaires (trous) du substrat vers l'électrode (grille) en traversant la couche d'oxyde (*figure 2.19*).

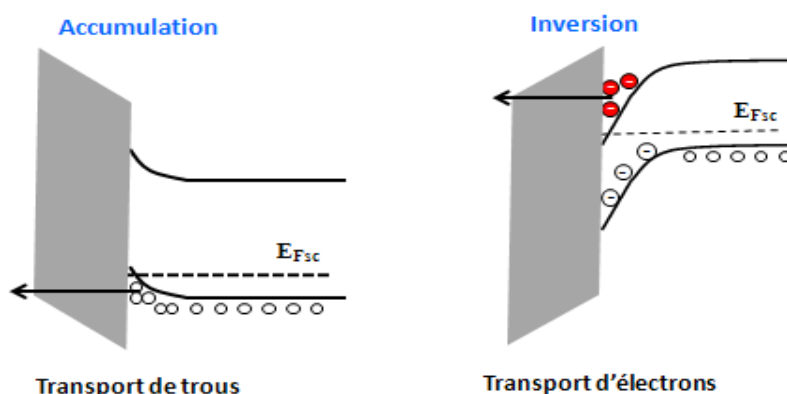


Figure 2.19: Schéma montrant la conduction de porteurs par effet tunnel aux régimes d'accumulation et d'inversion. La couche d'oxyde est traversée par un courant de trous en accumulation alors qu'en inversion elle est traversée par un courant d'électrons.

En inversion le courant est moins intense qu'en accumulation car il est créé par le transport de porteurs minoritaires (électrons). Ces derniers se déplacent de la couche d'inversion, qui se crée sous l'effet du champ électrique à l'interface Si/SiO₂, vers la grille à travers la couche de SiO₂. Nous nous sommes intéressés, dans le cadre de cette étude, aux tensions relativement élevées. Suite à l'application du modèle F-N, nous avons pu déterminer une hauteur de barrière, du côté grille de l'ordre de ~ 2.8 à 3 eV. Cette valeur paraît relativement correcte par rapport à la structure de nos échantillons.

4.1.2. Effet de la température

Dans le but d'étudier l'effet de la température sur la conduction dans nos structures, nous avons effectué des mesures à différentes températures à l'aide d'un cryostat fonctionnant avec de l'azote liquide. La *figure 2.20* présente des courbes courant – tension typiques mesurées à quatre températures entre 77 K et 273 K sur l'échantillon A₂₁.

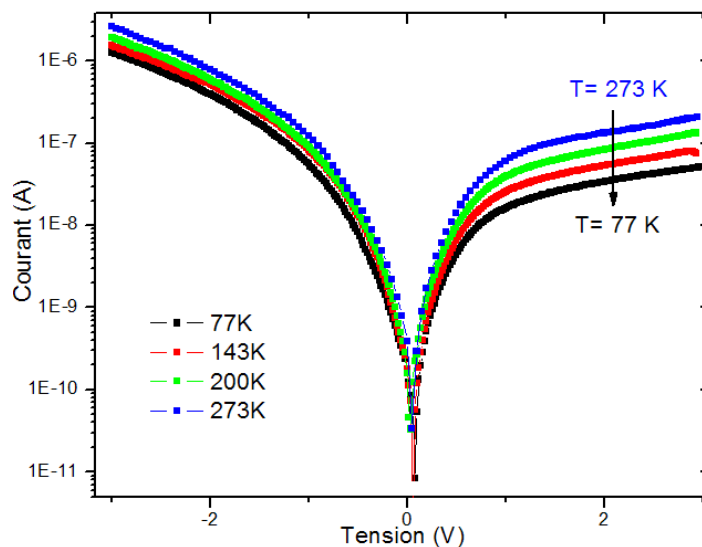


Figure 2.20 : Courbes I–V mesurées sur l'échantillon A₂₁ à quatre températures entre 77 K et 273 K montrant la baisse du courant avec la température.

Nous pouvons constater, à travers les données de cette figure, que l'intensité de courant diminue avec la diminution de la température dans les deux régimes. Toutefois l'influence de la température paraît plus importante dans le régime d'inversion. Cette variation peut être expliquée par la réduction de la génération thermique. En effet, bien que les mécanismes de transport dominants soient l'effet tunnel direct et la conduction Fowler – Nordheim, ceux-ci sont plus ou moins affectés par la variation de la température. En accumulation, comme il s'agit de porteurs majoritaires (trous, dont la densité est essentiellement liée au dopage du substrat) leur densité est peu affectée par la réduction de la génération thermique. La diminution du courant est alors faible. Par contre en régime d'inversion, le nombre d'électrons (porteurs minoritaires) créés par effet thermoélectronique est moindre à basse température, et par conséquent, le courant résultant diminue de façon significative.

4.1.3. Effet de chargement

Deux courbes courant – tension, prises sur l'échantillon A₂₁ à deux températures 77 K et 273 K, sont présentées sur la *figure 2.21*. Ces deux courbes, mesurées chacune de $V = -3V$ à $V = 3V$ puis de $V = 3V$ à $V = -3V$, présentent un phénomène d'hystérésis en régime d'inversion.

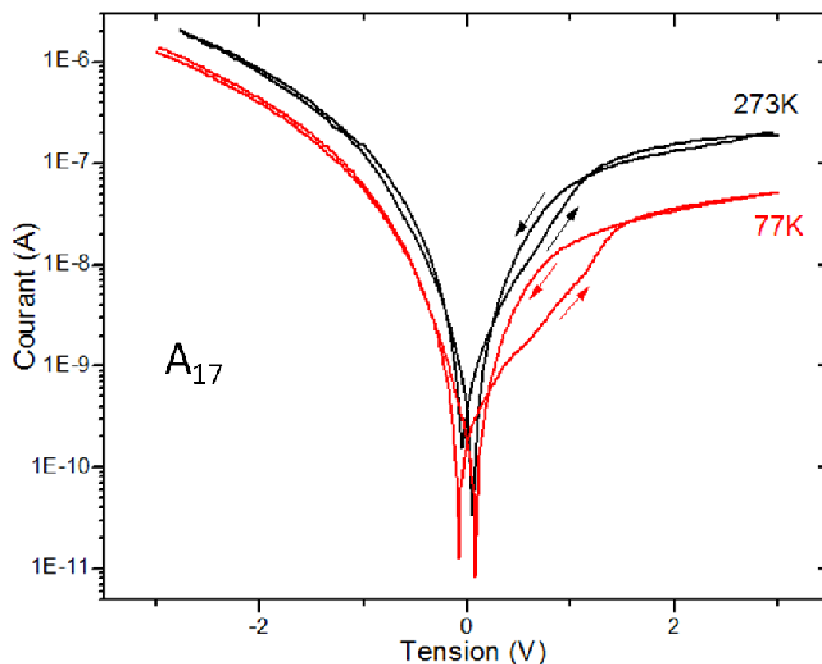


Figure 2.21: Caractéristiques « cycliques » courant – tension mesurées de $V = -3V$ à $V = 3V$ puis de $V = 3V$ à $V = -3V$ sur l'échantillon A₁₇ à 77K et 273K. Nous constatons l'augmentation de l'hystérésis lorsque T baisse.

Ce phénomène d'hystérésis augmente avec la réduction de la température. Cet effet a déjà été reporté sur d'autres structures [Molas'03, Efremov'05, Kuo'06]. Il est dû à un stockage de charges. Lorsque la tension est balayée de $-3V$ vers $+3V$, il y a d'abord un transport de trous qui passent de la bande de valence du substrat (p -Si) vers la grille (sous tension négative). Toutefois, comme la barrière de potentiel entre l'électrode et la bande de conduction du a -Si n'est pas élevée, des électrons peuvent aussi passer de la grille vers les nc-Ge via la bande de conduction du a -Si (*figure 2.22-a*). Un piégeage d'électrons peut alors apparaître au niveau des nanocristaux.

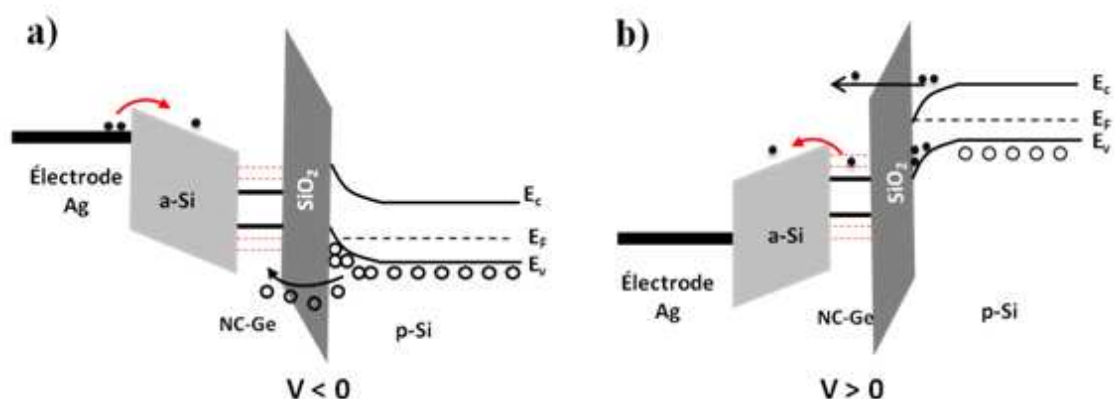


Figure 2.22: a) Illustration du transport de trous lorsque $V_g < 0$ avec possibilité de passage d'électrons de la grille vers les nc-Ge, b) transport d'électrons pour $V_g > 0$.

Comme nous l'avons vu plus haut, lorsque la tension grille devient positive ($V_g > 0$), le courant est dû au transfert de porteurs minoritaires (électrons) qui peut être affecté par la réduction de la température et par une éventuelle présence de charges dans les nanocristaux. En effet lorsque la tension est balayée de 0 V vers les tensions positives, une cassure (diminution du courant) apparaît dans la courbe I - V entre $V \sim 0.5$ V et $V \sim 1.5$ V.

Le champ électrique créé par la charge contenue dans les nc-Ge (en tenant compte de leur forte densité) influence le champ électrique de l'oxyde en le baissant. Le résultat de cette baisse est une diminution du nombre d'électrons transférés. Comme il s'agit de porteurs minoritaires, cette baisse se répercute sur la courbe I - V par une baisse du courant.

Au fur et à mesure que la tension augmente, les nc-Ge contenant des électrons se vident (*figure 2.22-b*), le courant remonte alors jusqu'à ce que les nc-Ge soient vides et suit une variation normale ($V \geq 1.5$ V). Lorsque la tension est balayée dans le sens inverse (de +3V à -3 V), les nanocristaux étant vides, la variation du courant n'est pas affectée. Le résultat est donc un cycle d'hystérésis comme l'indiquent les flèches sur la *figure 2.21*.

En outre l'élargissement du cycle d'hystérésis à basse température est dû comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, à la réduction de l'émission thermo-électronique et au renforcement du processus de piégeage des électrons. En effet, à température ambiante les électrons piégés s'échappent rapidement des nc-Ge ($V > 0$) par émission thermoélectronique, tandis qu'à 77 K le dépiégeage d'électrons devient lent. Ainsi le nombre d'électrons piégés par les nc-Ge à une tension donnée (entre $V \sim 0.5$ V et $V \sim 1.5$ V) est plus important à basse

température qu'à température ambiante. Cet effet sera bien souligné par les mesures capacité – tension au paragraphe 4.2.

4.1.4. Blocage de Coulomb

Lors de la réalisation de mesures I-V nous avons constaté que la courbe prise sur l'échantillon A_{3.5} présente des plateaux à température ambiante. La figure 2.23, montre une mesure où les plateaux apparaissent clairement. Des mesures répétées au même endroit de l'échantillon montrent que ces plateaux apparaissent à peu près vers les mêmes tensions. Toutefois des mesures effectuées à des endroits différents de l'échantillon présentent un léger déplacement en tension des plateaux. Ces mesures répétées éliminent donc toute hypothèse de claquage de l'oxyde puisqu'on retrouve à chaque fois les sauts de courant.

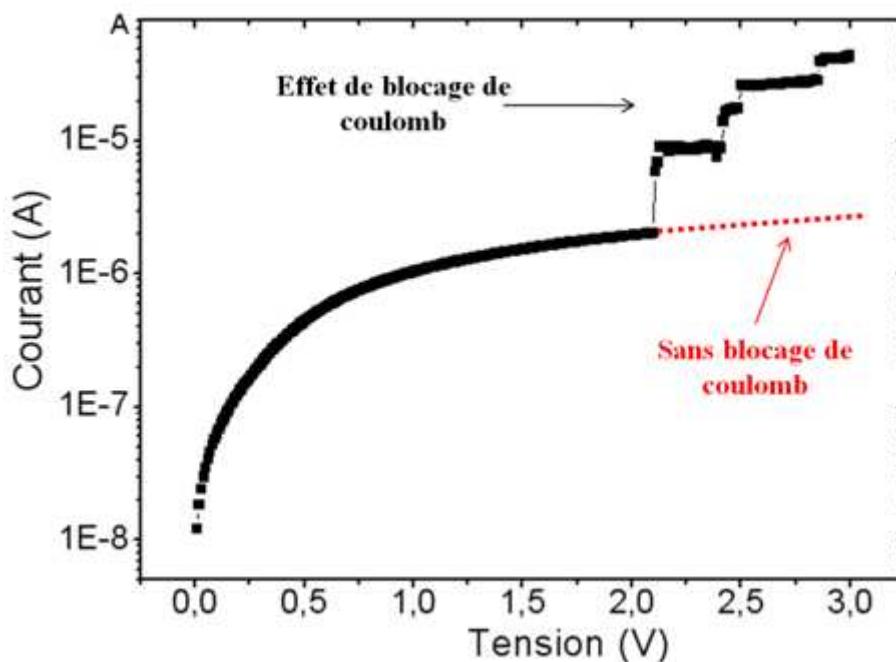


Figure 2.23: Caractéristiques courant – tension mesurée sur A_{3.5} montrant nettement des plateaux dus au blocage de Coulomb.

Nous avons alors lié ces plateaux à l'effet de blocage de Coulomb [Gacem'07]. Le fait qu'ils apparaissent à des tensions, peu différentes, peut être lié à la dispersion des tailles des nanocristaux. Le même type de plateaux a d'ailleurs été rapporté par Morales-Sánchez [Morales'08] sur des structures MOS contenant des nanocristaux distribués dans le volume de l'oxyde. Ils les ont aussi expliqués par l'effet de blocage de Coulomb.

Nous savons que pour obtenir le blocage de Coulomb, deux conditions doivent être satisfaites. Commençons donc par vérifier la satisfaction de ces conditions sur l'échantillon A_{3.5}.

Afin de pouvoir observer le blocage de Coulomb il faut que (i) la résistance tunnel entre un nc-Ge et les contacts électriques soit supérieure au quantum de résistance ($R_t \gg h/e^2 \approx 26 \text{ k}\Omega$), et que (ii) l'énergie de chargement ($e^2/2C$) soit supérieure à l'énergie thermique (ou que la capacité du nanocristal soit inférieure à 3.1 aF correspondant à la capacité thermique).

Dans le cas de cet échantillon il est évident que R_t est supérieur à 26 k Ω car les nanocristaux sont confinés entre une couche d'oxyde et une autre de silicium amorphe (épitaxié et non dopé). D'autre part, nous avons calculé une énergie de charge égale à 35 meV (pour $d = 3.5 \text{ nm}$), bien supérieure à l'énergie thermique ($kT \sim 26 \text{ meV}$ à 300 K). Donc les deux conditions sont satisfaites; alors l'observation du phénomène de blocage de Coulomb sur cet échantillon est possible.

Ainsi la courbe peut être expliquée comme suit: un électron (nous parlons des porteurs minoritaires venant de l'interface Si/SiO₂) qui passe du substrat vers la grille peut traverser la structure de deux façons:

- (i) passer directement par effet tunnel (en traversant la couche de SiO₂) de la bande de conduction (BC) du Si vers la bande de conduction du a-Si, puis rejoindre la grille.
- (ii) Passer dans une première étape par effet tunnel vers un nc-Ge puis vers la BC du a-Si dans la deuxième étape pour arriver enfin à la grille.

Evidemment lors du transport d'électrons entre le substrat et la grille les deux types de parcours sont empreintés simultanément. Alors, sans l'effet des nanocristaux la variation du courant devrait suivre la ligne en pointillé après $\sim 2\text{V}$ (*figure 2.23*). Cependant la figure montre que des plateaux apparaissent à partir de cette tension. L'explication qui nous paraît donc la plus raisonnable est que ces plateaux sont dus à un contrôle du passage d'électrons par les nc-Ge [Kim'98, Gacem'07, Morales'08], vu que les conditions du blocage de Coulomb sont satisfaites.

La *figure 2.24*, montre la variation en fonction de la tension de grille, de la conductance obtenue à partir de la *figure 2.23*. Il est clair que les pics de conductance correspondent bien aux sauts de courant observés dans cette dernière. Cela confirme que les sauts de courant sont bien liés à l'effet de blocage de Coulomb [Kim'98, Gacem'07].

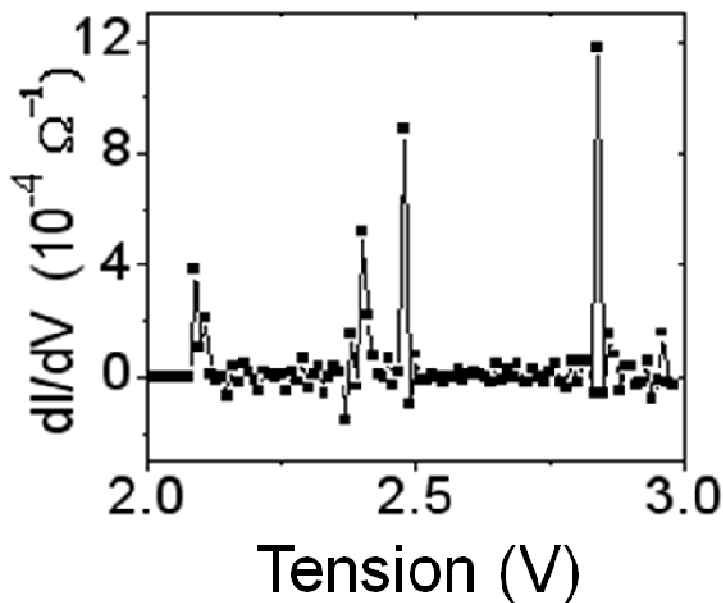


Figure 2.24 : Caractéristiques C – V déduite pour A_{3.5} à partir de la figure 2.23.

4.1.4.1. Effet de la température sur les sauts de courant

La *figure 2.25*, présente des mesures répétées sur un endroit de l'échantillon A_{3.5} à des températures entre 77 K et 300 K.

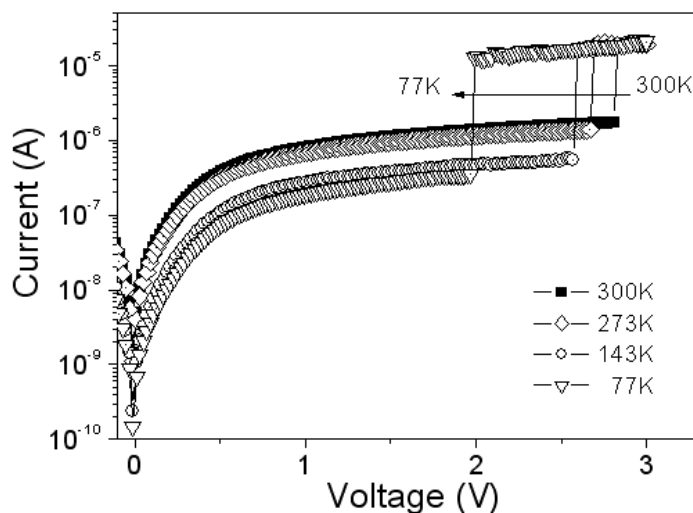


Figure 2.25: Caractéristiques courant – tension mesurées sur l'échantillon $A_{3.5}$ entre 77K et 300K. Nous remarquons un décalage du plateau vers les basses tensions lorsque l'on diminue la température.

En plus de la baisse du courant liée à la réduction de l'effet thermoélectronique, (que nous avons vu précédemment) nous constatons que le saut du courant apparaît à des tensions plus basses lorsque la température est réduite.

Cela va dans le bon sens avec la deuxième condition d'apparition du blocage de Coulomb donnée par la relation :

$$eV_g = \frac{e^2}{2C} \gg k_B T \quad (2.24)$$

En effet comme le montre cette relation, plus la température baisse plus la condition peut être satisfaite pour des tensions plus basses.

4.1.4.2. Nombre d'électrons déduits de l'escalier de Coulomb

Un nombre effectif d'électrons qui transitent vers les nanocristaux peut être déduit de chaque palier. En effet, l'énergie électrostatique d'un nanocristal chargé est donnée par:

$$E = \frac{Q^2}{2C_{Th}} = N^2 \frac{e^2}{2C_{Th}} \quad (2.25)$$

où $\frac{e^2}{2C_{Th}}$ correspond à l'apport énergétique de chaque électron qui transite vers un nanocristal.

Ainsi, le nombre effectif d'électrons transportés pour chaque palier (ΔV) est

$$N = \sqrt{\frac{2C_{Th}\Delta V}{e}} \quad \text{avec} \quad \Delta V = \frac{\Delta E}{e} \quad (2.26)$$

Les résultats obtenus à partir de la *figure 2.23* sont résumés dans le tableau 2.2. Il est à noter que la somme des décalages en tension du premier et du deuxième plateau donne le même nombre d'électrons que le troisième. Cela suggère que les deux premiers plateaux forment en réalité un seul et que leur séparation peut être due au système de mesure.

	1 ^{er} plateau	2 nd plateau	3 ^{em} plateau	1 ^{er} +2 nd plateau
ΔV (mV)	291	84	375	375
$N_e = \sqrt{\frac{\Delta V \times 2 \times C_{th}}{e}}$	3.35	1.80	3.81	3.81

Tableau 2.2: Ce tableau présente les écarts de tension (ΔV) extraits à partir des plateaux de la *figure 2.23* et le nombre effectif d'électrons transportés, calculé pour chaque palier. Nous notons que le nombre d'électrons calculés de $\Delta V_1 + \Delta V_2$ est égal à celui calculé de (ΔV_3).

4.1.4.3. Effet de la taille des nanocristaux

Une comparaison, à température ambiante, des variations de courant en fonction de la tension pour les quatre échantillons est représentée dans la *figure 2.26*.

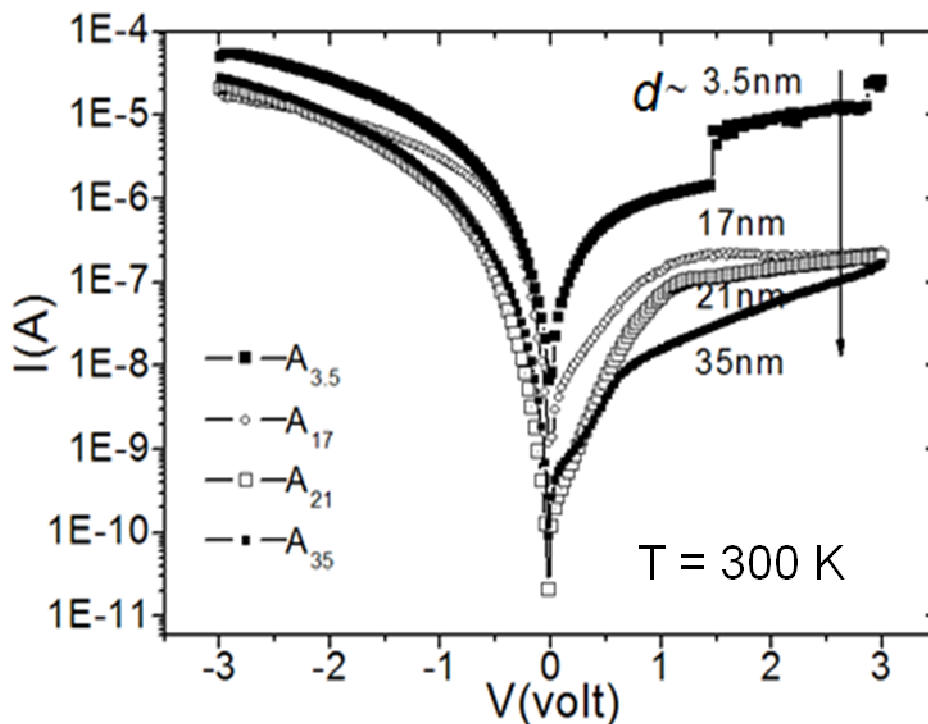


Figure 2.26 : Comparaison des caractéristiques I-V des échantillons à 300K. Il est clair que, $A_{3.5}$ se comporte différemment par rapport aux autres.

Les échantillons A_{17} , A_{21} et A_{35} présentent des caractéristiques assez proches en régime d'accumulation. En inversion la diminution du courant pour ces échantillons est affectée par la taille des nanocristaux. La courbe I-V de l'échantillon $A_{3.5}$ présente par rapport aux autres, un courant plus élevé en accumulation et en inversion. Globalement, à une tension donnée le courant est plus important lorsque la taille des nanocristaux est réduite. Cela peut être lié à l'augmentation du champ électrique dans l'oxyde lorsque la taille des nc-Ge diminue. D'autre part, des plateaux apparaissent pour $A_{3.5}$ en régime d'inversion. Comme nous l'avons vu précédemment ces plateaux sont liés à un phénomène de blocage de Coulomb qui est théoriquement susceptible d'apparaître pour cet échantillon et pas pour les autres. Pour expliquer cela, nous avons calculé la capacité moyenne d'un nanocristal sphérique sur chacun des échantillons, ainsi que l'énergie de chargement et le seuil de température au-dessous duquel le blocage de Coulomb peut apparaître. Ces paramètres sont résumés dans le tableau 2.3.

d (nm)	3.5	17	21	35
$C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_{Ge} d$ (aF)	2.277	11.06	13.66	22.77
$E = e^2/2C$ (meV)	35.13	7.23	5.85	3.5
$T = E / k_B$ (K)	407.35	83.86	67.9	40.6

Tableau 2.3: Valeurs calculées pour chacun des échantillons de la capacité d'un nanocrystal, de l'énergie de chargement et du seuil de température qui conditionnent l'apparition du blocage de Coulomb.

À la lumière de ces résultats, seul $A_{3.5}$ peut avoir un phénomène de blocage de Coulomb à 300 K. En effet seul ce dernier possède une énergie de chargement ($e^2/2C$) supérieure à l'énergie thermique (égale à 26 meV à 300 K). Cette même condition peut être exprimée par le fait que la capacité propre d'un nanocrystal doit être inférieure à la capacité thermique (3.1aF) que seul $A_{3.5}$ vérifie. Bien que nous ayons fait des mesures à 77 K, nous n'avons pas pu observer le phénomène dans le A_{17} , pour qui théoriquement le processus peut apparaître à $T < 83$ K. Cela serait probablement lié à la distribution de la taille. En effet, il a été montré que le processus de blocage de Coulomb est affecté par celle-ci [Wang'01]. D'autre part une surestimation de la valeur de la température seuil peut aussi expliquer la non apparition du phénomène sur A_{17} . Enfin, pour observer le phénomène sur les autres échantillons, il faut travailler à des températures plus basses que 77 K (pour plus de détails sur l'effet de la taille voir l'annexe B). Ces résultats soulignent l'importance des nanocristaux de très basses dimensions pour les dispositifs à blocage de Coulomb.

4.2. Mesures capacité – tension

Suite aux mesures courant–tension, nous nous sommes intéressés à l'étude du piégeage/dépiégeage de porteurs dans le plan de nanocristaux de Ge. Nous avons alors procédé à des mesures capacité–tension à hautes fréquences (1MHz). À cette fréquence la contribution des états d'interfaces reste négligeable, il est donc possible d'avoir une réponse directe du piégeage dans les nanocristaux. Les mesures C–V ayant présenté des instabilités sur l'échantillon A_{3,5}, nous nous limiterons dans ce qui suit à la présentation des résultats obtenus sur les trois échantillons A₁₇, A₂₁ et A₃₅.

En outre nous avons vu précédemment (paragraphe 1.2.3) que le décalage en tension (ΔV) de la caractéristique C–V d'une structure MOS contenant des nanocristaux est donnée par l'expression (2.4) rapportée par Tiwari *et al.* [Tiwari'95, Tiwari'96]. Celle-ci lie directement ΔV à la densité des nc-Ge, au nombre moyen d'électrons stockés par nanocristal et au diamètre moyen des nc-Ge. Dans le cas des échantillons utilisés ici cette relation peut être écrite comme suit:

$$\Delta V = \frac{qn_{moyen}D}{\epsilon_{a-Si}} \left(t_{a-Si} + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_{a-Si}}{\epsilon_{Ge}} \right) \quad (2.27)$$

où q est la charge élémentaire, ϵ_{a-Si} et ϵ_{Ge} sont les constantes diélectriques du silicium amorphe et du Ge. D est la densité moyenne des nanocristaux, d leur diamètre moyen et n_{moyen} le nombre moyen d'électrons stockés dans un nc-Ge individuel. Cette expression montre bien que ΔV représente la charge stockée par l'ensemble des nanocristaux d'un échantillon. Voici pourquoi dans tout ce qui suit, nous utiliserons ΔV pour désigner la charge globale stockée par les nc-Ge.

4.2.1. Caractéristique C–V typique

La *figure 2.27* présente une allure typique de courbe C–V obtenue sur les trois échantillons A₁₇, A₂₁ et A₃₅. Elle présente un phénomène d'hystérésis lié à un effet de stockage de charges. La mesure étant effectuée en balayant la tension de +3V à -3V puis de -3V à +3V, le sens de décalage de l'hystérésis (vers les tensions positives) dans cette courbe indique un chargement avec des électrons issus de la grille [Gacem'07, Kanjilal'05].

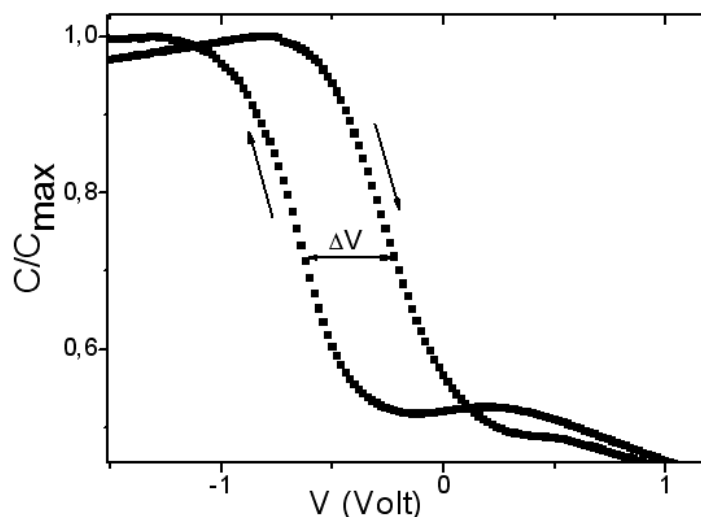


Figure 2.27 : Caractéristique C-V typique obtenue sur les échantillons A₁₇, A₂₁ et A₃₅..

En régime d'inversion, des électrons s'accumulent à l'interface Si/SiO₂ et les trous (porteurs majoritaires) sont repoussés vers le volume du substrat Si. De l'autre côté de la couche d'oxyde, des électrons qui se trouvent à l'intérieur des nc-Ge peuvent être émis vers la grille (*figure 2.28*) via la couche de a-Si. Du fait que des électrons s'accumulent à l'interface Si/SiO₂, on pourrait s'attendre à un piégeage de charges négatives dans l'oxyde, ce qui donnerait un déplacement de la courbe C-V vers les tensions positives. Néanmoins, ce n'est pas le cas. En effet, la courbe est plutôt déplacée vers les tensions négatives, ce qui serait lié à un dépiégeage de charges négatives.

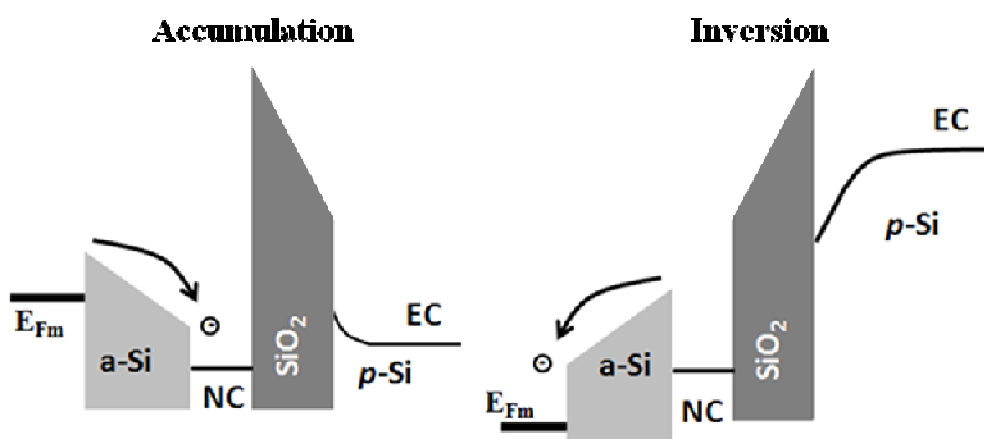


Figure 2.28: Diagramme de bandes d'énergie illustrant l'échange d'électrons entre la grille et les nanocristaux en accumulation et en inversion.

Lorsque la tension est inversée (grille polarisée négativement), la structure se trouve alors en régime d'accumulation. Dans ce régime, des trous s'accumulent dans le substrat à l'interface Si/SiO₂, alors que des électrons s'accumulent à l'interface grille/a-Si. Comparée avec la barrière énergétique vue par les trous (~ 4.5 eV à l'interface p-Si/SiO₂ [Beyer'07]), la barrière vue par les électrons (≤ 1 eV) est plus favorable au passage de ceux-ci de la grille vers les nc-Ge. La courbe C-V mesurée de -3 V à +3 V est alors décalée vers les tensions positives. En résumé, le décalage de la caractéristique C-V est le résultat d'échange d'électrons entre la grille et les nc-Ge.

Nous pouvons aussi s'attendre à un piégeage de charges dans les défauts du silicium amorphe. Cependant comme nous l'avons dit précédemment (paragraphe 3.1), le silicium amorphe utilisé ici est déposé atome par atome sous ultravide (10^{-11} torr) à l'intérieur d'un bâti d'épitaxie et les études montrent que seulement quelques traces d'impuretés sont présentes [O'leary'01, Fogal'01, Lockwood'02]. Ainsi leur effet n'est pas pris en considération dans le présent travail.

La faible distorsion observée en régime d'accumulation (lorsque $C/C_{max} \approx 1$) peut être liée à la présence d'un courant de fuite. En effet, ce type de comportement est souvent rencontré dans les structures MOS tunnel. Comme l'épaisseur de l'oxyde est réduite dans ce type de structures, le courant de fuite augmente jusqu'à dominer le courant capacitif. L'une des façons de surmonter cet effet est de faire une correction aux mesures à hautes fréquences (1 MHz). La technique est décrite dans la référence [Yang'99], elle consiste à effectuer deux mesures successives de la capacité de la structure à deux différentes fréquences élevées et procéder à l'extraction de la vraie capacité. Toutefois, les mesures demeurent difficiles en raison de la présence d'une résistance en série significative et de la faible impédance de la structure.

D'autre part la déformation observée en régime d'inversion est habituellement rencontrée dans les structures MOS. Elle est due au fait que la polarisation varie plus rapidement (la fréquence de signal est égale à 1 MHz) que la modulation de la concentration des porteurs minoritaires. C'est ce qui est appelé régime de déplétion profonde (l'équilibre thermique n'est pas atteint). Afin d'éviter ce régime, il est souvent nécessaire au début de chaque mesure C-V, de fixer longtemps la tension à une valeur permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique entre le signal appliqué et la densité des porteurs minoritaires

[El-Hdiy'08]. Notre objectif principal est l'étude du piégeage de charges grâce au déplacement de la caractéristique C-V. La partie qui nous intéresse dans ce type d'étude se limite à la région de régime de désertion notamment au tour de la tension de bandes plates (V_{FB}). De plus nous avons montré que l'échange de porteurs affectant la courbe C-V se fait entre la grille et les nc-Ge. Il n'était donc pas nécessaire de maintenir la tension constante afin de mettre la capacité en régime d'inversion.

4.2.2. Effet de la température, de la densité et de la taille moyennes

4.2.2.1. Effet globale de la température

Nous avons vu précédemment l'influence de la température sur le transport de porteurs qui est liée à l'effet thermoélectronique. Ici nous nous intéressons à l'influence de cet effet de la température sur le stockage de charges. Pour cela, nous avons réalisé des mesures C-V sur les 3 échantillons et à des températures allant de 77 K à 295 K.

Les courbes présentées dans la *figure 2.29-a)* montrent les caractéristiques C-V mesurées à quatre températures (entre 77 K et 295 K) sur l'échantillon A₃₅. Nous constatons l'augmentation du décalage en tension (ΔV) lorsque la température baisse comme le montre la *figure 2.29-b)*.

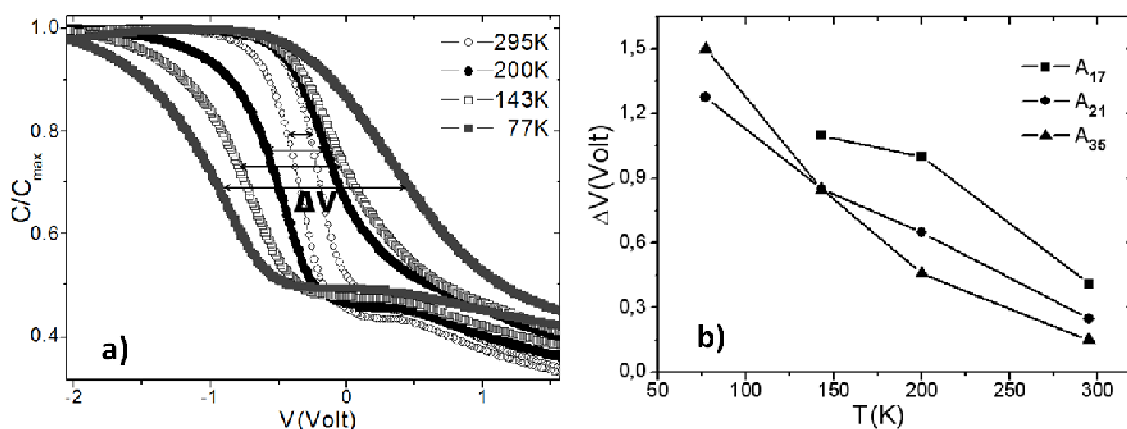


Figure 2.29 : a) Caractéristiques C-V de l'échantillon A₃₅ à différentes températures. b) Variation de ΔV en fonction de la température.

Cette variation est due à la réduction de l'émission thermoélectronique de charges piégées. En effet, plus la température baisse, plus l'émission des charges piégées dans les nanocristaux devient difficile. Ainsi, lorsque la température baisse, la charge stockée dans les

nanocristaux est de moins en moins dépiégée. Nous avons alors un cycle d'hystérésis de plus en plus large.

4.2.2.2. Effet de la taille et de la densité

Il est connu que les performances des composants dépendent beaucoup de leur élaboration. Dans ce contexte nous avons voulu étudier l'influence sur la caractéristique C-V des paramètres liés à l'élaboration de nos échantillons, à savoir, la taille et la densité des nanocristaux. Pour cela nous avons comparé les résultats obtenus à partir des mesures que nous avons réalisées sur les trois échantillons (à des températures allant de 77 K à 295 K) avec les variations de la densité et de la taille moyennes des nanocristaux d'un échantillon à l'autre.

Dans les *figures 2.30-a)* et *2.30-b)* nous présentons la variation de la largeur du cycle d'hystérésis (ΔV) respectivement en fonction de la densité et du diamètre moyen des nanocristaux.

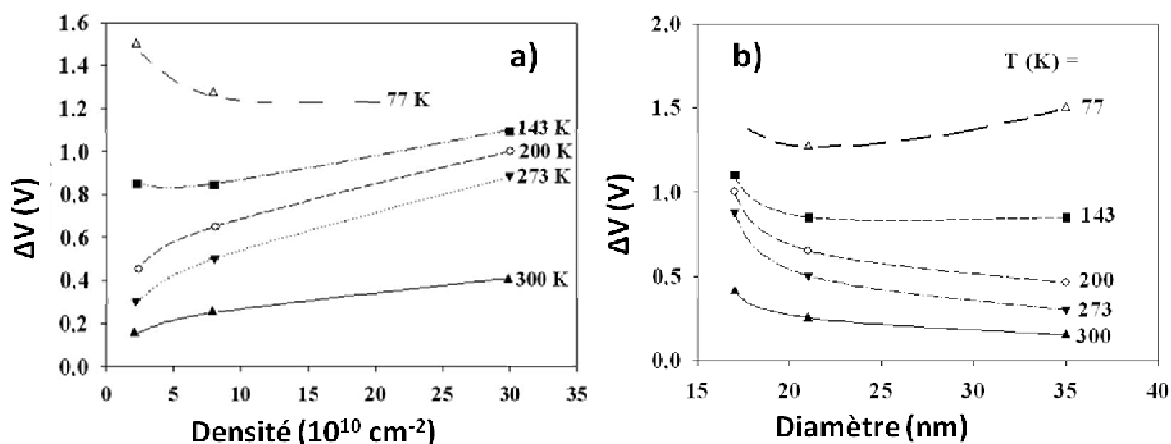


Figure 2.30: Variation de ΔV en fonction a) de la densité et b) du diamètre, moyens des nanocristaux.

De ces deux figures nous constatons d'abord que pour une densité ou une taille donnée, ΔV augmente lorsque la température diminue, comme nous l'avons vu précédemment. Toutefois en regardant plus en détail ces figures, nous remarquons que la variation de ΔV en fonction de la densité et en fonction du diamètre moyen des nanocristaux n'est pas la même à

toutes les températures. Nous allons donc partager la température en 2 plages: $T < \sim 140$ K et $T > \sim 140$ K.

i) pour $T > \sim 140$ K la charge globale augmente lorsque la densité des nanocristaux augmente (*figure 2.30-a*), et baisse avec l'augmentation de la taille des nanocristaux (*figure 2.30-b*).

ii) pour $T < \sim 140$ K la variation de la charge globale est inversée et devient décroissante lorsque la densité des nanocristaux augmente (*figure 2.30-a*) et croissante avec l'augmentation de la taille des nanocristaux (*figure 2.30-b*).

Ces variations de la charge globale peuvent être expliquées comme suit. Pour les températures plus élevées que ~ 140 K, l'effet de la densité des nanocristaux est dominant. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre I, la densité surfacique des nanocristaux varie en fonction inverse du carré de l'épaisseur de la couche de Ge amorphe ($D \propto 1/t^2$) déposée avant formation des nanocristaux alors que le diamètre varie linéairement avec t ($d \propto t$).

Ainsi une légère baisse du diamètre moyen des nanocristaux est accompagnée par une forte augmentation de la densité (ceci se voit facilement entre A₁₇ et A₂₁ où une baisse de 20% du diamètre entraîne une augmentation de la densité de 220%). La charge globale est alors affectée plus par la densité qui évolue plus fortement que la taille.

Cependant, pour $T < 140$ K la charge globale augmente avec la taille moyenne des nc-Ge comme le montrent les *figures 2.30 -a*) et *-b*). Finalement, l'effet de la taille des nanocristaux sur le phénomène de piégeage/dépiégeage vient concurrencer l'effet de leur densité, car la capacité de stockage est plus élevée pour les grands nanocristaux. Ainsi à partir d'une certaine température inférieure à ~ 140 K l'effet de la taille dépassera l'effet de la densité.

Afin de mieux comprendre ce comportement, nous nous sommes intéressés à la variation de la charge stockée par un nanocristal individuel.

4.2.2.3. Charge par nanocristal et processus d'activation thermique

En utilisant l'expression (2.27) donnant ΔV , nous avons calculé le nombre moyen d'électrons stockés par nanocristal, pour chaque échantillon et à chaque température. Les valeurs obtenues sont représentées dans la *figure 2.31* :

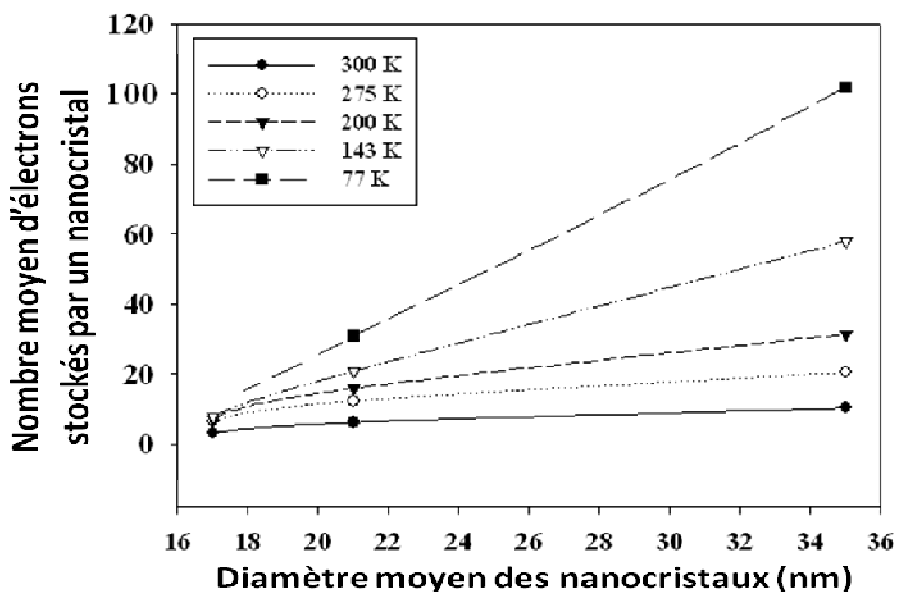


Figure 2.31 : Variation du nombre moyen d'électrons stockés par nanocristal, en fonction du diamètre moyen et de la température.

Cette figure montre d'une part que quelle que soit la température à laquelle la mesure est faite, la charge moyenne par nanocristal est toujours croissante avec le diamètre moyen des nc-Ge. Ceci paraît logique dans la mesure où la capacité d'un nanocristal est proportionnelle à son diamètre ($C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_{Ge}d$). D'autre part, nous constatons que les pentes des droites de tendance augmentent de plus en plus avec la réduction de la température. Ceci conforte ce que nous avons dit plus haut sur le fait que l'effet de la taille des nanocristaux augmente de plus en plus en baissant la température. La forte augmentation de la pente pour $T < 140$ K confirme que la charge stockée par nanocristal augmente très fortement avec la taille. Ceci peut expliquer l'inversion de la tendance observée dans les *figures 2.30* (l'effet de la taille devient dominant).

En considérant que le processus d'émission des charges (électrons) stockés dans les nanocristaux est activé thermiquement, nous calculons une efficacité de piégeage/dépiégeage définie par l'expression:

$$\gamma = \frac{n_{moyen}(300K)}{n_{moyen}(T)} \quad (2.28)$$

Où $n_{moyen}(300K)$ et $n_{moyen}(T)$ sont respectivement les nombres moyens d'électrons piégés par chaque nanocristal à 300K et à T donnée.

Dans la *figure 2.32-a)* nous traçons l'efficacité d'émission en fonction de $1000/T$ sous forme d'un diagramme d'Arrhenius ($\exp\{-E_a/k_B T\}$).

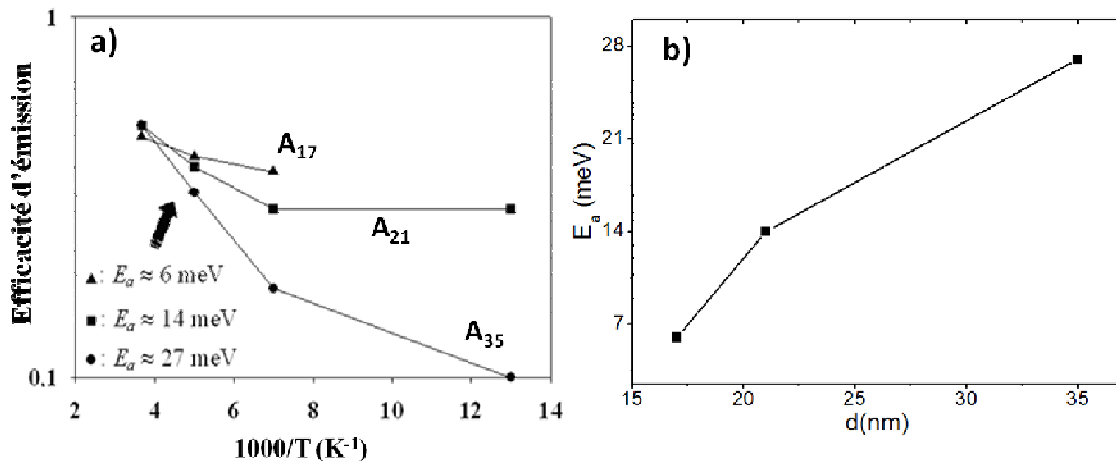


Figure 2.32: a) Efficacité d'émission en fonction de $1000/T$, la flèche indique les pentes ayant servi pour extraire les énergies d'activation. b) E_a en fonction du diamètre moyen des nanocristaux.

De ce diagramme nous pouvons extraire une énergie d'activation (E_a) du processus d'émission d'électrons. Les valeurs calculées sont 6 meV, 14 meV et 27 meV correspondant respectivement à A17, A21 et A35. Nous remarquons que même pour des valeurs de E_a comparables ou inférieures à l'énergie thermique ($k_B T$), E_a dépend de la taille moyenne des nanocristaux comme le montre la *figure 2.32-b)*.

Les valeurs extraites ont été tracées dans la *figure 2.33* en fonction du gap correspondant à la taille moyenne des nanocristaux. Nous pouvons ainsi constater une variation linéaire de E_a suivant la fonction :

$$E_a(\text{meV}) = -0.421 \times E_g(\text{meV}) + 0.317 \tag{2.29}$$

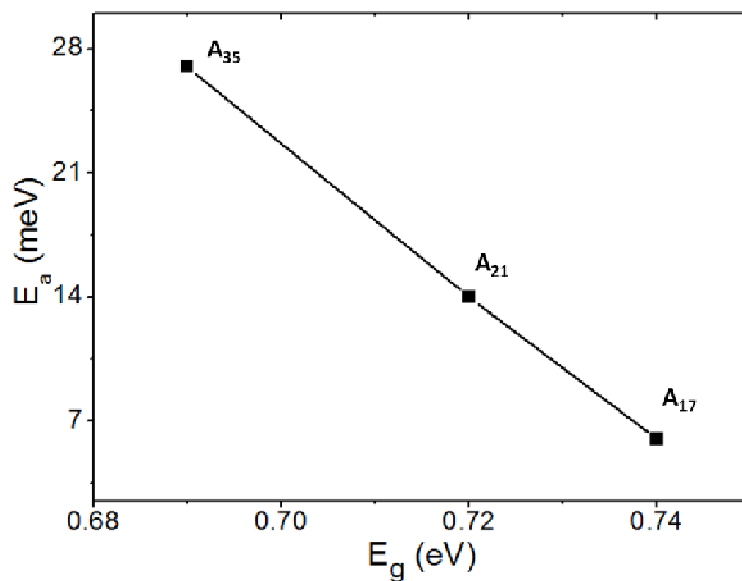


Figure 2.33: Variation de l'énergie d'activation en fonction du gap d'un nanocristal.

Ainsi nous pouvons considérer que E_a serait liée à la largeur de la bande interdite du nanocristal. En d'autres termes, E_a dépendrait de la barrière énergétique formée entre le niveau d'énergie de l'électron se trouvant dans la bande de conduction du nanocristal et celui de la bande de conduction du a-Si. Ceci nous permet de définir l'énergie d'activation comme étant l'énergie qu'il faut fournir à un électron qui se trouve dans la bande de conduction d'un nanocristal pour lui permettre de franchir la barrière d'énergie du côté du a-Si pour aller vers la grille.

Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons présenté des résultats d'une étude globale du transport et du stockage de charges dans des structures contenant des nanocristaux de Ge recouverts par du silicium amorphe. Comme les structures étudiées sont assez proches d'une structure MOS, nous avons commencé par un rappel sur la physique de la structure MOS. Les différents régimes de fonctionnement et les mécanismes de transports les plus rencontrés ont ainsi été abordés. Nous avons ensuite présenté les échantillons étudiés et décrit les mesures effectuées. Dans la dernière partie nous avons présenté et discuté les résultats obtenus par les deux techniques *I-V* et *C-V*.

Grâce aux mesures courant-tension nous avons montré que le transport s'effectue globalement comme dans le cas d'une structure MOS et est dominé par la conduction tunnel direct et la conduction F-N. L'effet des nanocristaux a été mis en évidence par deux résultats: le premier consiste en un effet de chargement par des électrons venant de la grille. Cet effet se manifeste par un petit cycle d'hystérésis en régime d'inversion et qui s'élargit lorsque l'on diminue la température. Le deuxième concerne l'apparition de plateaux dans les courbes *I-V* mesurées sur l'échantillon comportant des nanocristaux de très basse dimension. Nous avons alors montré que ces sauts de courant sont dus à l'effet de blocage de Coulomb.

Les mesures capacité - tension ont démontré un effet de piégeage d'électrons venant de la grille vers les nc-Ge. Cet effet est influencé par la température d'une part et par les caractéristiques des nanocristaux, de l'autre. Nous avons notamment démontré que le processus d'émission de charges piégées dans les nc-Ge est activé thermiquement et nous avons extrait des valeurs de l'énergie d'activation. Ces dernières sont dépendantes des variations du gap dans les nanocristaux. Nous avons aussi révélé l'existence d'une concurrence entre l'effet de la taille des nanocristaux et l'effet de leur densité sur le stockage de charges. Ceci nous a amené à considérer deux plages de température où l'effet de la taille devient dominant uniquement à basse température ($T < 140$ K). Cela souligne donc l'intérêt d'utiliser des nc-Ge ultra-denses (donc seulement quelques nm en diamètre) pour les applications des mémoires non volatiles.

Bibliographie

- [Baranovskii'96] S.D. Baranovskii, P. Thomas, *Journal of Non-Crystalline Solids* 198-200 (1996) 194-197.
- [Beenakker'91] C. W. J. Beenakker, *Phys.Rev.B* 44 (1991) 1646
- [Beyer'07] V. Beyer, J. von Borany et M. Klimenkov, *J. Appl. Phys.* 101, 094507 (2007)
- [DiMaria'76] D. J. DiMaria, *J. Appl. Phys.* 47, 4073 (1976)
- [Efremov'05] M. D. Efremov, G. N. Kamaev, V. A. Volodin, S. A. Arzhannikova, G. A. Kachurin, S. G. Cherkova, A. V. Kretinin, V. V. Malyutina-Bronskaya and D. V. Marin, *Semiconductors*, 39, 8 (2005).
- [Efros'00] Al. L. Efros and M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000.
- [El-Hdiy'08] A. El Hdiy, K. Gacem, M. Troyon , A. Ronda , F. Bassani And I. Berbezier, *J. Appl. Phys.* 104, 063716 (2008)
- [El-Hdiy'93] A. El Hdiy, G. Salace, Ch. Petit, M. Jourdain and D. Vuillaume, *J. Appl. Phys.* 74, 1124 (1993).
- [Feltin'05] N. Feltin, L. Devoile, B. Steck, F. Piquemal, C. Ulysse et Y. Jin, *Revue française de métrologie* n°2, Vol 2005-2
- [Fowler'28] R. H. Fowler and L. Nordheim. *Electron Emission in Intense Electric Fields* In: (2nd Edn. ed.), *Proc. R. Soc., Lond.* 119 (1928), p. 173
- [Fogal'01] B. J. Fogal, S. K. O'Leary, D. J. Lockwood, J. M. Baribeau, M. Noël, J. C. Zwinkels, *Solid State Communications*, Vol120, 11, 2001, 429
- [Furlan'01] J.Furlan, *Progressin Quantum Electronics* 25 (2001) 55-96
- [Gacem'07] Gacem. K, El Hdiy. A, Troyon. M, Berbezier. I, Szkutnik. P D, Karmous. A, Ronda.A, *Journal of Applied Physics*, 2007, 102 (9)
- [Gehring'03] A. Gehring, F. J-Molinos, H. Kosina, A. Palma, F. Gámiz and S. Selberherr, *Microelectronics Reliability*, Volume 43, Issues 9-11, 2003, Pages 1495-1500.
- [Hajji'99] B. Hajji, P. Temple-Boyer, F. Olivier and A. Martinez, *Thin Solid Films* Volume 354, Issues 1-2, 8 October 1999, Pages 9-12
- [Harrell'99] W. R. Harrell and J. Frey, *Thin Solid Films* 352 (1999) 195-204
- [Hartstein'75] A. Hartstein and A. B Fowler, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8 L249-L253 1975

- [Hou'02] Y. T. Hou, M. F. Li, Y. Jin and W. H. Lai, *J. Appl. Phys.*, Vol.91, No.1, 2002
- [KAMEDA'98] E. KAMEDA, T. MATSUDA, Y. EMURA, T. OHZONE, *Solid-State-Electronics* Vol.42, No.11, pp.2105-2111, 1998.
- [Kanjilal'05] A. Kanjilal, J.L. Hansen, P. Gaiduk, A. Nylandsted Larsen, P. Normand, *Appl. Phys. A* 81, 363–366 (2005).
- [Khairurrijal'05] Khairurrijal, Fatimah A. Noor and Sukirno, *Solid-State Electronics* 49 (2005) 923-927
- [Kim'98] Keunjoo Kim, *PHYS REV B* (1998) VOL 57, NUMBER 20
- [Kittel'83] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed. Dunod Université, Paris, 1983, p. 230.
- [Kulakci'06] M Kulakci, U Serincan and R Turan, *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 1527–1532
- [Kuo'06] Yue Kuo and Helinda Nominanda, *Appl. Phys. Lett.* 89, 173503 (2006).
- [Lenzlinger'69] M. Lenzlinger and E.H. Snow, *J. Appl. Phys.* 40 (1969), pp. 278–283
- [LOCK'02] D. J. Lockwood, J. -M. Baribeau, M. Noël, J. C. Zwinkels, B. J. Fogal, S. K. O'Leary, *Solid State Communications*, Vol 122, 5 (2002) 271-275
- [Mao'01] L. Mao, Changhua Tan and Mingzhen Xu, *Microelectronics Reliability*, Vol 41, Issue 6, 2001, 927-931
- [Mathieu'04] Henry Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5^e édition, DUNOD, (2004).
- [Miyajima'07] Y. Miyajima, J. M. Shannon, S. J. Henley, V. Stolojan, D. C. Cox, S. R. P. Silva, *Thin Solid Films* 516 (2007) 257–261
- [Molas'03] G. Molas, B. De Salvo, D. Mariolle, G. Ghibaudo, *Solid-State Electronics* 47 (2003) 1645-1649.
- [Niquet'00] Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue et M. Lannoo, *Appl. Phys. Lett.*, 77, (2000) 1182.
- [Morales'08] A Morales-Sánchez, J Barreto, C Domínguez, M Aceves, Z Yu and J A Luna-López, *Nanotechnology* 19 (2008) 165401
- [Oda'06] S. Oda, D. Ferry, *Silicon Nanoelectronics* (CRC, 2006), p 142
- [O'leary'01] S. K. O'Leary, B. J. Fogal, D. J. Lockwood, J. -M. Baribeau, M. Noël, J. C. Zwinkels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 290, 1 (2001) 57-63
- [Park'07] B. Park, S. Choi, H-R. Lee, K. Cho, S. Kim, *Solid State Communications* 143(2007)550–552
- [Perera'03] R. Perera, A. Ikeda, R. Hattori, Y. Kuroki, *Microelectronic Engineering*, Vol 65, Issue 4, 2003, Pages 357-370

- [Ranuarez'06] Juan C. Ranuarez, M. J. Deen, Chih-Hung Chen, *Microelectronics Reliability* 46 (2006) 1939-1956
- [Robert'05] Robert J. Walters, George I. Bourianoff And Harry A. Atwater, *nature materials*, VOL 4, FEBRUARY 2005
- [Schuegraf'94] Schuegraf KF, Hu C. *IEEE Trans Électron Dev* 1994; 41(5):7617.
- [Simmons'67] John G. Simmons, *Phys. Rev.* 155, 657 - 660 (1967)
- [Skorupa'03] W. Skorupa, L. Rebohl and T. Gebel, *Appl.Phys. A* 76, 1049 (2003)
- [Tiwari'95] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, H. Hanafi, W. Chan, and D. Buchanan, *IEDM Tech. Dig.* 95, 521 (1995).
- [Tiwari'96] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé and K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1377 (1996).
- [Vasseur'06] G. Vasseur, D. Weinmann, and R. A. Jalabert, *Eur. Phys. J. B* 51, 267-275 (2006)
- [Vexler'04] M. I. Vexler, A. F. Shulekin, D. Grgec, I. V. Grekhov, B. Meinerzhagen, *Microelectronic Engineering*, Vol 72, Issues 1-4, 2004, Pages 180-184
- [Wan'02] Q. Wan, T.H. Wang, M.Zhu et C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, 2002, p 538
- [Wang'01] H. Wang, N. Takahashi, H. Majima, T. Inukai, M. Saitoh and T. Hiramoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) pp. 2038-2040
- [Weinberg'77] Z.A. Weinberg, *Solid-State Electronics* 20, 11 (1977).
- [Weinberg'82] Z.A. Weinberg. *J. Appl. Phys.* 53 (1982), pp. 5052–5056
- [Yang'04] B. L. Yang , P. T. Lai, H. Wong, *Microelectronics Reliability* 44(2004)709-718
- [Yang'99] K. J. Yang and C. Hu, *IEEE Trans. Elect. Dev.* 7, 1500 (1999).

Chapitre III :

Caractérisation électrique locale de nanocristaux de germanium par C-AFM et EFM

Introduction

Dans ce chapitre nous abordons l'étude de la deuxième série d'échantillons. Les nanocristaux de germanium (nc-Ge) n'étant pas recouverts, l'étude se concentre sur le transport et le stockage de charges. Des résultats obtenus en microscopie à force atomique en mode AFM conducteur (C-AFM) seront présentés. L'étude en C-AFM a été effectuée dans des conditions favorables grâce à un système élaboré au sein de notre laboratoire (LMEN). Celui-ci combine un microscope à force atomique (AFM) avec un microscope électronique à balayage (MEB). Ce même système sera aussi utilisé pour effectuer des mesures de courant induit par faisceau d'électrons (EBIC) en champ proche que nous présenterons dans le chapitre IV de ce manuscrit.

Nous présenterons et discuterons aussi des résultats sur le chargement des nanocristaux de germanium obtenus en microscopie à force électrostatique. Nous nous limiterons, dans cette partie à une étude qualitative.

Toutefois, avant d'aller plus loin il est légitime que nous commençons ici par présenter brièvement le système de mesures développé au sein de notre laboratoire.

1. Description du système AFM-MEB

Les mesures de C-AFM et de courant induit par faisceau d'électrons en champ proche (NF-EBIC; *Near Field Electron Beam Induced Current*) ont été réalisées grâce à un système hybride développé au sein du LMEN [Troyon'97]. Le microscope à force atomique fabriqué au LMEN peut être aisément installé et utilisé pour les caractérisations dans la chambre objet du MEB (Geminy LEO-ZEISS) équipé d'un canon à émission de champ. Cette association (d'un microscope à force atomique et d'un microscope électronique à balayage) présente plusieurs avantages. En effet, ces deux techniques ont des aspects complémentaires, les avantages de l'une remédient aux manques de l'autre et vice versa. Le MEB permet de visualiser très rapidement un échantillon avec un très grand champ (*figure 3.1*) et une grande profondeur de champ, alors que l'AFM est limitée à des images de quelques μm^2 obtenues en quelques minutes.

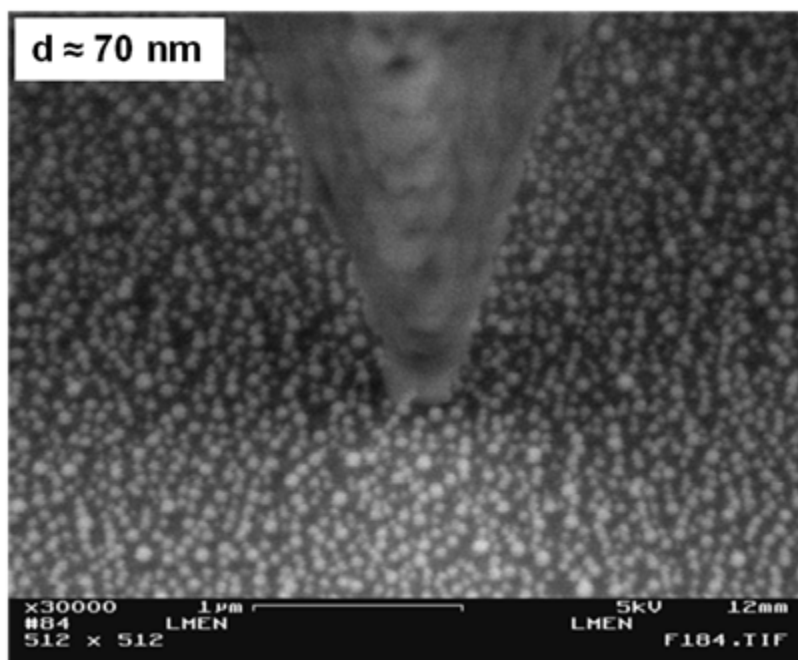


Figure 3.1: Image MEB en électrons secondaires montrant la pointe en diamant (dopé p) de l'AFM en contact avec des nc-Ge (diamètre moyen ≈ 70 nm).

Avec le MEB on peut sélectionner rapidement un détail particulièrement intéressant dans un échantillon de grande dimension, puis réaliser des images à très fort grandissement avec l'AFM en bénéficiant de sa haute résolution 3D. La conception de ce système est représentée schématiquement dans la *figure 3.2*.

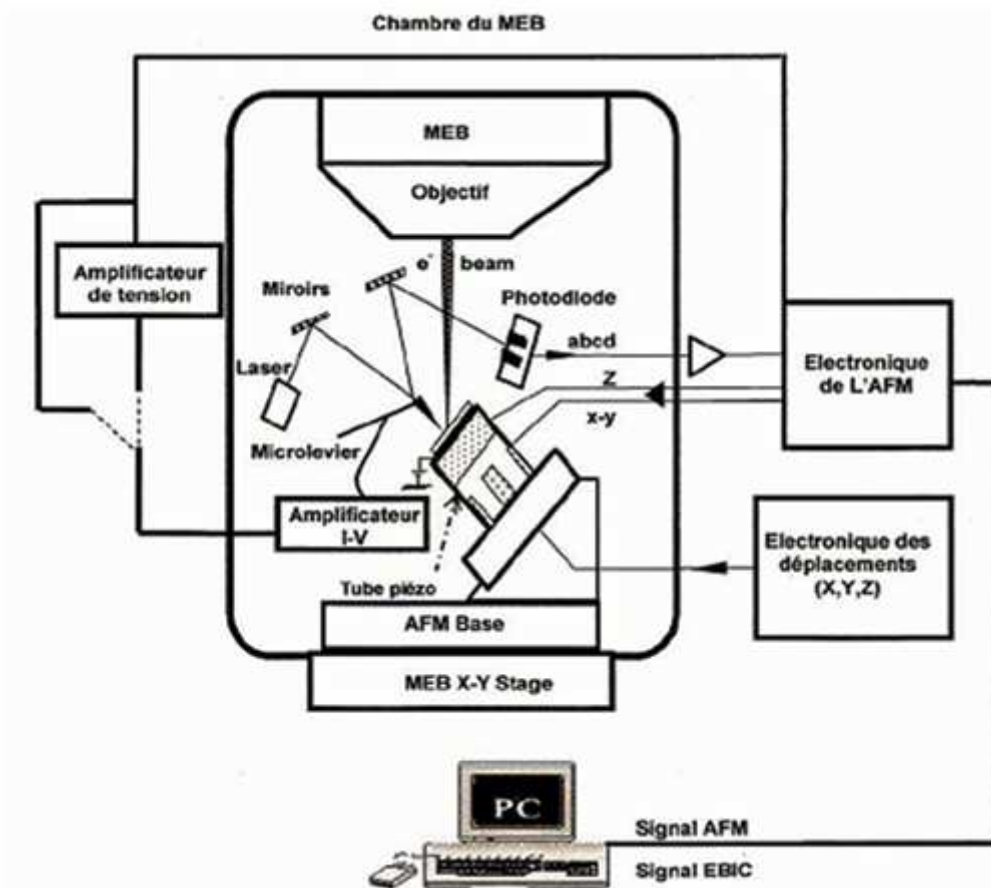


Figure 3.2: Schéma du système AFM-MEB utilisé pour des mesures aux modes C-AFM et EBIC en champ proche.

A l'intérieur du MEB, la tête de l'AFM est inclinée de 45° par rapport au faisceau d'électrons. Le plan de l'échantillon (monté sur le porte-objet de l'AFM) est également incliné de 45° et fait face au détecteur d'électrons secondaires. Les déplacements de l'échantillon sont assurés par un tube piézoélectrique. Celui-ci permet, de balayer une aire d'environ $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Le déplacement maximum en Z étant égal à $\pm 1 \mu\text{m}$. D'autre part, lors du choix d'une zone à caractériser, l'échantillon peut être déplacé en x et en y sur une distance de $\pm 1.5 \text{ mm}$ à quelques dizaines de nanomètres près grâce à deux moteurs pas à pas. Le troisième axe est commandé par un autre moteur pas à pas permettant d'engager la pointe au contact de l'échantillon. Les trois moteurs sont commandés de l'extérieur du microscope. Une description plus détaillée de l'instrument est donnée dans les références [Troyon'97, Smaali'07].

L'un des intérêts de travailler dans le MEB sous vide poussé est le fait de pouvoir se débarrasser de la couche d'eau qui recouvre usuellement la surface des échantillons. Ceci permet d'éviter d'une part tout phénomène d'oxydation locale due au champ électrique

appliqué entre la pointe et la surface à analyser [Okada'00, Okada'01] et d'autre part, d'éviter une information parasite due à cette présence d'eau. D'un autre côté, la présence d'une pointe conductrice permet au sein du MEB de réaliser, en parallèle avec les relevés topographiques, des cartographies électriques sous polarisation et/ou sous irradiation électronique. Un préamplificateur à ultra-bas bruit caractérisé par un fort gain (10^7) est installé sous vide à très courte distance de l'échantillon. Son entrée à forte impédance est reliée directement à la pointe de l'AFM par l'intermédiaire d'un fil conducteur blindé. Selon la nature de l'échantillon à étudier, un pré-amplificateur supplémentaire de gain = 25, installé à l'extérieur de la chambre objet du MEB peut éventuellement être utilisé lorsque la mesure le nécessite (lorsque le courant détecté est très faible). Les valeurs des courants mesurés avec ce système varient de quelques picoampères (valeurs limitées par le bruit électronique du système) à quelques microampères.

La *figure 3-3* montre une vue d'ensemble du C-AFM monté sur le porte-objet du MEB et une vue agrandie du tube piézoélectrique, du système d'amplification et du microlevier.

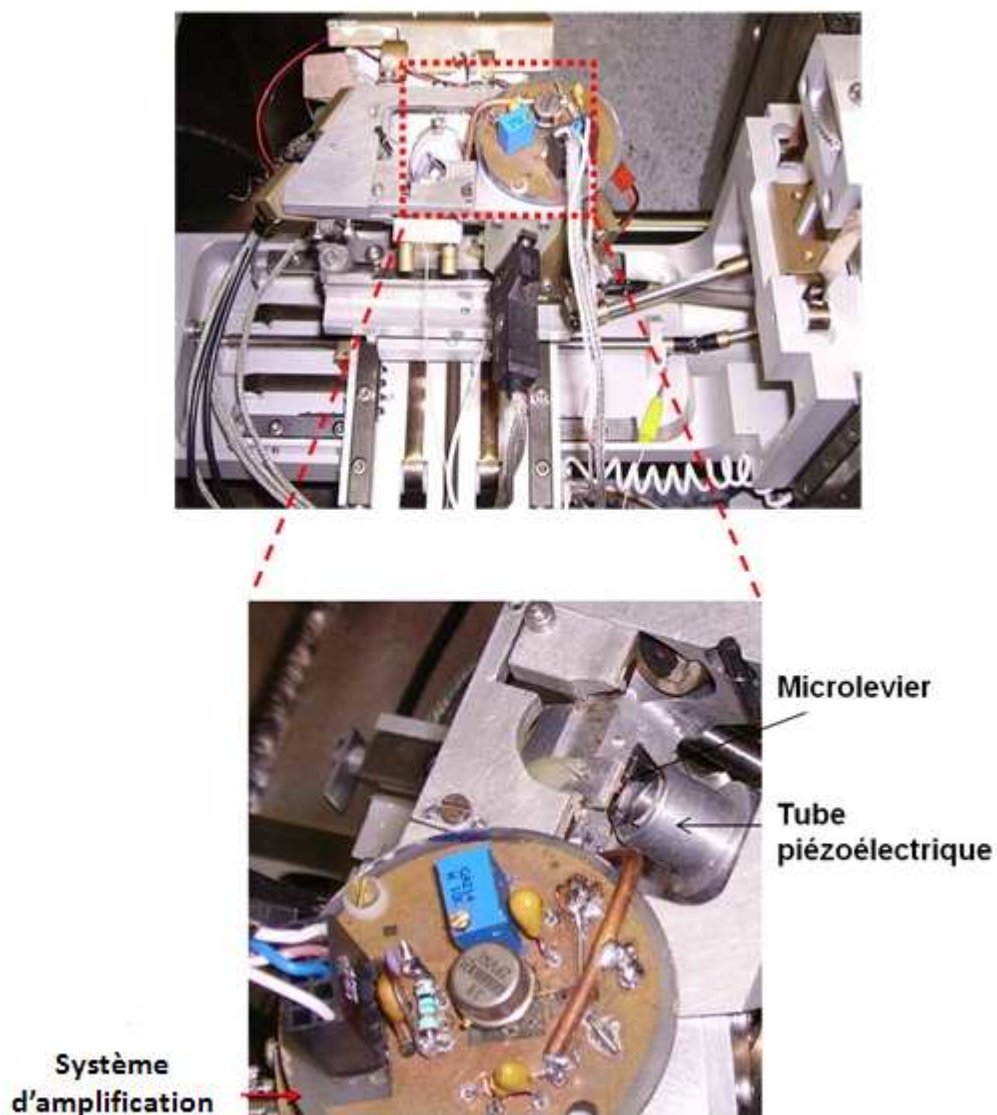


Figure 3.3: Images de l'AFM fabriqué au sein du LMEN, monté sur le porte-objet du MEB.

Enfin, concernant l'électronique de pilotage de cet AFM, elle est fournie par la société NT-MDT. L'acquisition des données, le balayage, l'affichage et le traitement des images sont effectués à partir du logiciel SMENA. Le système d'acquisition enregistre ce signal après avoir été amplifié pour constituer progressivement une image électrique, simultanément avec l'image topographique.

2. Description des échantillons

Les résultats qui seront présentés le long de ce chapitre ainsi que ceux qui seront présentés au chapitre IV, ont été obtenus sur la deuxième série d'échantillons. Elle comporte 5 échantillons, notés B_{3.5}, B₁₂, B₃₅, B₅₀ et B₇₀ (l'indice représente le diamètre moyen du nanocristal). Les caractéristiques de ces derniers sont rappelées dans le *tableau 3.1*.

Échantillon	Diamètre moyen des nc-Ge	Densité surfacique des nc-Ge
B _{3.5}	3.5 nm	2.4×10^{12}
B ₁₂	12 nm	2×10^{11}
B ₃₅	35 nm	2.4×10^{10}
B ₅₀	50 nm	1.1×10^{10}
B ₇₀	70 nm	6×10^9

Tableau 3.1: Caractéristiques des échantillons utilisés dans la présente étude.

La *figure 3.4* rappelle la variation de la surface des échantillons en fonction des dimensions des nc-Ge.

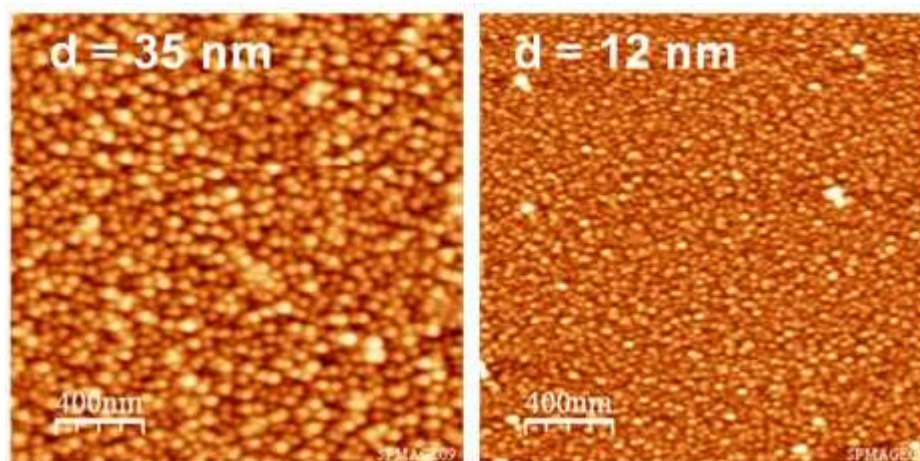


Figure 3.4: Comparaison des images AFM montrant les surfaces des échantillons B₃₅ et B₁₂.

Les nanocristaux sont auto-organisés sur un substrat en silicium dopé n à $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (une description détaillée des échantillons est donnée en chapitre I). La face arrière du substrat est métallisée par évaporation d'aluminium, puis collée au porte-échantillon de l'AFM avec de la laque d'argent.

3. Caractérisation par C-AFM

3.1. Introduction

L'AFM en mode conducteur est une technique puissante de caractérisation électrique locale. Grâce à sa sensibilité aux variations du courant dont la valeur peut varier de quelques picoampères à quelques microampères, elle permet de mesurer et de cartographier la distribution locale de celui-ci. Elle permet aussi d'imager simultanément la topographie du matériau étudié, ce qui facilite la comparaison entre le signal électrique et la rugosité de la surface. De ce fait, elle est de plus en plus utilisée pour la caractérisation d'une variété de matériaux comprenant les couches minces diélectriques [Olbrich'98, Fiorenza'06], les polymères [Gergely'06], les nanostructures semiconductrices [Oliver'08]...etc.

En général, son principe est simple, il suffit que le microscope utilisé dispose d'un module adapté aux mesures électriques et remplacer la pointe habituelle par une pointe conductrice. Le système hybride AFM-MEB dont nous disposons a été adapté à ce genre de mesures (comme nous l'avons vu précédemment). La mesure est effectuée par polarisation de l'échantillon par rapport à la pointe conductrice. Alors un courant traduisant la conduction locale de la surface est recueilli. La formation du contraste électrique est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant la surface de l'échantillon par rapport à la pointe conductrice (qui reste fixe). En conséquence, simultanément à l'image topographique, une image électrique (C-AFM) est obtenue.

3.2. Transport dans les nanocristaux de Ge

Dans ce qui suit nous étudions le transport à travers les nc-Ge contenus à la surface de nos échantillons. Nous commençons par présenter des résultats obtenus sans irradier les échantillons par le faisceau électronique où nous verrons l'intérêt d'irradier les échantillons avant d'effectuer des mesures de C-AFM. Par la suite nous présenterons des résultats sur la conduction typique dans les échantillons puis nous ferons une comparaison des caractéristiques $I-V$ de quelques échantillons. Toutes les mesures ont été effectuées en utilisant une pointe en diamant dopé p et en polarisant le substrat par rapport à la pointe.

3.2.1. Effet de l'irradiation électronique de l'échantillon sur le transport

Les premières mesures en C-AFM que nous avons effectuées ont été faites sous vide poussé à l'intérieur du MEB. Avant tout bombardement électronique, il nous a été difficile de mesurer des courants appréciables sur les différents échantillons malgré l'application de tensions élevées. La *figure 3.5* montre un exemple d'images électriques obtenues sur l'échantillon B_{12} et donnant des courants très faibles malgré l'application de ± 8.5 V.

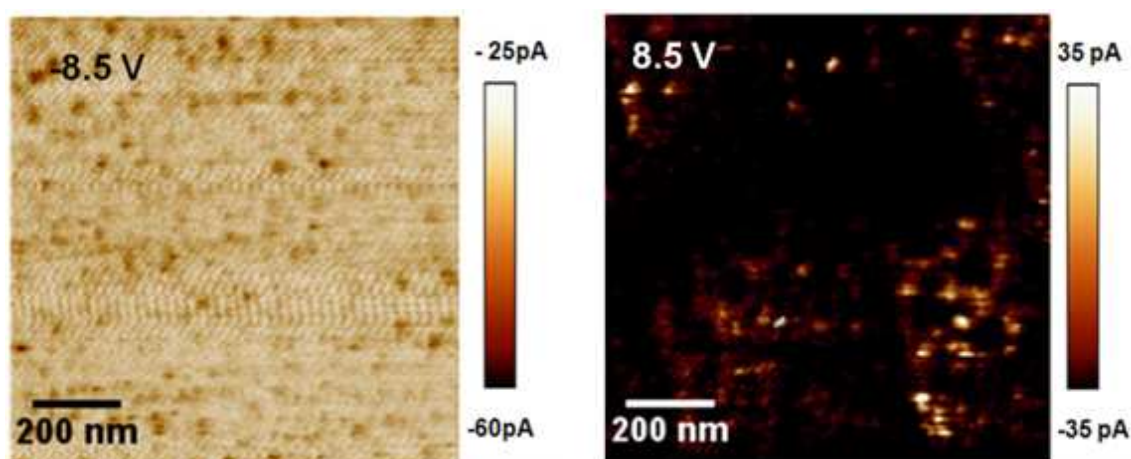


Figure 3.5: Images C-AFM obtenues sur l'échantillon B_{12} avec des tensions de ± 8.5 V.

Comme le montre ces images, les courants recueillis pour ces tensions (élevées) sont très faibles et s'approchent des limites de détection de notre système. Pour remédier à cette difficulté nous avons irradié les échantillons avec le faisceau d'électrons sous l'énergie primaire de 5 keV et avec un courant primaire de 1 nA. Suite au bombardement électronique, les mesures effectuées ont montré la présence de courants relativement élevés dans l'ensemble des échantillons (ces résultats seront montrés au prochain paragraphe).

La *figure 3.6* montre une comparaison des courbes I - V typiques mesurées sur l'échantillon B_{35} avant et après irradiation. La courbe obtenue avant irradiation (en noir) montre que le courant reste nul jusqu'à l'application de tensions de l'ordre de ± 8 V. Ceci peut s'expliquer par le fait que le transport à travers les oxydes thermiques s'effectue principalement par le mécanisme Fowler-Nordheim [Weinberg'77, Yang'04]. Juste après irradiation, le courant mesuré devient non nul pour des tensions inférieures à celle d'avant l'irradiation (courbe en rouge). Les mesures qui suivent donnent des courants élevés pour des tensions de plus en plus faibles. Au bout de quelques mesures la courbe I - V devient stable et reproductible (courbe en bleu).

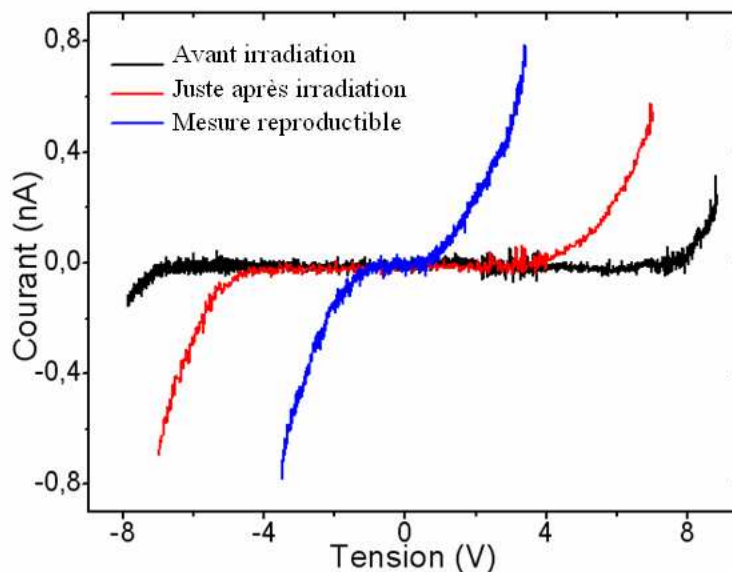


Figure 3.6: Comparaison de courbes I - V obtenues sur l'échantillon B_{35} avant et après irradiation.

L'effet de l'irradiation électronique sur les propriétés de transport dans des structures contenant des BQs d'InAs/GaAs a déjà été étudié par M. Troyon *et al.* [Troyon'08]. Sur ces structures des images électriques (C-AFM) n'ont pu être obtenues qu'après irradiation de l'échantillon, ce qu'ils ont expliqué par un chargement au niveau des BQs et des états d'interface permettant le déblocage du niveau de Fermi. Dans notre cas le même raisonnement peut expliquer les courbes I - V obtenues après irradiation de l'échantillon. En effet, il est connu que lors de l'irradiation d'un oxyde sur silicium par des électrons, des défauts sont créés dans l'oxyde [Vigouroux'85, Kerwin'91, Hosono'98] et à l'interface Si/SiO₂ [Schmidt'06]. L'effet de cette dégradation par faisceau électronique apparaît dans les processus de piégeage/dépiégeage des porteurs dans les défauts créés. Ce qui dans certains cas faciliterait la circulation des porteurs et aboutirait à un courant mesurable. Le transport de porteurs peut se faire sous un certain nombre de mécanismes dont on cite l'effet Pool-Frenkel [Simmons'67] et l'effet tunnel assisté par des pièges [Hartstein'75, Gehring'03]. La reproductibilité de la courbe en bleu de la *figure 3.6* peut être expliquée par une éventuelle saturation des différents pièges.

La *figure 3.7* montre une image C-AFM (image de gauche) obtenue sur l'échantillon B_{50} avec une polarisation de 2 V appliquée au substrat après irradiation de la zone du milieu dans les conditions pour obtenir une image EBIC. Cette dernière illustre la différence de

conduction entre la zone irradiée et celle qui ne l'est pas. L'image de droite représente la topographie de la zone imagée.

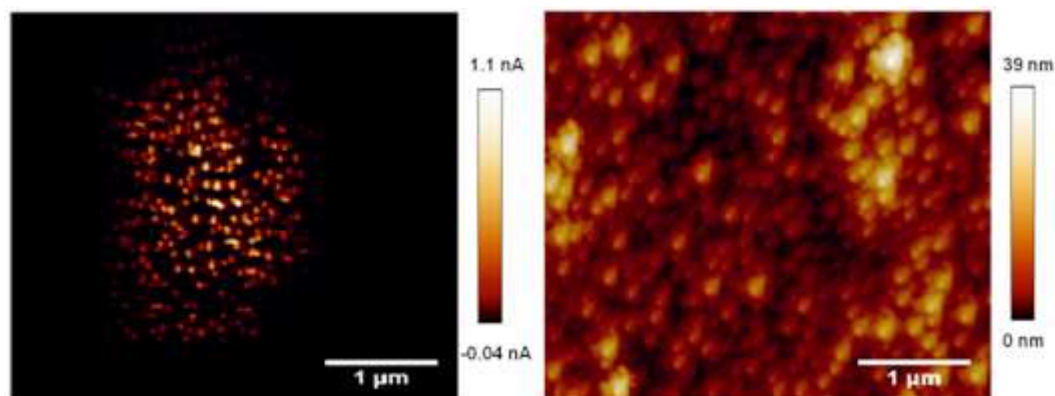


Figure 3.7: a) Image C-AFM montrant une zone irradiée au milieu. b) Image topographique correspondante.

Cet effet de l'irradiation électronique nous a donc permis d'étudier nos échantillons. Ainsi, les résultats qui vont suivre ont été obtenus après bombardement électronique des échantillons.

3.2.2. Caractéristique I-V locale

Les figures 3.8-a) et -b) montrent deux images obtenues en C-AFM sur l'échantillon B₁₂ avec des tensions de polarisation du substrat de -2 V et de 2 V, respectivement. La figure 3.8-c) montre l'image topographique prise simultanément à l'image de la figure 3.8-a). Ces images montrent bien que le transport de porteurs se fait principalement via les nc-Ge.

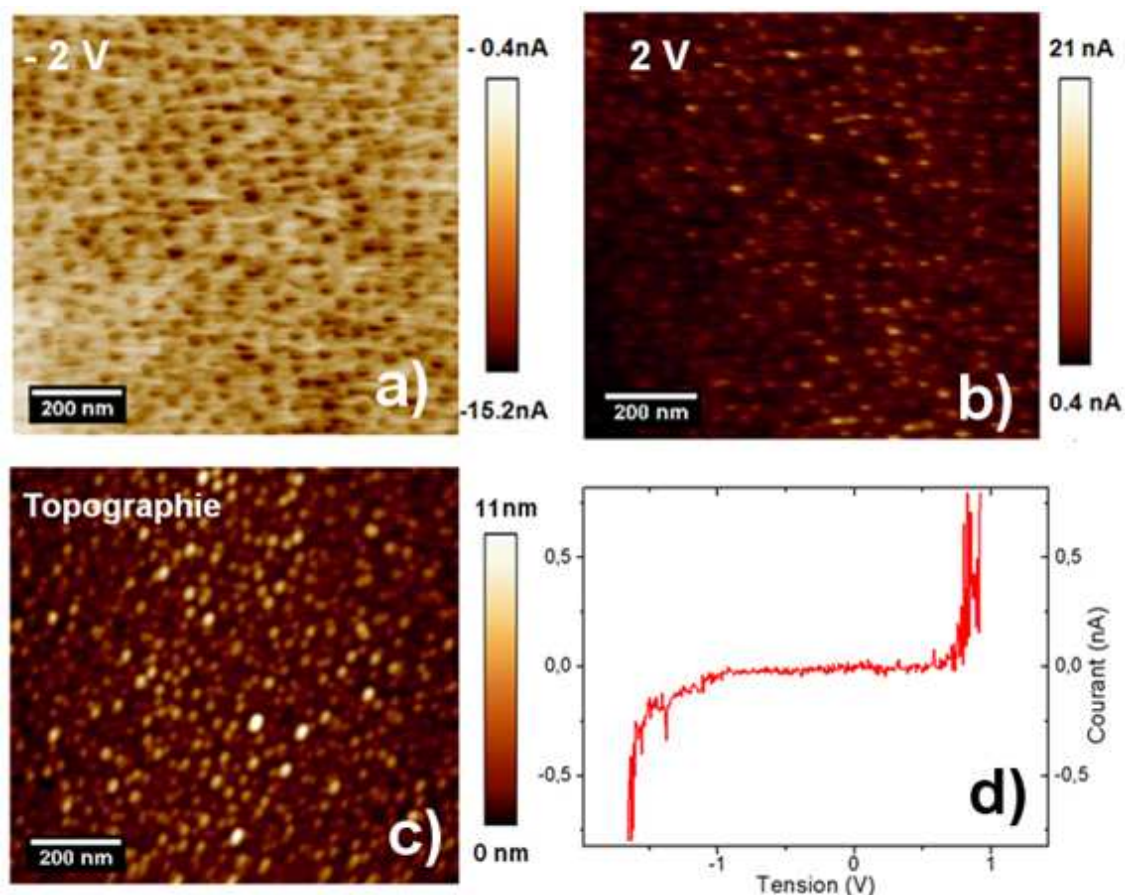


Figure 3.8: Images obtenues en C-AFM sur l'échantillon B_{12} avec une polarisation a) de -2 V et b) de 2 V. c) Image topographique prise simultanément à l'image de a). d) Courbe I - V obtenue sur le même échantillon.

La figure 3.8-d) montre la caractéristique I - V obtenue sur le même échantillon en gardant la pointe fixe sur la surface. Sur cette courbe, nous remarquons que le courant varie fortement dans les deux sens.

Afin d'expliquer les images C-AFM et la courbe I - V , nous allons étudier les diagrammes de bandes d'énergie dans le cas où la pointe est en contact avec la couche d'oxyde (courant très faible) et dans le cas où elle est en contact avec un nc-Ge.

Le tableau 3.2 résume les valeurs des travaux de sortie, des affinités électroniques et des largeurs des bandes interdites, utilisées pour tracer à l'échelle les diagrammes et déterminer les discontinuités apparaissant entre les bords de bandes (ΔE_c : pour la bande de conduction et ΔE_v : pour la bande de valence) du diamant dopé p et du silicium dopé n . Certaines caractéristiques du diamant ont été prises de la référence [Geis'91], les caractéristiques des autres éléments se trouvent facilement dans les livres des semiconducteurs [Mathieu'04]. Les gaps des nc-Ge ont été calculés en utilisant les

expressions données dans la référence [Niquet'00] et que nous avons rappelées au chapitre II de ce manuscrit.

	Pointe en diamant dopé <i>p</i>	nc-Ge (<i>d</i> ~3.5 à 70 nm)	oxyde (SiO ₂)	Silicium dopé
Gap E_g (eV)	5.45	0.67 – 1.5	~9	1.12
Affinité électronique $e\chi$ (eV)	2.3		0.9	4.1
Résistivité ($\Omega \times \text{cm}$) ou dopage (cm^{-3})	0.001 – 0.005 (7×10^{17} - 4×10^{18})			$\sim 5 \times 10^{18}$
Travail de sortie (eV)	~ 6.2			~ 4.15

Tableau 3.2 : Caractéristiques électroniques du diamant dopé *p*, des nc-Ge, de l'oxyde de silicium et du substrat de silicium dopé *n*.

Ces valeurs sont représentées dans la *figure 3.9-a*) montrant le diagramme énergétique de chacun des éléments pris séparément. Le diagramme représentant le contact pointe (diamant type *p*)/SiO₂/Si (*n*) sous tension nulle est donnée en *figure 3.9-b*). Les discontinuités des bandes en volume entre le diamant et le silicium sont représentées par $\Delta E_c = 3.85$ eV pour les bandes de conduction et $\Delta E_v = 0.48$ eV pour les bandes de valences.

Remarquons que les bandes de conduction (s'il n'y avait pas de couche d'oxyde) varieraient de façon monotone. Il s'agit ici d'une pseudo-continuité. Par contre, du côté des bandes de valence les courbures se font en sens contraire, et il s'agit ici d'une vraie discontinuité.

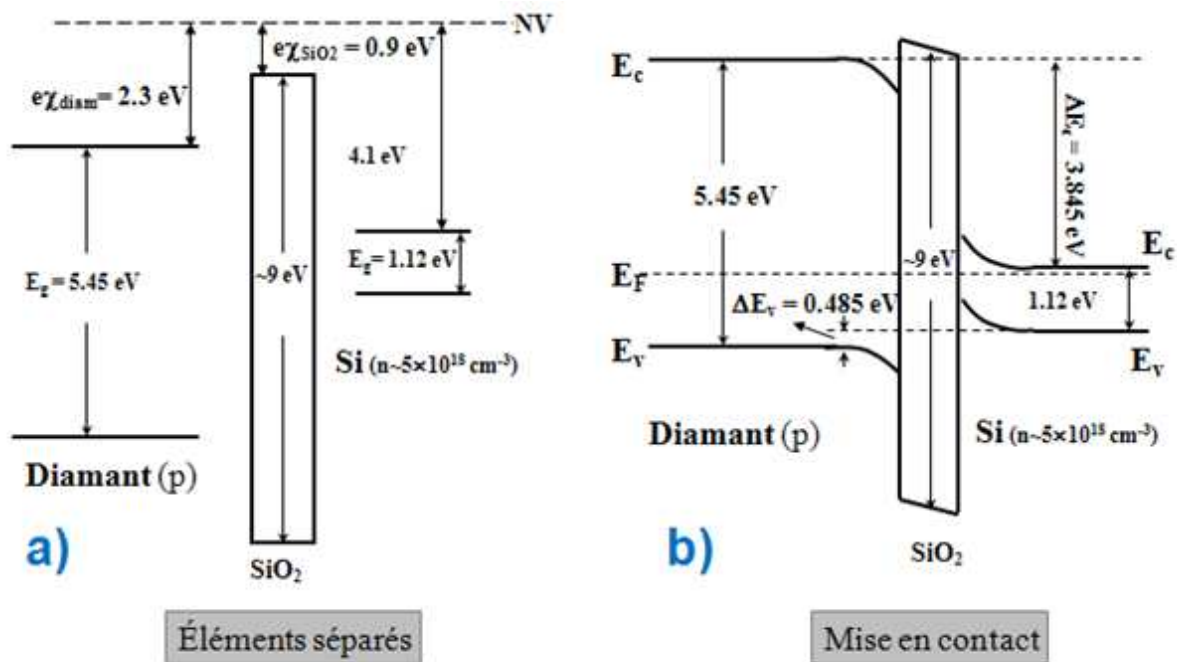


Figure 3.9: Diagramme de bandes d'énergie a) pour matériaux séparés et b) pour matériaux en contact sous tension nulle.

Sur la base du diagramme donné à la *figure 3.9-b*), sous l'action d'une tension de polarisation positive ou négative appliquée au substrat en référence à la pointe (voir *figure 3.10-a*), le passage du courant d'électrons du substrat de silicium vers la pointe en diamant restera nécessairement faible du fait que la barrière de potentiel est très importante entre la pointe et le substrat même en l'absence de la couche d'oxyde. Par contre, étant donné que la pointe est dopée *p* correspondant à une résistivité située entre ~ 0.001 et $0.005 \Omega \times \text{cm}$, on peut s'attendre à un courant de trous, mais celui-ci sera relativement réduit du fait de la présence d'une barrière introduite par la couche d'oxyde. Car, en présence de cette couche d'oxyde, le passage du courant à travers cette hétérostructure nécessitera l'application de champs électriques relativement forts. Finalement, le courant sera très faible (quelques pA) et cela se voit sur l'image C-AFM de la *figure 3.8* quelle que soit la polarisation.

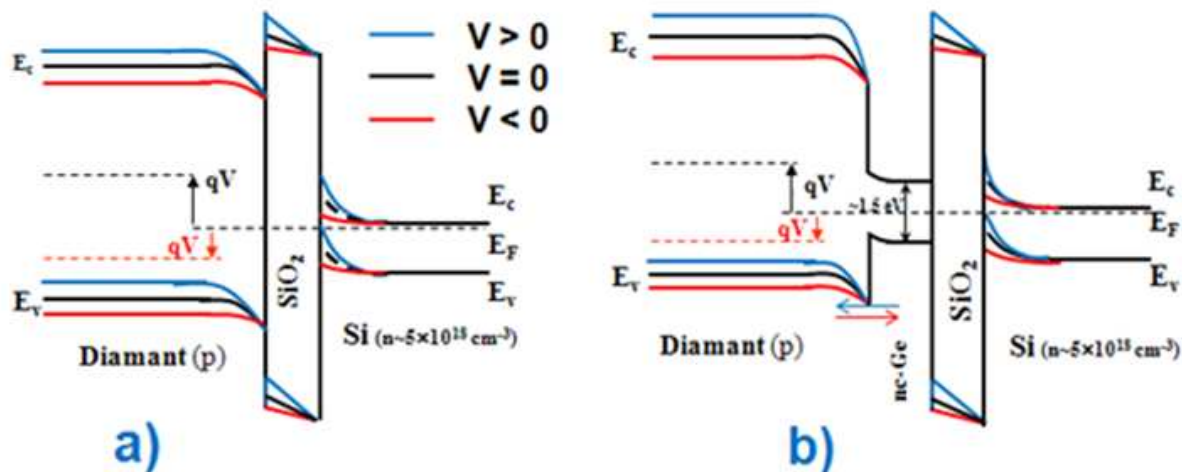


Figure 3.10: Diagramme de bandes d'énergie du système pointe/échantillon sous polarisation a) en l'absence et b) en présence d'un nc-Ge.

En présence du nc-Ge, le diagramme change en celui donné à la *figure 3.10-b*) (diagramme en noir représentant le système pointe/nc-Ge/SiO₂/Si(n) sous polarisation nulle). Lorsque la pointe est en contact avec un nc-Ge, et sous une tension V donnée, nous obtenons les diagrammes donnés en couleur (*figure 3.10-b*). Sous tension négative au niveau du substrat de silicium, le passage du flux d'électrons dans le sens substrat de silicium/pointe restera très faible voire inexistant du fait que la barrière de potentiel est très importante entre la pointe et le nc-Ge. Néanmoins, les électrons qui traversent la couche d'oxyde vers le nc-Ge soit par effet tunnel ou via d'éventuels pièges peuvent se recombiner avec une partie des trous venant de la pointe dopée (p). Certains trous venant de la pointe peuvent traverser la couche d'oxyde vers le substrat. Il en résulte un courant un peu plus élevé (quelques nA) que celui obtenu en l'absence de nc-Ge. Si la tension appliquée au substrat devient positive, cette fois-ci un courant de trous (porteurs minoritaires) venant du substrat en direction de la pointe est détecté. C'est ce que montrent les images C-AFM données en *figure 3.8* citées précédemment. Ceci montre donc que le transport dans la structure se fait principalement via les nanocristaux.

3.2.3. Effet de la taille des nc-Ge sur les caractéristique I-V

Nous nous sommes intéressés à l'effet de la taille des nanocristaux sur les caractéristiques I-V. La *figure 3.11* montre une comparaison des courbes I-V obtenues sur les échantillons B₁₂, B₃₅ et B₅₀. Nous constatons que plus la taille des nanocristaux diminue plus le courant devient élevé.

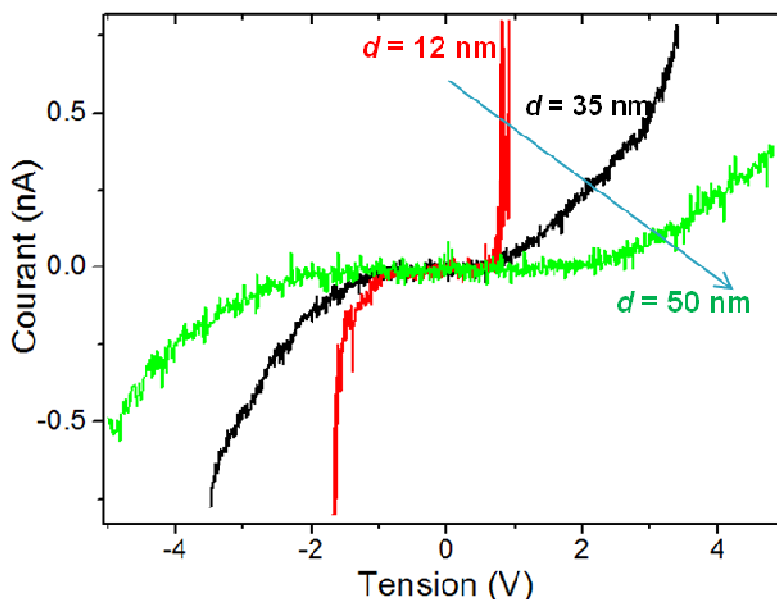


Figure 3.11: Comparaison des caractéristiques I - V des échantillons B_{12} , B_{35} et B_{50} .

Nous avons déjà rencontré le même type d'évolution de courant en effectuant des mesures I - V globales sur la première série d'échantillons [El-hdiy'08] (résultats présentés au chapitre II). Cette diminution du courant lorsque la taille des nc-Ge augmente peut être liée à la diminution du champ électrique appliqué à l'oxyde. Nous savons par ailleurs que le champ électrique appliqué à un échantillon est décomposé en un champ au niveau des nc-Ge, au niveau de l'oxyde et aussi au niveau de la couche d'inversion (ou d'accumulation) du substrat de silicium. Ainsi, plus le diamètre moyen des nc-Ge augmente, plus le champ électrique appliqué à l'oxyde diminue.

En outre, la largeur de la bande interdite (E_g) d'un nanocristal s'élargit lorsque la taille de celui-ci diminue [Niquet'00] réduisant sensiblement la hauteur de barrière du puits de potentiel formé par la présence du nanocristal entre la pointe de l'AFM et l'oxyde. En conséquence, le courant diminue, car quelque soit le mécanisme de transport avec lequel la conduction se fait, l'expression de la densité du courant est directement liée au champ appliqué à l'oxyde.

3.3. Détection de charges

Lors de nos mesures de C-AFM sur l'échantillon B_{35} nous avons voulu vérifier un phénomène déjà mis en évidence par K. Smaali [Smaali'07] sur des BQs d'InA/GaAs. Il s'agissait du stockage de charges injectées par bombardement électronique dans les nc-Ge. Suite à des mesures d'EBIC en champ proche (que nous traiterons en détail au chapitre IV) durant lesquelles nous avons mis en évidence le piégeage de trous dans les nc-Ge, nous avons réalisé des mesures de C-AFM sur la même zone après avoir coupé le faisceau électronique et sans polarisation (échantillon liée à la masse). Nous avons alors obtenu l'image de la *figure 3.12-a*). La *figure 3.12-b*) est l'image topographique obtenue simultanément. L'élongation des nc-Ge est due à un défaut dans la géométrie de la pointe utilisée.

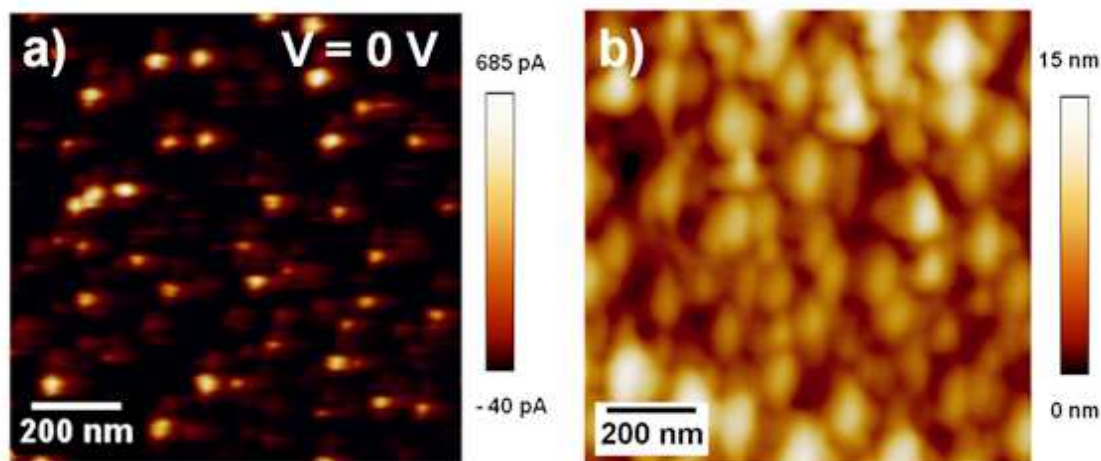


Figure 3.12: a) Image C-AFM obtenue avec une tension de 0 V sur une zone fortement irradiée de l'échantillon B_{35} . b) Image topographique obtenue simultanément à l'image C-AFM.

Le courant détecté au niveau des nc-Ge peut être expliqué comme suit: il est bien connu qu'en l'absence de champ électrique, les porteurs se déplacent sous l'effet du gradient de leur concentration [Mathieu'04]. Lorsque la pointe en diamant rentre en contact avec un nc-Ge en l'absence de polarisation, l'équilibre thermodynamique s'installe ; les niveaux de Fermi s'alignent. Un échange de porteurs est alors possible. Nous avons vu dans les diagrammes énergétiques que ΔE_v (l'écart entre les bandes de valence du nc-Ge et de la pointe en diamant) est faible, contrairement à la forte barrière dans le sens nc-Ge vers la couche de SiO_2 . Alors les trous piégés dans les nc-Ge suite au bombardement électronique de l'échantillon peuvent facilement passer du nc-Ge vers la pointe. Ce passage se traduit par la présence d'un courant dans l'image C-AFM au niveau du nanocristal.

Afin de vérifier la rétention des charges dans le temps, nous avons répété l'expérience sur une autre zone de l'échantillon pendant deux heures en effectuant des images C-AFM toutes les 30 minutes à $V = 0$ V. Nous avons alors constaté que le courant diminue faiblement dans le temps. Nous présentons deux images électriques dans la *figure 3.13*, l'une obtenue juste après bombardement (*figure 3.13-b*) et l'autre 2 heures après l'arrêt du faisceau (*figure 3.13-c*). L'image a) étant la topographie de la zone mesurée. Cet effet de stockage de charges à la surface est probablement dû à l'existence d'une couche d'oxyde de germanium GeO_2 [Wu'06, Chung'06] qui entoure les nanocristaux et qui confine les charges injectées.

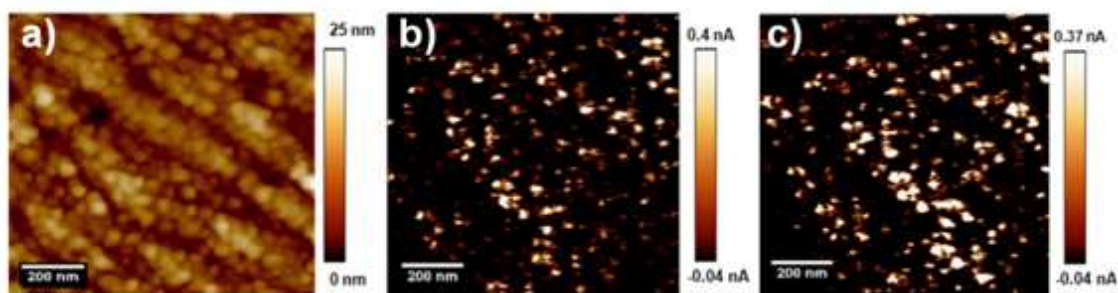


Figure 3.13: Images a) topographique, b) et c) de C-AFM (à 0V) obtenues respectivement à $t = 0$ et à $t = 120$ minutes.

3.4. Transport et chargement au niveau d'un nanocristal unique

Après avoir mis en évidence le stockage de charges injectées par bombardement électronique au niveau des nc-Ge, nous nous sommes intéressés au chargement d'un nanocristal individuel. Pour cela nous avons choisi l'échantillon B₇₀ qui présente des nanocristaux de grande taille ($d \sim 70$ nm). Nous avons d'abord enregistré l'image C-AFM de la *figure 3.14-a*) montrant l'absence de tout courant. La *figure 3.14-b*) étant l'image topographique correspondante.

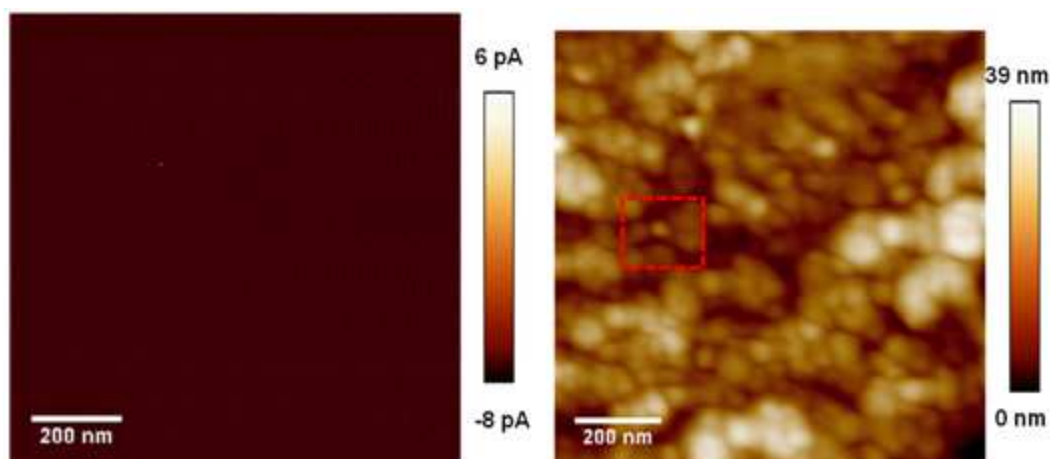


Figure 3.14: a) Images électrique obtenue sans polarisation montrant l'absence de courant dans la zone à charger. b) Image topographique sur laquelle est entouré le nc-Ge à charger.

Par la suite nous avons positionné la pointe au niveau du nanocristal apparaissant au milieu de la zone entourée par le carré sur l'image topographique. Après polarisation à -7.5 V pendant ~ 30 s, nous avons effectué une mesure de C-AFM sans polarisation. Nous avons alors remarqué la présence d'un courant dans l'image C-AFM au niveau du nanocristal. D'autres images effectuées à des intervalles de 30 minutes ont montré que le courant diminuait à chaque passage de la pointe (figure 3.15).

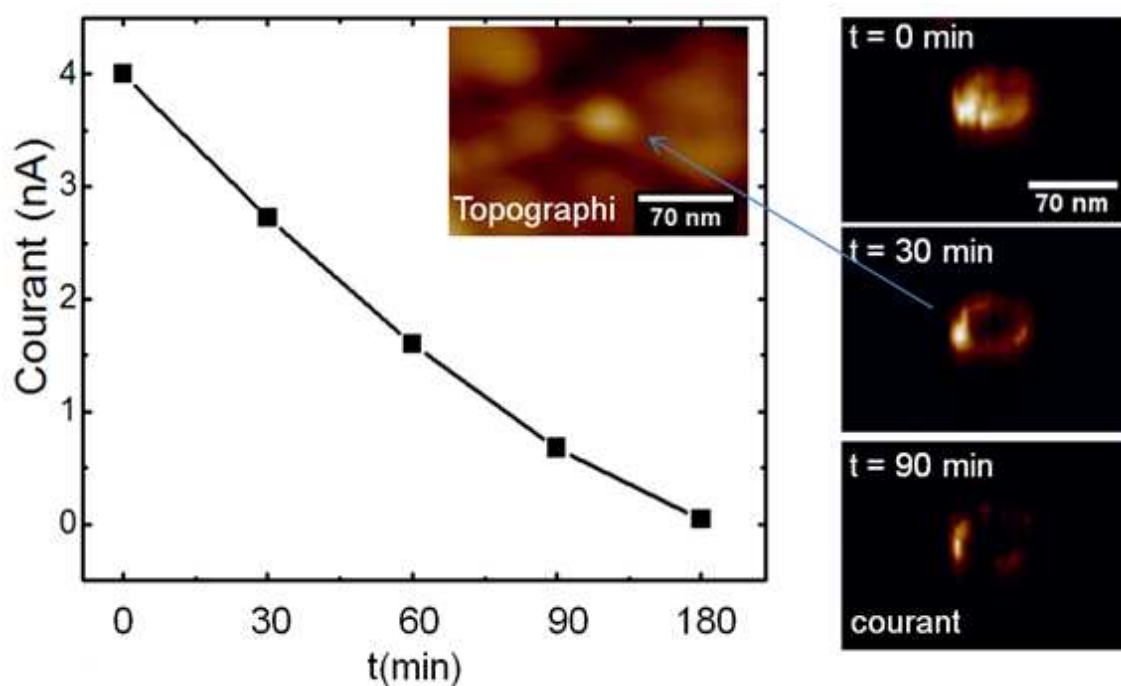


Figure 3.15: Dynamique de décharge d'un nc-Ge chargé par la pointe.

Pour expliquer le fait que nous arrivons à charger et à décharger un nc-Ge, reprenons les diagrammes énergétiques (*figure 3.16*), en présence d'un nanocrystal.

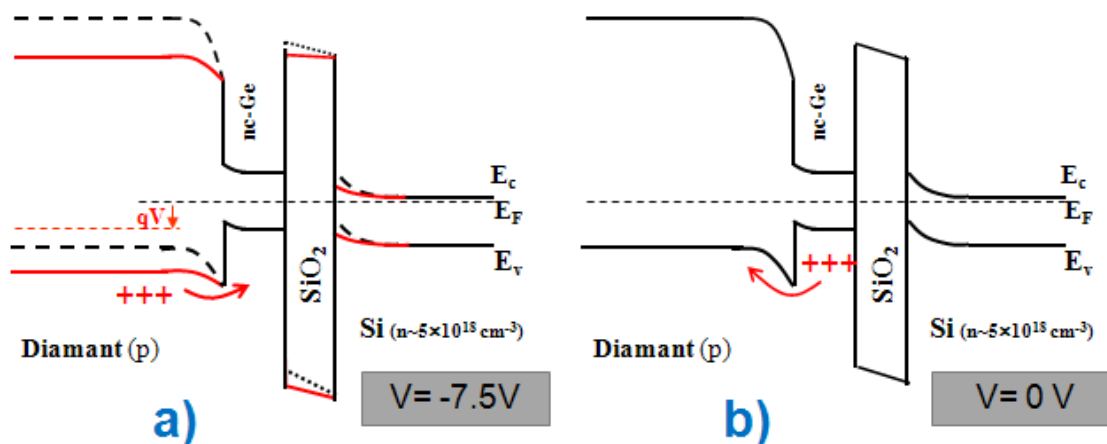


Figure 3.16: Diagramme énergétiques a) lorsqu'une tension négative est appliquée, b) à 0 V. Les flèches indiquent le sens de passage de trous.

Lorsque le substrat est polarisé négativement (-7.5 V) des trous sont injectés de la pointe vers les nc-Ge (*figure 3.16-a*). Comme il s'agit ici d'une tension relativement élevée, une quantité des trous injectés de la bande de valence du nc-Ge traverse l'oxyde pour aller vers le substrat, alors qu'une autre partie est piégée à cause de la barrière imposée par l'oxyde.

Lorsqu'une image C-AFM est prise à 0 Volt, dès que la pointe se positionne (momentanément) au niveau du nanocrystal, des trous passent vers la pointe (*figure 3.16-b*). Ce passage est facilité par la faible barrière à l'interface nc-Ge / diamant dopé p. Ainsi un dépiégeage partiel de la charge stockée dans le nanocrystal se produit. Cette décharge partielle se répète à chaque passage de la pointe. Ceci se traduit donc par la diminution du courant d'une image à l'autre. Bien évidemment, nous n'excluons pas d'autres possibilités de déchargement (diffusion latérale vers les nc-Ge voisins, diffusion vers le substrat via les défauts de l'oxyde...etc).

4. Caractérisation par EFM

4.1. Principe de l'EFM

La microscopie à force électrique (EFM pour Electric Force Microscopy) est développée dans le but d'imager le gradient du champ électrique [Martin'88]. Son principe de fonctionnement est illustré par la *figure 3.17*.

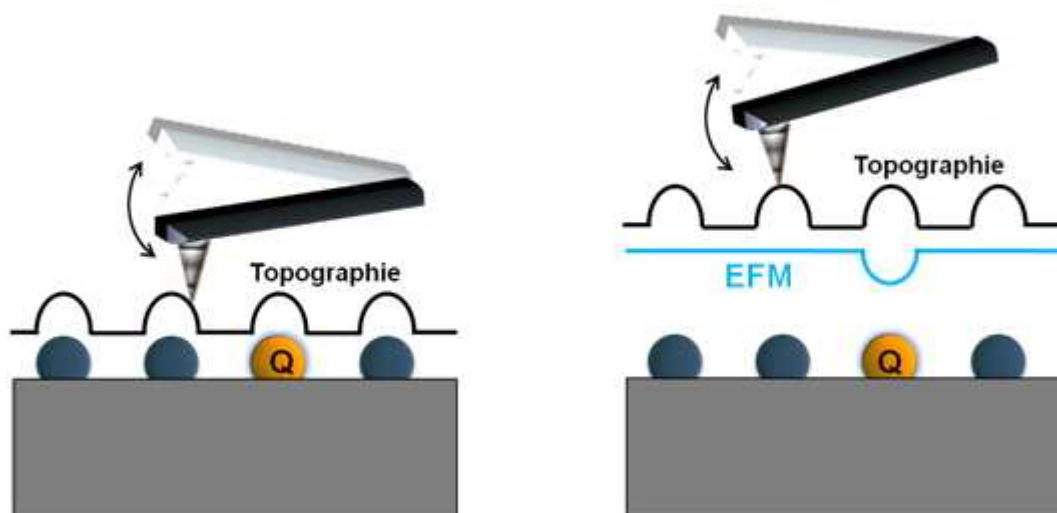


Figure 3.17: Illustration du principe de la microscopie à forces électrostatiques.

La détection des forces électrostatiques s'effectue par un AFM fonctionnant dans le mode résonnant. Le microlevier AFM est excité mécaniquement par un bimorphe piézo-électrique à sa fréquence propre de résonance sans que la pointe touche la surface, mais suffisamment près de celle-ci (quelques dizaines de nm au plus) pour être sensible aux variations des forces électrostatiques. Celles-ci créent des variations de fréquence utilisées pour réguler par contre-réaction les variations d'amplitude ou de phase du signal détecté permettant ainsi de faire des images de charges électrostatiques. Comme le microlevier est également sensible aux forces de Van der Waals, elles-mêmes sensibles aux variations de topographie, il faut, pour éliminer leur influence, que la détection des forces électrostatiques se fasse à une distance constante de la surface. Dans un premier temps l'AFM enregistre la topographie de la surface (*figure 3.17-a*) sur une ligne de balayage dans le mode contact intermittent (tapping). Le profil enregistré est mis en mémoire puis un second passage est effectué sur la même ligne de balayage en reculant la pointe d'une certaine distance (quelques dizaines de nanomètre) et en suivant la topographie préalablement enregistrée (*figure 3.17-b*).

Lors de ce second passage, la pointe suit donc le profil de la surface exactement, sans toucher celle-ci, ce qui permet de séparer l'influence des forces de Van der Waals des forces électrostatiques. Cette opération est ensuite répétée aux lignes suivantes afin de former une image. Si le champ électrique, sur ou sous la surface de l'échantillon n'est pas suffisamment fort pour générer un contraste dans une image EFM, il peut être augmenté en appliquant une tension entre la pointe et l'échantillon pendant le balayage.

4.2. Injection de charges

L'injection de charges en mode EFM a déjà été décrite dans le cadre de plusieurs travaux, notamment sur des nanocristaux de silicium recouverts ou pas de SiO₂ [Boer'01, Guillemot'02, Diesinger'04, Dianoux'04, Ng'05, Barbet'06, Dianoux'07]. Elle est généralement effectuée en mode contact. La pointe est rapprochée du matériau jusqu'au contact et une tension de quelques Volts est alors appliquée pendant une courte période de temps entre la pointe et le substrat de façon à injecter des charges en surface de l'échantillon. Par la suite, la pointe est éloignée à une hauteur d'une cinquantaine de nanomètres de la surface afin d'imager les variations du gradient de charges.

4.3. Détection de charges injectées par EFM

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un microscope commercial (Nanoscope III de Veeco), doté d'une pointe AFM métallisée au Pt-Ir et fonctionnant dans l'air ambiant. Nous avons effectué des injections de charges par l'application d'une tension de -5V pendant 60 secondes en un point fixe du centre de la zone imagée. Les images EFM sont prises par la suite sans polarisation de la pointe, l'échantillon étant mis à la masse. Pour permettre des comparaisons, les mêmes conditions ont été appliquées pour tous les échantillons.

Nous signalons que l'objectif de ce paragraphe n'est pas de faire une étude quantitative et détaillée, mais seulement donner qualitativement une idée sur la durée du stockage de charges dans nos échantillons. Il est à signaler aussi que nos mesures EFM ont été effectuées à l'air libre, et de ce fait, il est difficile d'étudier de façon précise la dynamique de dépiéage dans ces conditions compte tenu de la présence de la couche d'eau adsorbée en surface de l'échantillon qui peut contribuer à ce dépiéage. Néanmoins, cette étude pourrait être poursuivie ultérieurement avec plus de précaution en effectuant les mesures sous gaz inerte

par exemple de façon à diminuer l'influence de la couche d'eau. Ceci permettra de quantifier le nombre d'électrons piégés dans chaque nanocristal de germanium.

4.3.1. Échantillon sans nanocristaux

Avant toute mesure EFM sur les échantillons contenant des nanocristaux, nous avons commencé par étudier la rétention de charges dans un échantillon ne contenant pas de nanocristaux que nous avons pris comme référence. Ce dernier est formé d'une couche de SiO₂ (épaisseur \approx 5 nm) déposée thermiquement sur le même type de substrat que celui des autres échantillons. La *figure 3.18* présente les images EFM et topographique obtenues juste après l'injection de charges.

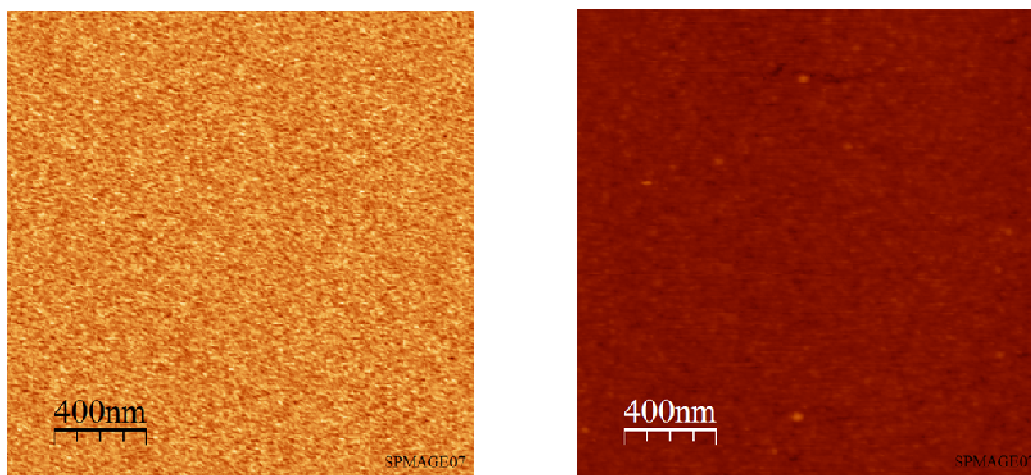


Figure 3.18: Images EFM a) et topographique b) obtenues simultanément sur l'échantillon de référence SiO₂/Si(n).

Aucun changement de contraste n'est constaté (absence de charges) sur l'image EFM, bien que l'acquisition de l'image soit effectuée avec un balayage rapide et aussitôt après injection de charges (l'image de phase est acquise entièrement environ 3 minutes après l'injection). Ceci n'est pas surprenant, car il a été montré lors d'études récentes que le stockage de charges injectées par EFM dans un oxyde de silicium thermique présentait des temps de rétention n'excédant pas quelques minutes [Buh'01, Lambert'03, Dianoux'04], et cet effet a été lié au fait que les charges injectées ont été piégées essentiellement en surface. En outre, il est bien connu que l'injection de charges dans les oxydes n'est pas chose aisée. En effet, ce processus nécessite l'application de forts champs électriques. Bien que l'application d'une polarisation de -5 V paraît relativement élevée, le champ électrique correspondant est réparti entre la couche d'oxyde et la zone d'inversion du substrat de silicium dopé *n*, voire la

zone de déplétion profonde. En effet, quelquefois l'apparition de la zone d'inversion peut nécessiter un temps de plusieurs minutes [El-Hdiy'93].

Par conséquent, ce résultat (l'absence de charges détectées par EFM) confortera nos observations quant au piégeage dans les nanocristaux.

4.3.2. Localisation de charges injectées dans un échantillon contenant des nanocristaux en surface

Après avoir vérifié l'absence de charges dans la couche d'oxyde, nous avons effectué un dépôt de charges sur des échantillons contenant des nanocristaux. La *figure 3.19-a)* présente l'image topographique prise simultanément avec l'image EFM de la *figure 3.19-b)*. Celles-ci ont été prises sur l'échantillon B₃₅ suite à une injection de charges par la pointe sous une polarisation de -5V appliquée pendant 60 s.

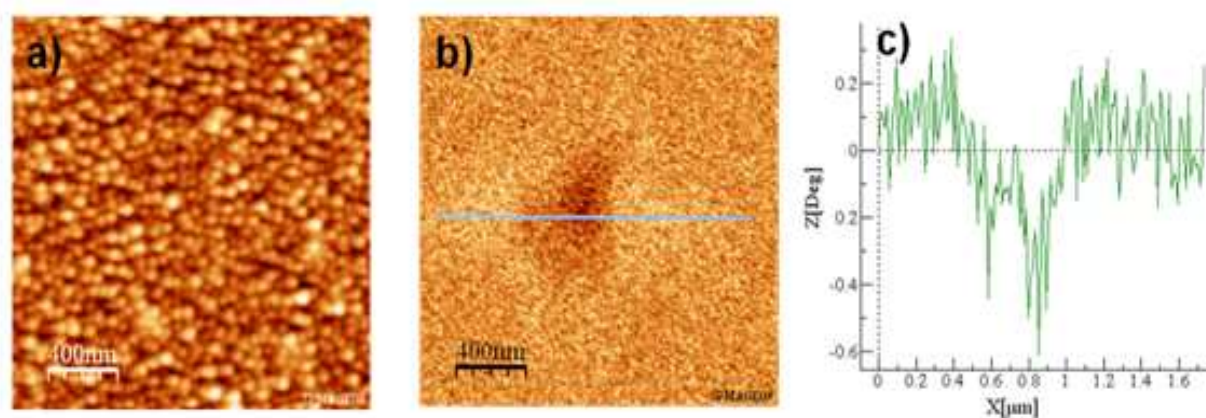


Figure 3.19: Images topographique a) et EFM b) obtenues simultanément sur l'échantillon B₃₅. c) Profil de variation de la phase selon la ligne de l'image b).

La *figure 3.19-c)* montre le profil de changement de phase mesuré suivant la ligne indiquée sur la *figure 3.19-b)*. Ainsi, nous constatons qu'au niveau du contraste sombre, la phase change de signe. Ceci est causé par l'interaction entre la pointe et les électrons stockés en surface au moment de l'acquisition de l'image [Boer'01, Guillemot'02, Puglisi'03]. Ces résultats comparés à ceux obtenus sur l'échantillon de référence, montrent que le piégeage est lié à la présence des nanocristaux.

Dans le paragraphe qui suit, nous verrons que la charge stockée se dissipe plus ou moins rapidement dans le temps selon l'échantillon étudié.

4.3.3. Effet de la taille des nanocristaux sur la rétention de charges

Nous nous sommes intéressés par la suite à l'influence de la taille des nanocristaux (et leur densité) sur la rétention des charges injectées. Pour cela, nous avons étudié les échantillons $B_{3.5}$ et B_{35} dans les mêmes conditions ($V = -5V$ pendant 60s). Les images EFM prises à des intervalles réguliers après injection sont comparées dans la *figure 3.20*.

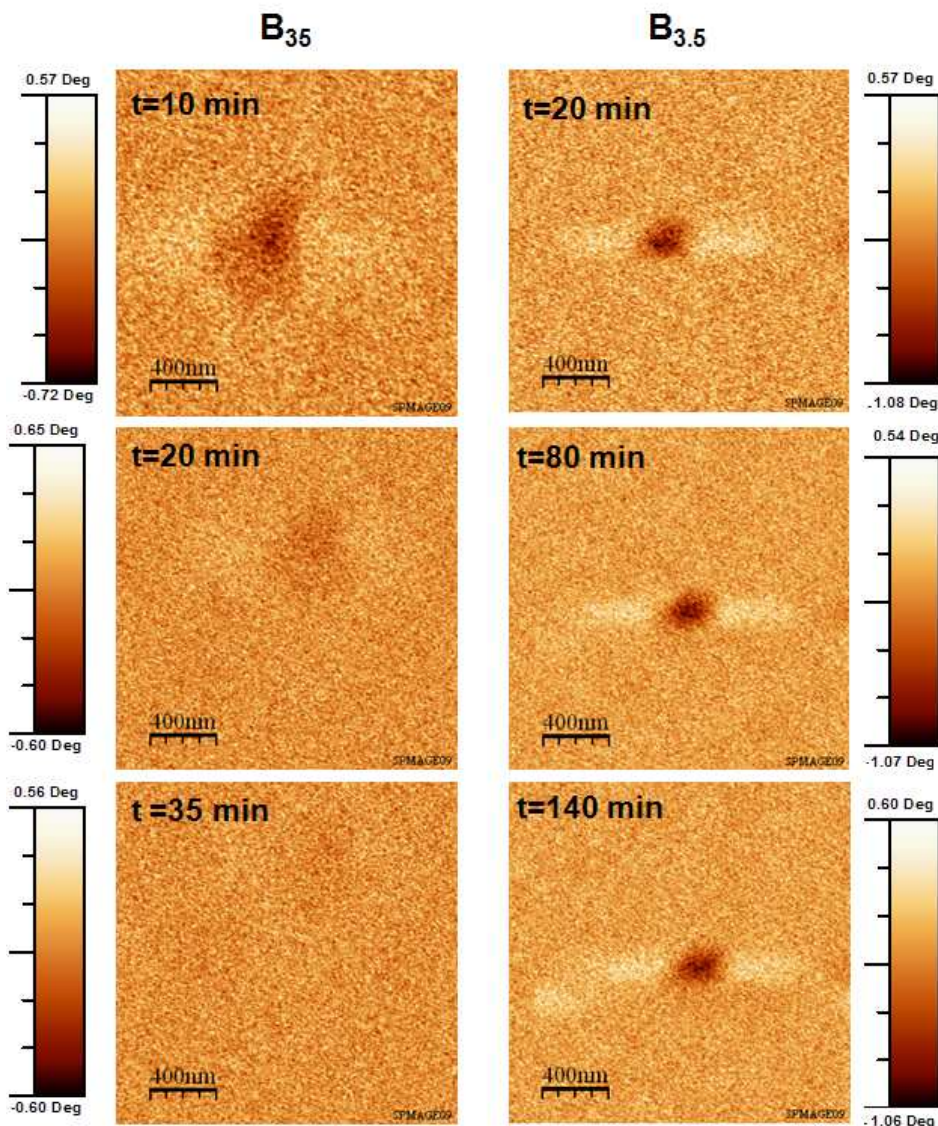


Figure 3.20: Images EFM (répétées dans le temps) prises sur les échantillons $B_{3.5}$ et B_{35} suite à un dépôt de charges par polarisation de la pointe. L'effet de la taille des nanocristaux se voit clairement par comparaison des mesures effectuées sur les deux échantillons. Remarque: le décalage de la tache est dû à une dérive du scanner de l'AFM.

Dans les images prises sur l'échantillon B_{35} (images de gauche) montrent que les charges injectées dans la surface de ce dernier se dispersent rapidement et disparaissent au bout de ~ 35 min. Quant aux images obtenues sur l'échantillon $B_{3.5}$ (images de droite) les charges injectées restent localisées plus longtemps. En effet l'image EFM prise 140 min après injection montre que le contraste a très peu changé. On peut noter que la largeur de la tâche d'injection est plus importante pour l'échantillon B_{35} que pour l'échantillon $B_{3.5}$. Ceci est une indication qu'il y a une diffusion latérale rapides des charges pour les boîtes quantiques les plus grosses et est cohérent avec la disparition rapide des charges stockées dans l'échantillon B_{35} . Des études plus poussées devront être menées pour comprendre les phénomènes de diffusion latérale (effet tunnel par exemple) en fonction de la taille, de la densité de et de la distance séparant les nanocristaux.

Conclusion

En résumé nous avons consacré ce chapitre à la caractérisation électrique des nc-Ge auto-organisés sur une couche d'oxyde thermique, elle-même déposée sur un substrat de Si type n . Ces derniers étant non recouverts, deux techniques de caractérisation ont été utilisées: le C-AFM et l'EFM. Avec la première technique, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un système original AFM-MEB fabriqué au sein du LMEN. Nous avons alors commencé par faire une brève description de ce système et des échantillons utilisés. Dans la partie consacrée aux résultats, nous avons d'abord discuté les images obtenues en dehors de tout bombardement où nous avons conclu à la difficulté d'étudier nos échantillons dans ces conditions. Pour remédier à ces difficultés nous avons irradié les échantillons. Ce qui nous a permis de mesurer des courants relativement forts sous des tensions relativement faibles.

A l'aide des diagrammes énergétiques décrivant les contacts pointe en diamant / SiO_2 et pointe en diamant / nc-Ge, nous avons interprété les images C-AFM et les caractéristiques $I-V$ obtenues. Nous avons aussi effectué une comparaison des caractéristiques $I-V$ obtenues sur trois échantillons ayant des nanocristaux de tailles différentes. Ces courbes $I-V$ montrent une différence notable dans l'évolution du courant selon la taille moyenne des nc-Ge. En effet, nous avons alors constaté une augmentation du courant lorsque la taille des nc-Ge baisse et nous l'avons liée à l'augmentation du champ électrique dans l'oxyde et à la réduction de la hauteur de barrière du puits de potentiel représenté par la présence du nanocristal entre la pointe et l'oxyde. Nous avons, par la suite, mis en évidence le stockage de charges injectées

par faisceau électronique. Nous avons aussi présenté des résultats concernant le chargement par la pointe en diamant d'un nc-Ge individuel. En effet, nous avons montré que l'application d'une tension négative au substrat permet de charger le nc-Ge. Ce courant diminue d'une mesure à l'autre jusqu'au dépiégeage complet de la charge du nc-Ge.

Nous avons consacré la dernière partie de ce chapitre aux résultats obtenus lors d'une étude effectuée par microscopie à force électrique. Après une brève présentation de la technique, nous avons présenté et discuté des résultats obtenus sur un échantillon de référence. Nous avons montré que les charges injectées en surface de ce dernier ne sont pas détectables à cause de leur rapide dispersion. En revanche, sur un échantillon comportant des nc-Ge en surface, les charges sont détectables. La comparaison des deux résultats nous a permis de conclure que le stockage des charges est dû à la présence des nc-Ge. Nous avons ensuite montré que le stockage des charges injectées en surface dure plus longtemps lorsque la taille moyenne des nc-Ge est petite.

Bibliographie

- [Barbet'06] S. Barbet, T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresmes, et D. Stiévenard, *Physical Review B* **73**, 045318 (2006).
- [Boer'01] E. A. Boer, L. D. Bell, M. L. Brongersma, H. A. Atwater, M. L. Ostraat et R. C. Flagan, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 20 (2001) 3133-3135.
- [Buh'01] G. Buh, H. Chung et Y. Kuk, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2010 (2001).
- [Chung'06] Chung, H.-C., Chu, W.-H., Liu, C.-P. *Appl. Phys. Lett.* **89** (8), 082105 (2006)
- [Dianoux'04] R. Dianoux, Injection et détection des charges dans les nanostructures semiconductrices par AFM. Thèse de doctorat, Université de Grenoble 1, 2004.
- [Dianoux'07] R Dianoux, H J H Smilde, F Marchi, N Buffet, P Mur, F Comin et J Chevrier, *Nanotechnology* **18**, 325403 (2007).
- [Diesinger'04] H. Diesinger, T. Mélin, D. Deresmes, D. Stiévenard et T. Baron., *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3546 (2004).
- [El-Hdiy'93] A. El Hdiy G. Salace, C. Petit, M. Jourdain et D. Vuillaume, *J. Appl. Phys.*, **74**, 1124 (1993).
- [El-Hdiy'08] A. El Hdiy, K. Gacem, M. Troyon, A. Ronda, F. Bassani And I. Berbezier, *J. Appl. Phys.* **104**, 063716 (2008).
- [Gehring'03] A. Gehring, F. J-Molinos, H. Kosina, A. Palma, F. Gámiz and S. Selberherr, *Microelectronics Reliability*, Volume 43, Issues 9-11, 2003, Pages 1495-1500.
- [Geis'91] M. W. Geis, J. A. Gregory et B. B. Pate, *IEEE Transactions on electron devices*, **38**, 3(1991).
- [Guillemot'02] C. Guillemot, P. Budau, J. Chevrier, F. Marchi, F. Comin, C. Alandi, F. Bertin, N. Buffet, Ch. Wyon et P. Mur, *Europhys. Lett.*, **59** (4) 566-571 (2002).
- [Hartstein'75] A. Hartstein and A. B Fowler, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** L249-L253 1975.
- [Hosono'98] H. Hosono, H. Kawazoe, et N. Matsunami, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 317 - 320 (1998)
- [Kerwin'91] D. B. Kerwin et F. L. Galeener, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2959 (1991)

- [Krishnan'04] R. Krishnan, Q. Xie, J. Kulik, X. D. Wang, S. Lu et M. Molinari, *J.Appl.Phys.*, Vol. 96, No. 1, 1 (2004) 654-660
- [Lambert'03] J. Lambert. Étude de la dynamique de charges par microscopie à force électrostatique. Exemple des isolants à grande constante diélectrique. Thèse de doctorat, Université de Paris 7 (2003).
- [Martin'88] Y. Martin, D. W. Abraham et H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* 52, 1103 (1988).
- [Mathieu'04] Henry Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5^e édition, DUNOD, (2004).
- [Mélin'02] T. Mélin, D. Deresmes, et D. Stiévenard, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 26 (2002) 5054-5056
- [Mélin'04] T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresmes, and D. Stiévenard, *Phys. Rev. Lett.*, 92, 166101 (2004).
- [Niquet'00] Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue et M. Lannoo, *Appl. Phys. Lett.*, 77, (2000) 1182.
- [Ng'05] C. Y. Ng, T. P. Chen, M. S. Tse, V. S. W. Lim et S. Fung, *Appl.Phys.Lett.* 86, (2005) 152110
- [Okada'00] Y. Okada, Y. Iuchi, M Kawabe, S. James et J. Harris, *Journal of Applied Physics*, 88 (2) (2000) 1136.
- [Okada'01] Y. Okada, M. Miyagi, K. Akahane, Y. Iuchi, et M Kawabe , *Journal of Applied Physics*, 90 (1), (2001) 192.
- [Puglisi'03] R. A. Puglisi , S. Lombardo, G. Ammendola ,G. Nicotra ,C. Gerardi, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 1047–1051.
- [Schmidt'06] V. Schmidt, S. Senz and U. Gösele, *Applied Physics A* 86, 187 (2006)
- [Simmons'67] John G. Simmons, *Phys. Rev.* 155, 657 - 660 (1967)
- [Smaali'07] K. Smaali, EBIC en champ proche et microscopie à force atomique à pointe conductrice: application à l'étude du transport électronique des boîtes quantiques. Thèse de doctorat, université de Reims Champagne Ardennes, 2007, 165p.
- [Takahashi'99] T. Takahashi, T. Kawamukai et I. Kamiya, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.75, No.4, 26 (1999) 510-512
- [Troyon'97] M. Troyon, H. N. Lei, Z. Wang et G. Shang, *Microanalysis Microscopy Microstructure*, 8 (1997) 393.
- [Troyon'08] M. Troyon et K. Smaali, *Nanotechnology* 19 (2008) 255709 (7pp).

- [Vigouroux'85] J. P. Vigouroux, J. P. Duraud, A. Le Moel, C. Le Gressus et D. L. Griscom, *J. Appl. Phys.* 57, 5139 (1985)
- [Weinberg'77] Z. A. Weinberg, *Solid-State Electronics* 20, 11 (1977).
- [Wu'06] Wu, R., Li, F.H., Jiang, Z.M., Yang, X.J. 2006 *Nanotechnology* 17 (20), 012, pp. 5111-5116
- [Yang'04] B. L. Yang , P. T. Lai, H. Wong, *Microelectronics Reliability* 44, 5 (2004), pp. 709-718

Chapitre IV :

*Caractérisation par EBIC en champ
proche de structures contenant des
nanocristaux de germanium*

Introduction

Lorsqu'un faisceau électronique irradie un matériau, l'interaction électron-matière donne naissance à divers phénomènes tels que l'émission de rayons X, de photons, d'électrons secondaires, ...etc. Comme chaque phénomène donne des informations sur le matériau, plusieurs techniques de caractérisation ont été développées depuis l'invention, dans les années 1940, du microscope électronique à balayage.

Basée sur la collecte de charges libres en excès dans un matériau, la technique de courant induit par un faisceau d'électrons (EBIC pour *Electron Beam Induced Current*), a connu des avancées sur le plan expérimental et théorique [Leamy'77, Donolato'79, Bondarenko'96, Boudjani'05] mais les mesures n'étaient possibles qu'à l'échelle micrométrique ou sous le micromètre. Dans le but de suivre la miniaturisation des composants électroniques et les caractérisations physiques à l'échelle nanométrique qu'ils nécessitent, l'adaptation de la technique aux études locales était nécessaire. Dans ce sens, une nouvelle technique a vu le jour au laboratoire de Microscopies et d'Étude de Nanostructures (LMEN). Celle-ci est basée sur l'utilisation d'un système hybride combinant un microscope électronique à balayage (MEB) et un microscope à force atomique (AFM) [Troyon'97] permettant d'obtenir de façon simultanée des images topographiques et électriques grâce à la pointe conductrice de l'AFM [Troyon'07, Smaali'08]. Ce dernier est placé dans la chambre objet du MEB, ce qui permet de procéder à la réalisation d'images en l'absence ou sous bombardement électronique. La première procédure (sans bombardement électronique) mène à la réalisation d'une image AFM en mode conducteur (C-AFM) tandis que la deuxième (avec bombardement) aboutit à l'obtention d'une image de courant induit par le faisceau d'électrons (EBIC) avec une bonne résolution qui portera le nom d'image EBIC en champ proche (ou NF-EBIC pour Near Field-EBIC). Des travaux ont été menés dans le cadre d'une thèse [Smaali'07] dans le but d'adapter la technique à l'étude de nanostructures. Suite à l'application de cette nouvelle technique à divers matériaux, il a été montré que l'activité électrique de la surface d'un semiconducteur peut être imagée avec une excellente résolution. Cette dernière étant estimée à environ 20 nm [Troyon'07], des études sur des nanostructures peuvent donc

être menées. Dans ce chapitre nous présenterons les résultats que nous avons obtenus par cette technique (NF-EBIC) sur les échantillons décrits dans le chapitre précédent. Toutefois avant cela, nous commencerons par rappeler le principe de la technique EBIC classique puis nous introduirons le concept de la technique NF-EBIC.

1. Principe de l'EBIC classique

Le principe du courant induit par un faisceau d'électrons repose sur un processus de collecte, par une jonction, des porteurs minoritaires en excès créés par l'impact d'un faisceau d'électrons sur un semiconducteur. Par analogie avec l'effet photovoltaïque utilisé pour les cellules solaires, l'EBIC peut être considérée comme un effet électrovoltaïque.

Un faisceau d'électrons, lors de sa pénétration dans un semiconducteur, perd une partie de son énergie en créant des paires électron-trou ($e-t$). Cette création a lieu par ionisation par impact dans un volume appelé "volume de génération". Les porteurs en excès créés ont pour densités Δn et Δp respectivement pour les électrons et les trous. En l'absence de champ électrique, ils sont animés d'un mouvement de diffusion sous l'effet du gradient de leur concentration pendant lequel ils parcourent une distance appelée longueur de diffusion L , durant un temps τ appelé durée de vie, avant de se recombiner.

Par contre, en présence d'un champ électrique intense interne ou externe (créé par une polarisation), les paires sont séparées. Le résultat est un mouvement en sens opposé des électrons et trous. Un courant prend alors naissance dans le circuit extérieur.

Un champ électrique interne peut être créé de deux façons: par une jonction Schottky ou par une jonction $p-n$. Nous nous contentons ici de rappeler le cas de la jonction Schottky. Le cas de la jonction $p-n$ est traité dans plusieurs références parmi lesquelles [Hackett'71, Akamatsu'81, Guermazi'00, Moldovan'07].

Dans une diode Schottky à l'équilibre thermodynamique, en l'absence d'excitation extérieure, une zone de charge d'espace (ZCE) d'une certaine épaisseur et dépourvue de porteurs majoritaires est formée du côté semiconducteur. La structure n'étant pas polarisée, elle n'est traversée par aucun courant, donc le courant d'émission du métal vers le semiconducteur est compensé par un courant de diffusion du semiconducteur vers le métal

engendré par des électrons de la bande de conduction ayant réussi à franchir la barrière de potentiel créée par la ZCE.

Lorsque le faisceau d'électrons arrive à la surface de l'échantillon, selon son énergie, il peut pénétrer plus ou moins en volume. Le volume de génération qu'il forme peut alors couvrir une partie ou la totalité de la zone de charge d'espace. Les porteurs créés dans cette zone désertée se séparent sous l'effet du champ électrique interne et sont presque totalement collectés. Sont collectés aussi ceux créés dans la zone neutre du semiconducteur à une distance, égale à la longueur de diffusion, de la zone désertée.

Les densités d'électrons Δn et de trous Δp excédentaires sont égales et restent négligeables devant celle des dopants. On parle alors de régime de "faible injection". Ainsi, la concentration en porteurs majoritaires n'est pas modifiée. Par contre, la concentration en porteurs minoritaires augmente de façon importante. L'excédent de porteurs minoritaires va alors se propager sous l'effet du champ électrique. En conséquence, le courant qui en résulte est régi par les porteurs minoritaires en excès. Ce courant, détecté par un circuit extérieur module lors du balayage du faisceau, point par point, le balayage de l'écran cathodique du MEB pour former une image.

Selon la façon de positionner la jonction Schottky par rapport à la direction du faisceau d'électrons on distingue deux types de configurations particulières : jonction parallèle ou perpendiculaire au faisceau.

1.1. Jonction parallèle au faisceau

Dans le cas d'une jonction perpendiculaire à la surface bombardée de l'échantillon (figure 4.1), le faisceau arrive parallèlement à la jonction (perpendiculairement à la surface) et son balayage s'effectue sur la section transversale. Le courant EBIC créé dépend de l'environnement immédiat du point d'impact. Il contient des informations sur la façon dont les porteurs sont générés en ce point et transportés à travers le dispositif. D'une part les porteurs créés dans la zone de charge d'espace, qui sont automatiquement séparés sous l'effet du champ interne, sont collectés sans perte. D'autre part, une partie des porteurs générés dans les zones neutres peut par diffusion arriver jusqu'à la zone de désertion où ils se séparent sous l'effet du champ électrique et participeront ainsi au courant induit. Cette géométrie est utilisée

entre autre pour mesurer la longueur de diffusion et la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires en surface [Jastrzebski'75, Leamy'82, Guermazi'01].

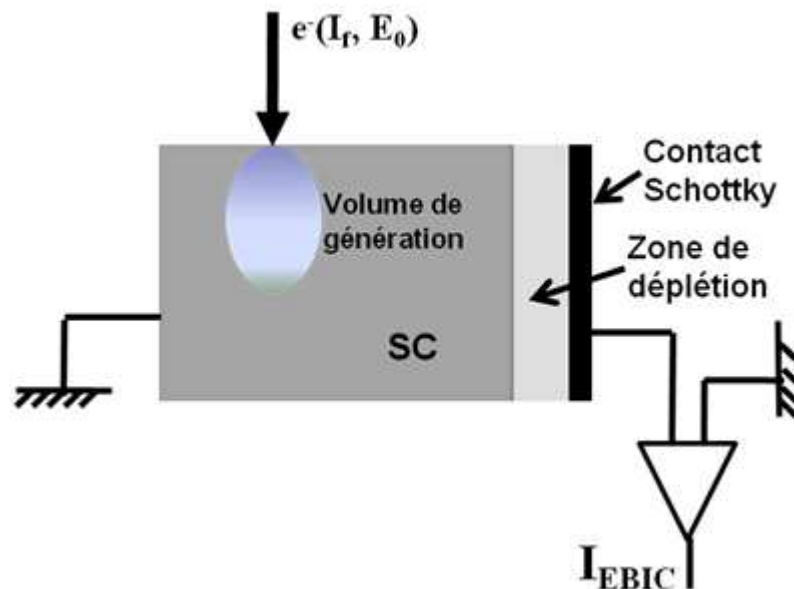


Figure 4.1: Principe de l'EBIC dans le cas d'une jonction Schottky parallèle au faisceau d'électrons.

1.2. Jonction perpendiculaire au faisceau

La *figure 4.2* illustre le cas d'une jonction Schottky parallèle à la surface bombardée de l'échantillon. Dans cette configuration, le faisceau arrive perpendiculairement aux plans de la jonction. Cette géométrie permet d'imager, d'identifier et de créer une carte de répartition des défauts électriquement actifs [Kazumura'77, Chan'96, Boudjani'95, Cremadesa'97]. Elle permet également d'accéder aux mesures de la longueur de diffusion du matériau [Dimitriadis'81, Cavalcoli'91] que nous expliciterons plus loin.

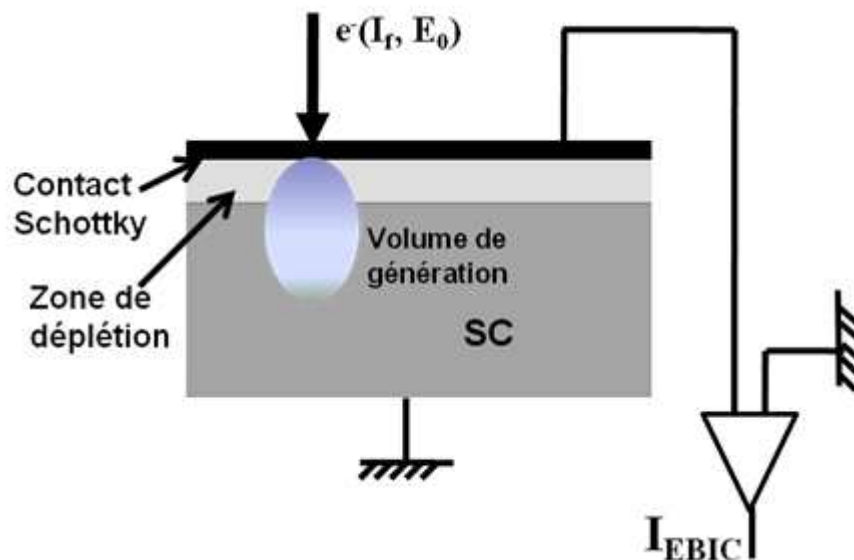


Figure 4.2: Principe de l'EBIC dans le cas d'une jonction Schottky perpendiculaire au faisceau d'électrons.

2. Génération et recombinaison de porteurs

2.1. Création de paires électron-trou

Lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie E_0 pénètre dans un semiconducteur, il perd son énergie en créant un grand nombre de paires électron-trou ($e-t$) par des collisions inélastiques. Dans ce processus de création les électrons de la bande de valence sont propulsés dans la bande de conduction, laissant des trous libres dans leurs états initiaux. Chaque paire électron-trou peut à son tour, par un processus en cascade, créer une autre paire, qui à son tour crée une autre et ainsi de suite, le tout étant accompagné de l'émission de phonons. Ce processus n'est possible que si l'énergie des électrons est supérieure à l'énergie de bande interdite E_g . Dès que E_0 est inférieur à E_g la perte d'énergie se fait uniquement par émission de phonons.

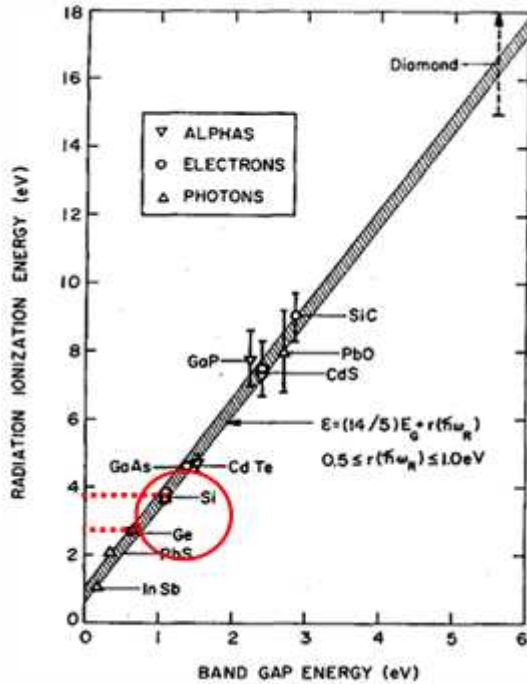


Figure 4.3: Variation de l'énergie de création de paires électron-trous pour les matériaux semiconducteurs. D'après Klein elle suit la relation

$$E_i = (14/5) E_{gap} + \alpha$$

avec $0.5 \text{ eV} \leq \alpha \leq 1 \text{ eV}$

La valeur correspondant au Ge est $\sim 2.8 \text{ eV}$, celle du Si est $\sim 3.8 \text{ eV}$

Chaque particule incidente crée un certain nombre de paires (e-t) par la succession de collisions. Ce nombre définit le rendement quantique Q par l'expression:

$$Q = \frac{E_0}{E_i} \quad (3.1)$$

E_i étant l'énergie d'ionisation appelée énergie de création d'une paire électron-trou. Cette énergie est souvent prise égale à $3 \times E_g$, toutefois comme le montre la *figure 4.3*, les mesures expérimentales rapportées par Klein *et al.* [Klein'68] montrent que cela n'est pas toujours vrai. Nous pouvons constater de cette figure que les énergies d'ionisation du germanium et du silicium sont respectivement $\sim 2.8 \text{ eV}$ et $\sim 3.8 \text{ eV}$.

2.2. Taux d'injection

Le taux d'injection θ désigne le taux de création de paires électron-trou par rapport au nombre de porteurs majoritaires à l'équilibre. Il est défini comme le nombre de paires créées par seconde et par cm^3 divisé par la densité de porteurs majoritaires à l'équilibre. Il est donné par l'expression (3.2):

$$\theta = \frac{E_0}{E_i} \times \frac{I_f}{eVn_0} \quad (3.2)$$

V étant le volume de génération des paires électron-trou, n_0 la densité de porteurs majoritaires à l'équilibre et e la charge électronique.

Lorsque le nombre de paires électron-trou est inférieur au nombre de porteurs majoritaires à l'équilibre ($\theta < 1$), les processus de recombinaison ne dépendent que des porteurs minoritaires. Dans ce cas le régime est dit de faible injection.

2.3. Recombinaison

Lorsqu'un électron ou un trou est capturé par un centre de recombinaison (un défaut par exemple), celui-ci se recombine en libérant une énergie. Le mécanisme de recombinaison peut être radiatif ou non. Dans une recombinaison radiative l'énergie est libérée par l'émission de photons. Une recombinaison non radiative peut se faire soit par émission d'un phonon soit par l'émission d'un autre porteur [Sclar'55] ; on parle de recombinaison Auger.

L'importance des recombinaisons en EBIC est telle que la présence dans le volume de génération d'un défaut localisé agissant comme un centre de recombinaison entraîne une diminution locale du nombre de porteurs minoritaires et donc du courant EBIC. Une tache sombre apparaît alors dans l'image EBIC indiquant la présence d'un défaut [Babras'90, Sekiguchi'96, Donolato'96, Chen'04]. Ce principe permet donc de réaliser des cartographies des défauts électriquement actifs.

2.4. Équations de diffusion

Dans un semiconducteur excité par un faisceau électronique, les électrons ou trous en excès créés par le faisceau, diffusent dans le matériau jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de recombinaison où ils se thermalisent. L'évolution de ce régime hors équilibre est décrite par les équations de continuité (ou de diffusion).

En présence d'un champ électrique \mathbf{E} , le vecteur-densité de courant \mathbf{J} s'exprime par l'expression (3.3):

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{conduction} + \mathbf{J}_{diffusion} \quad (3.3)$$

Le terme $\mathbf{J}_{conduction}$ décrit le déplacement des porteurs en présence d'un champ électrique \mathbf{E} et le second terme $\mathbf{J}_{diffusion}$ représente la diffusion des porteurs sous l'effet du gradient de leur concentration.

Pour les électrons et les trous, elle s'exprime respectivement par les équations (3.4) et (3.5) :

$$\mathbf{J}_n = e\mu_n n \mathbf{E} + eD_n \mathbf{grad}(n) \quad (3.4)$$

$$\mathbf{J}_p = e\mu_p p \mathbf{E} - eD_p \mathbf{grad}(p) \quad (3.5)$$

où μ représente la mobilité et D le coefficient de diffusion de porteurs, n et p représentent respectivement les densités des électrons et des trous.

La variation au cours du temps des densités de porteurs de charge est décrite par les équations de continuité (3.6) pour les électrons et (3.7) pour les trous.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - R_n + \frac{1}{e} \mathit{div}(\mathbf{J}_n) \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - R_p - \frac{1}{e} \mathit{div}(\mathbf{J}_p) \quad (3.7)$$

G_n et G_p ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) sont les taux (ou vitesses) de génération des électrons et des trous, respectivement. Et R_n et R_p ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) sont leurs vitesses effectives de recombinaison.

En régime d'injection faible ($\theta < 1$), étant donné que les centres qui jouent un rôle important dans le processus de recombinaison introduisent des niveaux d'énergie voisins du milieu de la bande interdite, les taux de recombinaison électron-trou pour un substrat extrinsèque peuvent s'écrire sous la forme :

$$R_n = \frac{\Delta n(r)}{\tau_n} \text{ et } R_p = \frac{\Delta p(r)}{\tau_p} \quad (3.8)$$

La durée de vie τ des porteurs tient compte à la fois des recombinaisons radiatives et non radiatives sous la forme :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (3.9)$$

τ_r et τ_{nr} sont respectivement les durées de vie radiative et non radiative.

En régime stationnaire, en l'absence de champ électrique et en faible injection (pour laquelle la durée de vie de paires électron-trou est déterminée par celle des porteurs minoritaires) les équations de continuité sont données alors par (3.10) pour un semiconducteur type p et par (3.11) pour un semiconducteur type n :

$$D_n \mathit{div}[\mathbf{grad}(n(r))] - \frac{\Delta n(r)}{\tau_n} = 0 \quad (3.10)$$

$$D_p \mathit{div}[\mathbf{grad}(p(r))] - \frac{\Delta p(r)}{\tau_p} = 0 \quad (3.11)$$

Ces équations d'évolution sont d'une grande importance car elles sont la base de toutes les théories relatives à la technique EBIC [Donolato'85]. Elles permettent notamment d'estimer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et d'identifier les variations de contraste dans les images EBIC.

3. Mesure de la longueur de diffusion

3.1. Introduction

Nous avons jusqu'ici présenté la technique EBIC comme une méthode permettant de faire des cartographies des défauts électriquement actifs. Toutefois elle ne se limite pas uniquement à cela. Elle permet aussi d'accéder à des paramètres physiques comme, le dopage, la vitesse de recombinaison en surface, la vitesse de recombinaison au niveau des joints de grains, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, la durée de vie, etc. De toutes ces applications la longueur de diffusion est le paramètre le plus important et le plus étudié [Berz'76, Lemy'82, Ioannou'82, Donolato'84&85, Boersma'84, Kuiken'85, Cavalcoli'91, Chan'95] car la performance de certains dispositifs dépendent de sa valeur. Par exemple, dans le cas pratique d'une cellule photovoltaïque une longueur de diffusion forte permet de collecter un courant photoélectrique fort et donc un rendement important de la cellule.

3.2. Principe de la mesure

Lorsqu'un semiconducteur est balayé par un faisceau électronique parallèlement ou perpendiculairement au plan d'une jonction, l'intensité du courant que celle-ci collecte varie en fonction de la distance (x) qui sépare la jonction du point d'impact du faisceau sur le semiconducteur. Cette variation dépend de la longueur de diffusion du matériau. Ainsi, plusieurs modèles théoriques, ont été proposés pour estimer ce paramètre à partir de la courbe $I_{EBIC}(x)$ [Berz'76, Lemy'82, Ioannou'82, Donolato'84&85, Boersama'84, Kuiken'85, Cavalcoli'91, Chan'95]. Ces modèles sont basés sur la résolution de l'équation de diffusion en fonction des conditions aux limites. Comme ils sont longs, nous nous contentons donc de rappeler les équations les plus pertinentes tirées des différents modèles.

3.2.1. Cas d'une jonction parallèle au faisceau

La variation du courant EBIC en fonction de la distance sonde-jonction dans le cas d'une jonction parallèle au faisceau d'électrons (*figure 4.4*) est donnée par l'expression [Donolato'88, Schroder'98, Zhu'03] :

$$I_{EBIC} = G_0 \left(\frac{L_{eff}}{x} \right)^\alpha \exp \left(- \frac{x}{L_{eff}} \right) \quad (3.12)$$

$G_0 = I_f Q$ représente le facteur de génération des paires électron-trou.

L_{eff} est la longueur de diffusion effective des porteurs minoritaires, celle-ci est donnée par [Jastrzebski '75, Zhu'03] :

$$L_{eff}^2 = L_0^2 \left\{ 1 - \frac{S}{1+S} \exp\left(-\frac{Z_0}{L_0}\right) \right\} \quad (3.13)$$

$Z_0 = 0.41 R$ où R représente la profondeur de pénétration des électrons incidents. S est la vitesse de recombinaison en surface et L_0 la longueur de diffusion réelle.

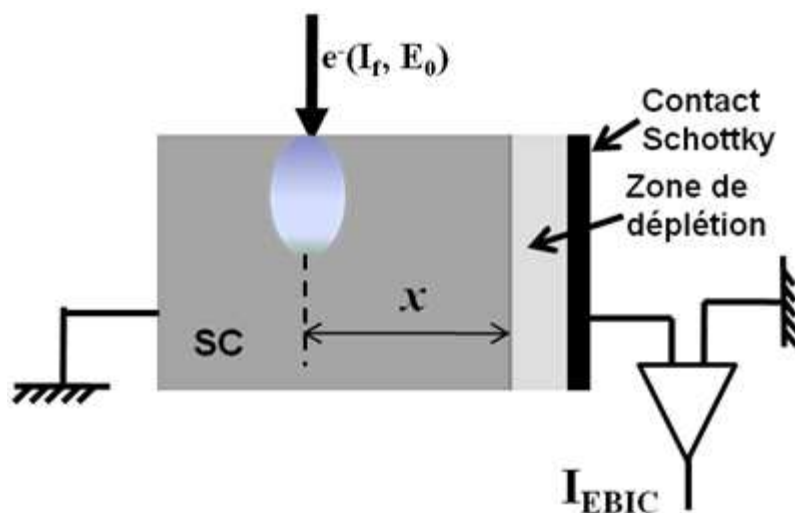


Figure 4.4: Illustration de la méthode de mesure de L_{eff} dans le cas d'une jonction Schottky parallèle au faisceau électronique.

L'exposant α de l'équation (3.12) est un coefficient variable qui dépend de la vitesse de recombinaison en surface et de l'énergie d'accélération du faisceau incident [Zhu'03]. Dans le cas idéal où α est nul l'expression du courant EBIC s'écrit [Leon'87, Zhu'03, Guermazi'01] :

$$I_{EBIC} = I_{max} \exp\left(-\frac{x}{L_{eff}}\right) \quad (3.14)$$

Où I_{max} représente le courant recueilli lorsque le faisceau incident est à l'aplomb de la zone de déplétion.

L'expression (3.12) n'est pas la seule à décrire le courant EBIC dans le cas d'une jonction parallèle. D'autres modèles ont été développés, parmi lesquels on peut citer le modèle

de Guerhazi *et al.* [Guerhazi'96, Guerhazi'01], où le courant EBIC s'exprime par la fonction exponentielle du second ordre (3.15) :

$$I_{EBIC} = K \exp\left(-\frac{x^2}{L_{eff}^2}\right) \quad (3.15)$$

K étant une constante.

3.2.2. Cas d'une jonction perpendiculaire au faisceau

La *figure 4.5* présente une illustration de la méthode de mesure de L_{eff} dans le cas d'une jonction Schottky perpendiculaire au faisceau incident. Le courant induit est donné dans ce cas par l'expression [Chan'95, Boudjani'05] :

$$I_{EBIC} = K x^\alpha \exp\left(-\frac{x}{L_{eff}}\right) \quad (3.16)$$

La constante α est fonction de la vitesse de recombinaison des porteurs en surface, elle est comprise entre 0.5 et 1.5 [Ioannou'82, Boersma'84]. La valeur $\alpha = 0.5$ correspond à une vitesse de recombinaison en surface nulle tandis que $\alpha = 1.5$ correspond à une vitesse de recombinaison en surface infinie.

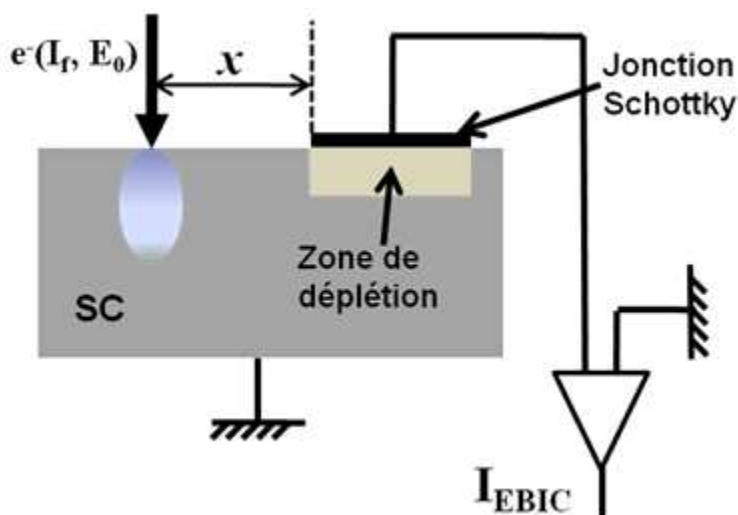


Figure 4.5: Illustration de la méthode de mesure de L_{eff} dans le cas d'une jonction Schottky perpendiculaire au faisceau électronique.

4. EBIC en champ proche

4.1. Principe

La différence majeure de la technique EBIC en champ proche (NF-EBIC) par rapport à la technique EBIC classique réside dans le mode de collection du courant induit. Le mécanisme général des deux techniques reste le même ; c'est-à-dire la collection de porteurs en présence d'un champ interne régnant dans une zone de désertion de l'échantillon étudié. Cependant, lorsque l'échantillon est irradié par le faisceau électronique, à la place d'une électrode faisant un contact Schottky comme indiqué dans les figures précédentes, une pointe AFM conductrice est utilisée en mode contact (*figure 4.6*) pour récupérer le courant des porteurs minoritaires par la nano-jonction créée entre la pointe et le semiconducteur. Ainsi, le contact de collection est réduit à un nano-contact formé par la pointe et la surface de l'échantillon.

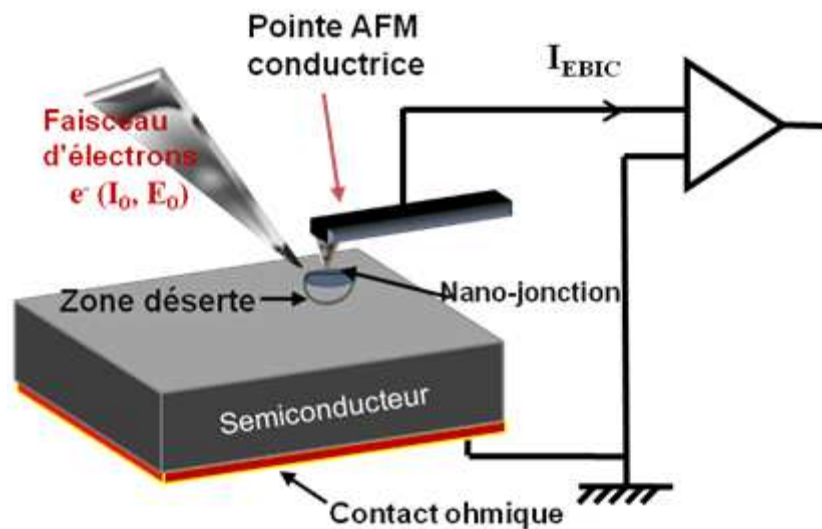


Figure 4.6: Illustration du principe de la technique EBIC en champ proche où le courant induit est collecté par la nano-jonction créée par la pointe AFM conductrice.

En outre, le processus de conduction au niveau de ce nano-contact dépend de la nature de la nano-jonction, et de ce fait de la nature de la pointe. En effet, on peut avoir soit un nano-contact de type Schottky si l'on utilise une pointe métallique ($Cr/Co, \dots$) ou de type nano-hétérojonction si la pointe est en diamant dopé p . Pour illustrer cette différence, la *figure 4.7*

donne, à titre indicatif, les diagrammes énergétiques correspondant à chacun des types de contact en présence d'un nanocrystal.

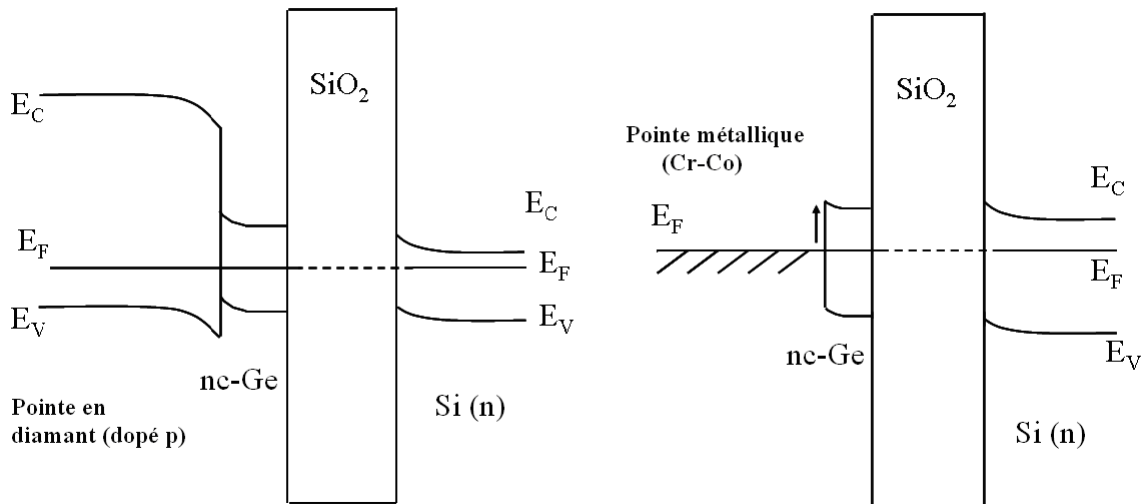


Figure 4.7 : Diagrammes énergétiques donnés à titre indicatif représentant un nano-contact a) pointe en diamant/échantillon et b) pointe en Cr-Co/échantillon à l'équilibre thermodynamique. La courbure des bandes dépend des travaux de sortie des éléments constituant le système ainsi que de la présence d'éventuelles charges piégées aux interfaces ou même dans le nanocrystal.

Pour pouvoir collecter le courant induit lors de cette expérience, la sonde électronique doit être focalisée à une distance de la pointe, inférieure à la longueur de diffusion. Plus cette distance est réduite, plus l'intensité du courant collecté est importante. Il est donc judicieux de la régler la plus petite possible pour se positionner dans les conditions optimales.

Dans ces conditions, la résolution n'est plus limitée par le volume d'interaction comme en EBIC classique, mais plutôt par la dimension de la zone de désertion au niveau du nano-contact pointe-surface. Donc une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres peut être atteinte comme nous le verrons après. De plus l'un des avantages de cette technique est l'utilisation d'un microscope à force atomique (AFM) qui permet de corrélérer directement le contraste de l'image EBIC avec l'image topographique caractérisant l'échantillon étudié. Il permet ainsi d'identifier avec aisance les endroits électriquement actifs du matériau étudié.

4.2. Procédures expérimentales

La chambre objet du microscope électronique à balayage contenant le microscope à force atomique est sous un vide d'environ 10^{-6} Torr. La surface de l'échantillon est irradiée par un courant d'électrons sous un angle de 45° à 60° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon.

La tension d'accélération du faisceau primaire peut prendre des valeurs allant de 2 kV à 20 kV. Dans le cas de nos mesures, cette énergie a été fixée à 5 kV et le courant primaire à 1 nA. En effet, il s'avérait que pour des courants primaires faibles, il n'y avait pas de courant EBIC détectable [Smaali'07]. Celui-ci n'apparaissait sous 5 kV que si le courant primaire était de l'ordre de 1 nA.

Notre système de mesure peut être utilisé selon le type d'information recherchée en deux modes: l'imagerie et la mesure de la longueur de diffusion. Le réglage des paramètres d'irradiation (grandissement, intensité du courant primaire, mode d'irradiation et tension d'accélération des électrons incidents) doit être effectué à chaque mesure.

4.2.1. *Mode imagerie*

Avec le faisceau d'électrons fixé à proximité de la pointe conductrice qui est, elle-même fixe, le système MEB-AFM permet de réaliser simultanément deux images : l'une de courant EBIC, l'autre topographique. L'acquisition des images est possible grâce au mouvement de l'échantillon à l'aide du tube piézoélectrique de l'AFM. Afin d'avoir des images de bonne qualité, la fréquence de balayage de l'échantillon est généralement fixée entre 0.5 Hz et 1 Hz.

4.2.2. *Mesure de la longueur de diffusion*

La mesure de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires s'effectue en mode balayage en ligne. Dans ce mode, le faisceau incident balaye l'échantillon sur une seule ligne, perpendiculaire au bras du levier portant la pointe de l'AFM comme le montre la *figure 4.8*. La pointe et l'échantillon restent immobiles.

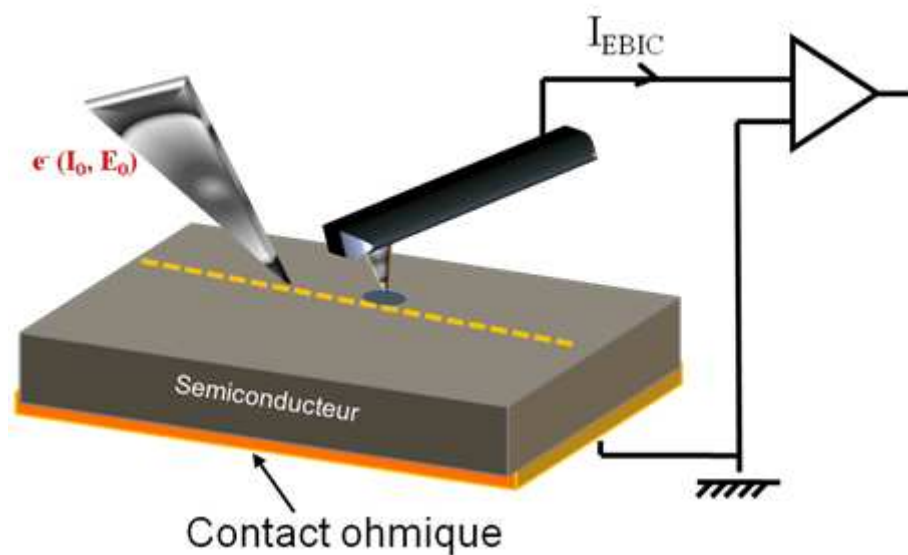


Figure 4.8 : Illustration du principe de la mesure de L qui se fait par un balayage linéaire du faisceau électronique le plus proche possible de l'impact de la pointe AFM.

La vitesse de balayage, plus ou moins longue selon le grandissement et la fréquence, peut être réglée par valeurs discrètes. La valeur de L est alors extraite à partir de la variation du courant induit le long de cette ligne, décrite pour passer le plus près possible de la pointe sonde. Le signal $I_{EBIC}(x)$ récupéré est ensuite ajusté par le modèle théorique qui convient le mieux (voir paragraphe précédent) pour déterminer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

Nous devons tout de même tenir compte du fait que le (ou les) modèle (s) que nous appliquons ont été obtenus à partir de la résolution de l'équation de continuité avec des conditions aux limites dépendantes de la nature de la surface balayée, de la forme « macroscopique » du contact. Pour ce qui concerne le nano-contact présenté dans le présent travail, il n'est pas certain que les mêmes conditions soient valables. D'abord, la distribution des lignes de champ (même si ici le champ interne reste faible puisque il est dû à une nano-zone de désertion) ne sont pas forcément parallèles comme c'est le cas en EBIC standard. Cependant, les points expérimentaux présentés ci-après sont finalement bien ajustés par des modèles aussi simples présentant une décroissance exponentielle en fonction du rapport distance/longueur de diffusion.

A titre d'exemple, ci-dessous (*figure 4.9*), un profil du courant EBIC obtenu lors des premiers essais, selon la procédure résumée par la *figure 4.8* sur un échantillon contenant des boîtes quantiques d'InAs couvertes avec du GaAs. Notons que par moments, il a été utile de procéder à quelques mesures successives et de moyennner pour réduire les éventuelles petites fluctuations observées dans le signal afin que l'ajustement des points expérimentaux soit correct.

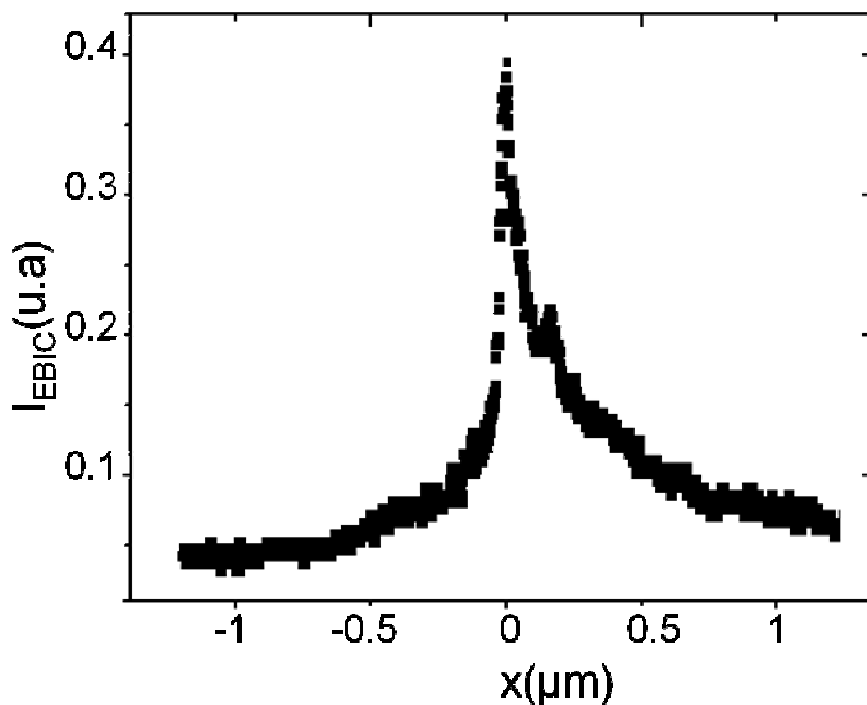


Figure 4.9 : Exemple de profil $I_{EBIC}(x)$ obtenu lors d'une mesure de la longueur de diffusion sur un échantillon contenant des boîtes quantiques d'InAs recouvertes d'une couche de GaAs.

5. Résultats

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats les plus pertinents que nous avons obtenus avec la technique EBIC en champ proche sur des structures contenant des nanocristaux de Ge en surface (non recouverts). Ce paragraphe est constitué de deux parties: l'une traitant les images EBIC montrant une cartographie du courant induit suite au bombardement électronique. Sur ce type d'images, nous allons nous intéresser, entre autres, au comportement des nanocristaux lors de l'irradiation électronique et à la résolution de la

technique. L'autre partie est dédiée aux mesures de la longueur de diffusion. Celle-ci est étudiée en fonction de l'énergie primaire et en fonction de la taille et/ou la densité des nanocristaux. Une comparaison de valeurs de la longueur de diffusion obtenue dans deux substrats, l'un contenant des nanocristaux l'autre en est dépourvu, sera aussi présentée.

5.1. Imagerie du courant induit

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à l'étude de l'activité électrique de la surface des échantillons contenant des nanocristaux. A cette fin, nous présentons des images électriques typiques obtenues par EBIC en champ proche sur l'échantillon B₃₅ (structure contenant en surface des nanocristaux ayant un diamètre moyen de 35 nm et une densité de $2.4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). A travers ces images, nous allons dans un premier temps essayer de comprendre le comportement des nc-Ge lors de l'irradiation électronique, nous nous intéresserons par la suite à l'extraction de la résolution de la technique EBIC en champ proche.

Les *figures 4.10 -a)* et *-b)* montrent deux images, électrique (NF-EBIC) et topographique, prises simultanément avec notre système de mesure sur une petite zone de $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ de l'échantillon B₃₅. Comme nous l'avons dit précédemment, cet échantillon contient des nanocristaux ayant un diamètre moyen de 35 nm. La zone est sélectionnée sans considération particulière concernant les nanocristaux car toute la surface de l'échantillon est relativement homogène. L'image EBIC est réalisée avec une irradiation électronique ayant une énergie d'accélération de 5 keV et un courant primaire de l'ordre de 1 nA. La fréquence de balayage de la surface ligne par ligne, qui sert à l'acquisition simultanée des deux images (effectué grâce au mouvement du tube piézoélectrique déplaçant l'échantillon), est réglée à 0.5 Hz afin d'avoir le contraste le plus net possible. Enfin, pour collecter le courant EBIC, le microscope à force atomique est équipé d'une pointe conductrice en silicium couvert de diamant dopé *p* (résistivité ~ 0.001 à $0.005 \Omega \times \text{cm}$).

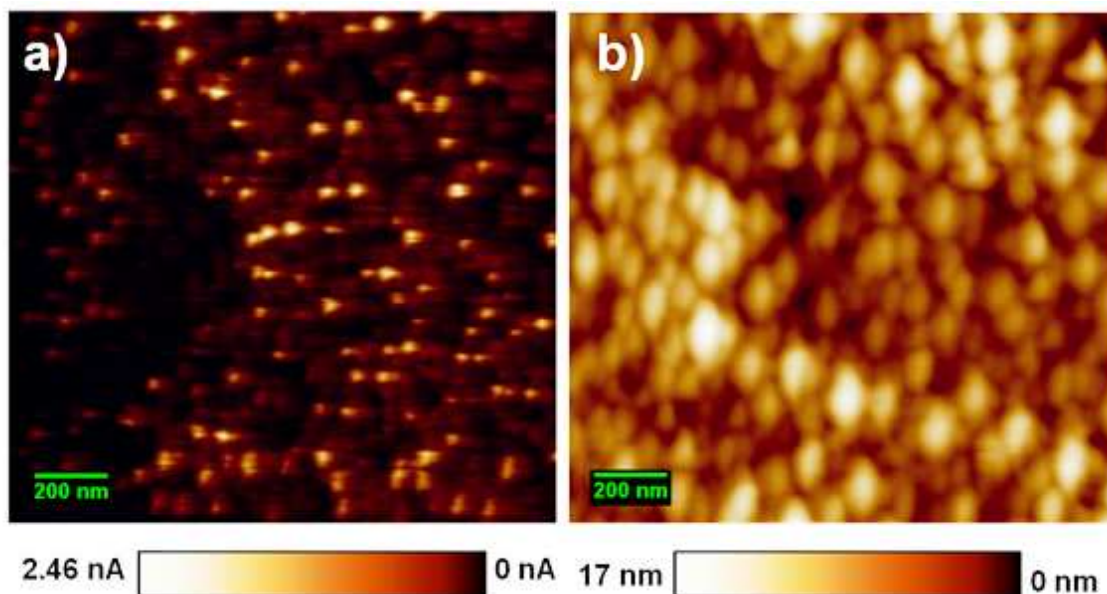


Figure 4.10: Images obtenues sur l'échantillon B₃₅ : a) image du courant induit (EBIC), récupéré par la pointe diamantée, montrant la localisation des nanocristaux de Ge (contraste clair relativement circulaire) qui présentent des courants assez élevés. b) Image topographique obtenue simultanément avec l'image EBIC. Contrairement à l'image EBIC, l'image topographique présente une élongation sur l'axe y due à une forme imparfaite de la pointe.

La *figure 4.10-a)* présente la variation du courant induit par le faisceau d'électrons collecté par la pointe diamantée. La *figure 4.10-b)* présente l'image topographique correspondante obtenue simultanément à l'image EBIC. Plusieurs informations peuvent être tirées de ces images. Tout d'abord, nous constatons que les nanocristaux de germanium peuvent être localisés par la technique EBIC en champ proche. En effet, le contraste clair sur l'image représente les positions des nanocristaux de Ge. La comparaison de ces images montre une excellente correspondance entre l'image électrique et l'image topographique. Cependant en analysant bien l'image topographique on peut constater que la topographie est influencée par la dimension de la pointe. L'élargissement des nanocristaux est dû au fait que le rayon de courbure de la pointe (~150 nm) est supérieur à la taille des nanocristaux. L'allongement des nanocristaux est vraisemblablement dû à une forme imparfaite de la pointe AFM suivant l'axe y. Contrairement à l'image topographique, le contraste correspondant aux nanocristaux dans l'image EBIC ne semble pas être influencé par l'effet de la pointe. Les images électriques des nanocristaux présentent une forme circulaire régulière dont la taille

semble très correcte par rapport à l'échelle. En effet, le diamètre moyen trouvé (calculé par le logiciel ImageJ) est d'environ 30 nm ; valeur proche des mesures préalablement effectuées en AFM sans contact et en HRTEM (chapitre I) qui donnent un diamètre moyen de 35 nm.

L'image de courant induit des trous (porteurs minoritaires) est ainsi dominée par le comportement électrique des nanocristaux qui présentent un contraste très élevé. Ce contraste clair n'est pas habituel dans les images EBIC (classique) et peu de travaux ont été rapportés dans la littérature à ce propos [Chen'04b, Eremenko'04, Maximenko'04, Shmit'06].

En effet dans le cas classique, une image EBIC comme celle de la *figure 4.11-a*) [Chen'08b], représentant la cartographie des défauts électriquement actifs, présente un contraste sombre. Celui-ci est dû au fait que les défauts sont sièges aux phénomènes de recombinaisons (radiatives ou non) des porteurs minoritaires. En effet, un porteur se trouvant préalablement piégé dans un défaut (centre de recombinaison) se recombine suite à l'attraction coulombienne exercée sur un autre porteur de charge opposée. Ainsi, le courant collecté au niveau du défaut présente une diminution, et cela se répercute par un contraste (une tache) sombre sur l'image EBIC indiquant la localisation du dit défaut. La *figure 4.11-b*) montre une image que nous avons obtenue par EBIC classique sur une cellule photovoltaïque. Sur la même image la courbe en bleu illustre la baisse du courant au niveau des deux taches sombres jointes par la ligne (en vert).

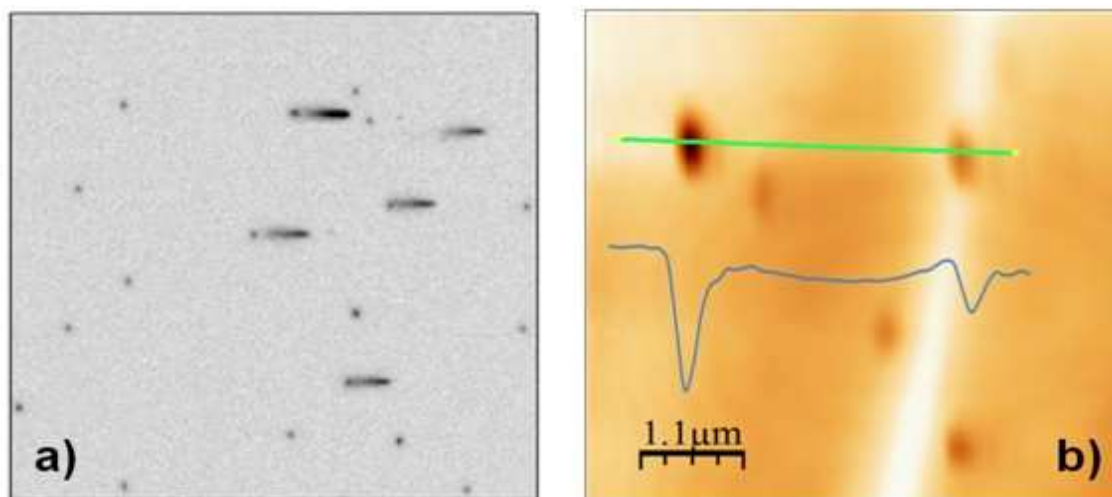


Figure 4.11: a) Exemple de contraste EBIC obtenu généralement en EBIC classique, les taches sombres indiquent des défauts qui se comportent comme des centres de recombinaisons [Chen'08b]. b) Image EBIC (classique) obtenue par nos soins sur une cellule photovoltaïque sur laquelle est illustrée la baisse du courant au niveau des deux défauts joints par la ligne en vert.

Dans le cas des mesures que nous présentons, le contraste clair de l'image EBIC (figure 4.10-a) indique qu'un fort courant est collecté à chaque fois que la pointe est positionnée sur un nanocristal. Des résultats similaires ont été rapportés par A. Greshnov *et al.* [Greshnov'07] pour des structures de diodes électroluminescentes à puits quantiques multiples. Ces chercheurs ont expliqué le fort contraste clair au niveau des puits quantiques lors de l'irradiation, par la formation de canaux permettant aux porteurs minoritaires de passer du substrat vers la jonction pour être collectés. Cela paraît normal dans la mesure où dans un puits quantique vertical les porteurs minoritaires ont la liberté de mouvement dans le sens vertical (confinement bidimensionnel). Dans le cas d'un nanocristal déposé sur une couche d'oxyde, ceci paraît difficile car un porteur qui passe du substrat vers un nanocristal doit d'abord franchir la barrière de potentiel créée par la présence de l'oxyde. Étant donné que la structure n'est soumise à aucune polarisation extérieure, seul règne un champ électrique interne résultant du nano-contact pointe / surface et de l'éventuelle présence d'une zone de désertion au niveau de l'interface Si / SiO₂.

Avant de discuter le contraste de l'image EBIC, il est nécessaire de montrer ce qui se passe dans l'échantillon lors du bombardement électronique.

Lors de l'irradiation de l'échantillon par le faisceau d'électrons, des paires électron-trou sont créées dans le volume de génération de la structure. La *figure 4.12-a)* présente une simulation du volume de génération dans une structure proche de celle de l'échantillon B_{35} , la seule différence est le fait d'avoir considéré le plan des nanocristaux comme une couche mince homogène. Les trois couches de la structure sont représentées par des couleurs différentes.

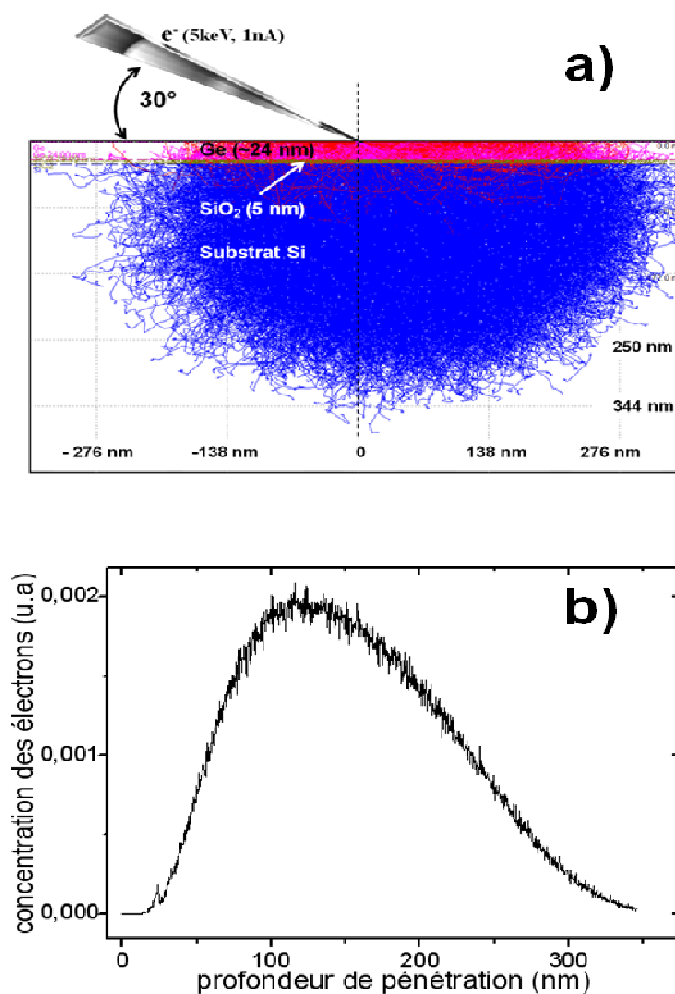


Figure 4.12: a) Simulation du volume de génération par le logiciel casino pour une structure Ge (couche mince de 24,5nm)/ SiO₂ (5nm)/ substrat Si. b) distribution des profondeurs de pénétration de électrons incidents (le nombre d'électrons simulés est 1 million).

La *figure 4.12-b)* montre la distribution des profondeurs de pénétration correspondant à une irradiation sous un angle de 30° par rapport à la surface de l'échantillon. La

concentration maximale d'électrons se trouve entre 100 nm et 160 nm de profondeur. Ceci suggère que la majorité des paires électron-trou sont créées dans le volume du substrat en silicium [Chen'08, Chen'08J, Boudjani'95]. La plupart des porteurs minoritaires (trous) libres au voisinage de la surface se font piéger par les nanocristaux, ainsi la pointe conductrice lorsqu'elle balaie la surface de l'échantillon, collecte un courant très faible entre les nanocristaux (surface de l'oxyde) et lorsque la pointe se positionne sur un nanocristal (ou un ensemble de nanocristaux) le courant devient fort car les trous stockés par ce dernier sont collectés. Le contraste varie alors fortement.

Etant donné, la complexité de la nature du contact pointe / surface de l'échantillon, il nous a paru nécessaire de montrer l'effet de la forme du diagramme énergétique du système (pointe / oxyde/ silicium et pointe /nc-Ge/ oxyde/ silicium) sur le processus de collecte des porteurs par la pointe.

5.2. Processus de détection du courant EBIC

Nous présentons ici une explication qualitative basée sur des diagrammes énergétiques du contact entre la pointe en diamant dopé p et l'échantillon, en présence et en l'absence du nanocristal, pour mieux cerner le changement de contraste. Pour cela, nous rappelons pour chacun des éléments avant la mise en contact, les caractéristiques susceptibles de nous aider à la réalisation des diagrammes énergétiques (*tableau 4.1*). Parmi les données régissant la forme du diagramme énergétique de l'hétérostructure obtenue suite à la mise en contact des différents éléments, on cite les travaux de sortie, les affinités électroniques et les valeurs des bandes interdites. Ces valeurs sont utilisées pour déterminer les discontinuités apparaissant entre les bords de bandes (ΔE_c : pour la bande de conduction et ΔE_v : pour la bande de valence) du diamant dopé p et du silicium dopé n .

	Pointe en diamant dopé p	nc-Ge ($d \sim 3.5$ à 70 nm)	Oxyde (SiO_2)	Silicium dopé
Gap E_g (eV)	5.45	0.67 – 1.5	~ 9	1.12
Affinité électronique $e\chi$ (eV)	2.3		0.9	4.1
Résistivité ($\Omega \times \text{cm}$) ou dopage (cm^{-3})	0.001 – 0.005 (7×10^{17} - 4×10^{18})			$\sim 5 \times 10^{18}$
Travail de sortie (eV)	~ 6.2			~ 4.15

Tableau 4.1 : Caractéristiques électroniques du diamant dopé p, des nc-Ge, de l’oxyde de silicium et du substrat de silicium dopé n.

En l’absence de nanocristal, le diagramme énergétique représentant le contact pointe/SiO₂/Si (n) sous tension nulle est celui donnée en *figure 4.13-a*. Nous y avons inclus les valeurs des discontinuités en volume des bandes de conduction $\Delta E_c = 3.845$ eV et celle des bandes de valence $\Delta E_v = 0.485$ eV entre le diamant et le silicium.

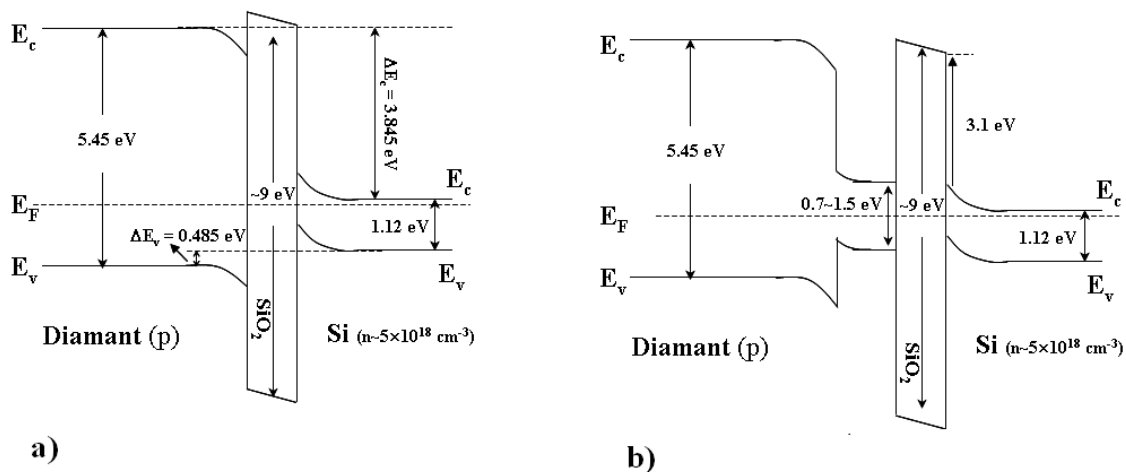


Figure 4.13: Diagramme de bandes d’énergie a) en l’absence et b) en présence d’un nanocristal.

Remarquons que la bande de conduction (s’il n’y avait pas de couche d’oxyde) varierait de façon monotone. Il s’agit ici d’une pseudo-continuité. Par contre, du côté des

bandes de valence les courbures se font en sens contraire, et il s'agit ici d'une vraie discontinuité.

Dans ce type de contact (*figure 4.13-a*), sous l'action d'une tension de polarisation négative appliquée au substrat en référence à la pointe et en l'absence de tout bombardement électronique, le passage du courant d'électrons du substrat de silicium vers la pointe en diamant restera nécessairement très faible du fait que la barrière de potentiel est très importante entre la pointe et le substrat même en l'absence de la couche d'oxyde. Par contre, étant donné que la pointe est dopée *p* correspondant à une résistivité située entre ~ 0.001 et $0.005 \Omega \times \text{cm}$, on peut s'attendre à un courant de trous, mais celui-ci sera réduit du fait de la présence d'une barrière introduite par la couche d'oxyde. Car en présence de cette couche d'oxyde, le passage du flux d'électrons à travers cette hétérostructure nécessitera l'application de forts champs électriques. Finalement, le courant sera relativement faible. Il le sera encore plus si l'on n'applique aucune tension de polarisation pendant l'acquisition des images EBIC. Dans ce cas, le seul champ aidant le passage d'un éventuel courant est un champ interne s'établissant à l'interface silicium / oxyde de silicium. Les porteurs minoritaires dans le substrat (trous) pouvant difficilement traverser la couche d'oxyde, il s'en suit un courant très faible.

Insérons maintenant un nanocristal entre la pointe de l'AFM et la couche d'oxyde. On obtient alors le diagramme de droite (*figure 4.13-b*). Là aussi avant tout bombardement électronique, le courant restera faible du fait de la présence de barrières de potentiel élevées. Sous bombardement électronique, la création de paires électron-trou peut se faire à la fois dans le substrat (et l'oxyde) mais aussi au niveau des nanocristaux. Même s'il y a des électrons dans la bande de conduction du nc-Ge, la hauteur de barrière très importante dans le sens nc-Ge vers la pointe fait que ces électrons n'ont pas la possibilité d'être recueillis par la pointe. A l'inverse, les trous présents dans le nanocristal peuvent facilement passer vers la pointe du fait que la barrière de potentiel présentée par la faible discontinuité entre les bandes de valence du nanocristal et du diamant n'est pas aussi importante que celle qui empêche le passage des électrons. Il s'en suit un courant dans le sens nanocristal vers pointe donnant naissance à un contraste clair au niveau des nanocristaux. Ce que montre bien la *figure 4.10* que nous remontrons ci-dessous :

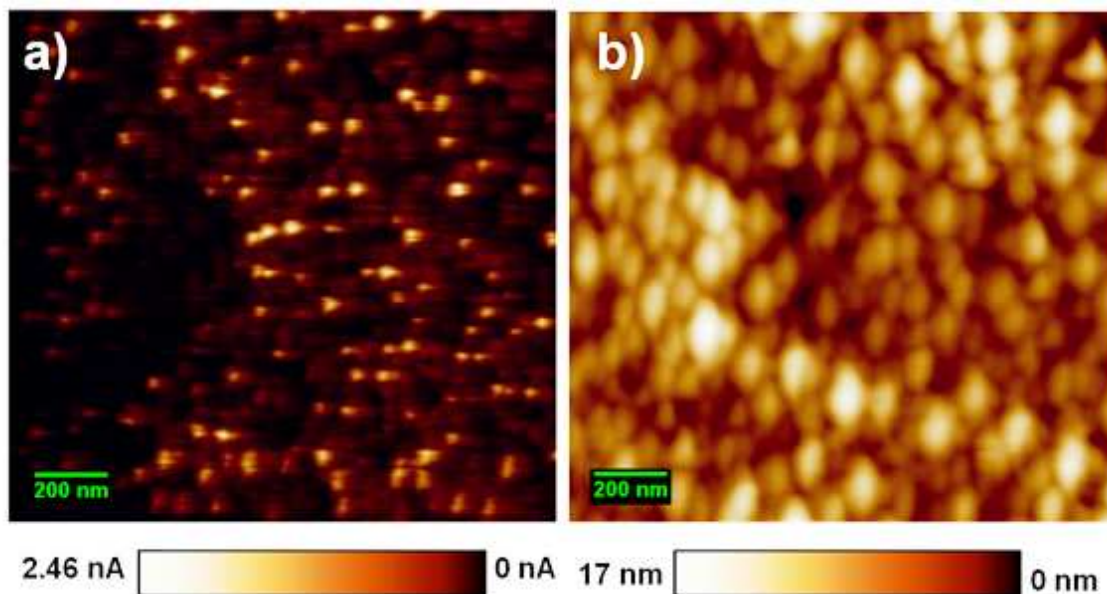


Figure 4.14: Images obtenues sur l'échantillon B₃₅ : a) image du courant induit, b) image topographique obtenue simultanément à l'image EBIC.

5.3. Estimation de la résolution

La haute résolution est sans doute l'un des atouts majeurs des techniques de mesures en champ proche en général et de la NF-EBIC en particulier. En effet, en EBIC classique la caractérisation de matériaux de basses dimensions n'est pas possible. Ceci est dû au fait que la résolution est limitée principalement par la dimension du volume de génération, qui peut varier de la centaine à quelques centaines de nanomètres selon la tension d'accélération utilisée.

En revanche dans le cas de la technique EBIC en champ proche, la résolution n'est plus limitée par le volume de génération mais par la nano-zone de déplétion se trouvant au niveau du contact pointe AFM – semiconducteur. Dans les premières études en NF-EBIC, R. Heiderhoff *et al.* [Heiderhoff'96] revendiquent une résolution spatiale de quelques nanomètres mais sans réelle démonstration expérimentale. Plus récemment Troyon *et al.* [Troyon'07] ont pu imager des boîtes quantiques d'InAs/GaAs et également à partir de mesures sur une jonction p^+-n [Smaali'08] ont estimé la résolution à environ 20 nm.

Nous démontrons ici sur nos images de nanocristaux de basse dimension qu'une résolution de seulement quelques nanomètres peut être obtenue. La *figure 4.15* présente les

images EBIC et topographique de l'échantillon B₁₂. Cet échantillon comporte des nanocristaux d'une taille moyenne de 12 nm de diamètre et d'une densité de $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Si l'on suppose que les nc-Ge sont distribués d'une façon régulière sur la surface (cela n'est pas le cas en réalité), un simple calcul donne un espacement moyen de ~ 10 nm entre deux nc-Ge.

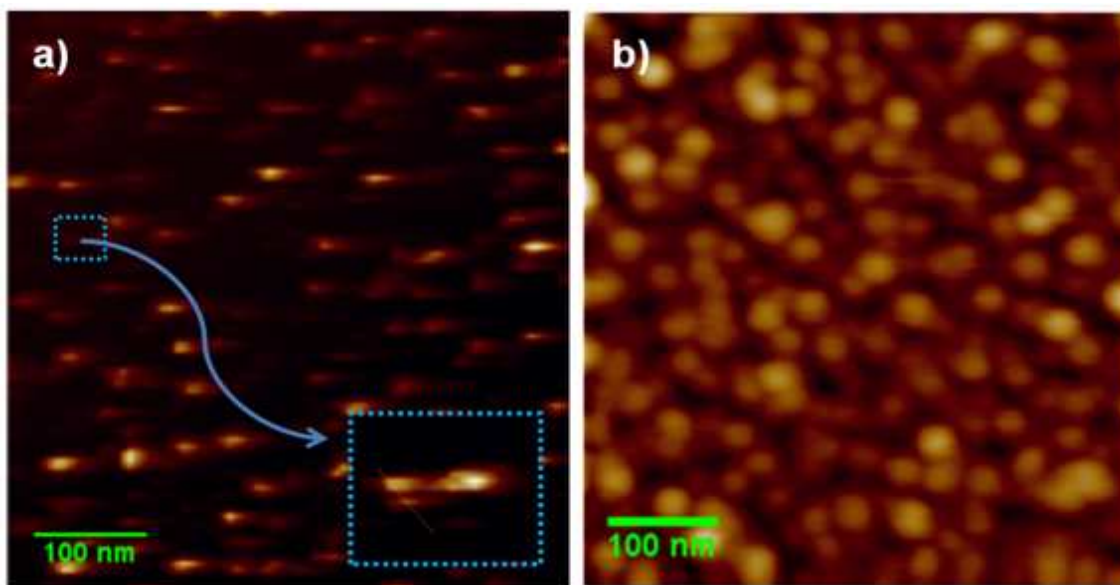


Figure 4.15: Image EBIC en champ proche a) et image topographique b) obtenues simultanément sur l'échantillon B₁₂. Le carré indique la zone sur laquelle est mesurée la résolution.

L'image 4.16-a) présente le zoom de la petite zone indiquée dans la figure 4.15-a) (après changement d'échelle du contraste), celle-ci a servi à une estimation quantitative de la résolution. Cette dernière est définie comme étant la distance minimale permettant d'avoir deux signaux distincts de deux points voisins. Le profil présenté sur la figure 4.15-b) est mesuré suivant la ligne (en vert) montrée sur la figure 4.15-a). À partir de ce profil, nous avons mesuré une résolution (notée w) de ~ 5.5 nm qui correspond à la distance entre les deux sommets, comme l'illustre la figure. Ceci montre donc l'excellente capacité résolutive de la technique NF-EBIC.

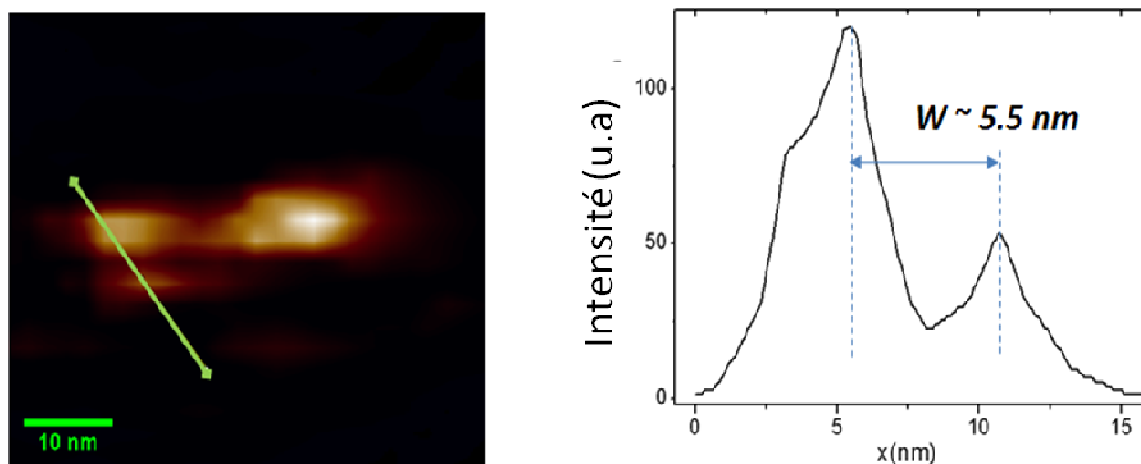


Figure 4.16: a) Zoom de la partie encadrée de la figure 4.15. b) Profil d'intensité mesuré entre deux nc-Ge suivant la ligne présentée sur l'image.

5.4. Mesures de longueurs de diffusion

Nous avons vu précédemment l'intérêt de mesurer la longueur de diffusion, notamment pour des applications optoélectroniques et photovoltaïques. Nous avons aussi vu comment s'effectue la mesure nanoscopique de ce paramètre critique dans notre système hybride AFM-MEB. Dans ce paragraphe nous présentons quelques résultats des mesures effectuées sur nos échantillons. Dans un premier temps nous allons étudier la variation typique du courant EBIC en fonction de la distance séparant la pointe collectrice du point d'impact du faisceau d'électrons. Par la suite nous allons appliquer un modèle théorique de l'EBIC classique pour ajuster les points expérimentaux ($I_{EBIC}(x)$) afin d'extraire la longueur de diffusion. Ceci sera suivi d'une étude de l'influence de l'énergie d'accélération des électrons incidents sur la longueur de diffusion.

Dans un deuxième temps, nous allons étudier l'influence de la présence des nanocristaux de Ge sur la longueur de diffusion par le biais d'une comparaison des résultats obtenus sur deux échantillons dont l'un contient des nanocristaux et l'autre non. Par la suite, nous étudierons l'influence des paramètres liés à la croissance des nanocristaux à savoir, leurs dimensions et leurs densités surfaciques. Tous les résultats que nous présentons ont été obtenus en utilisant une pointe AFM en silicium couvert d'une couche de diamant dopé *p*, et en l'absence de polarisation (la face arrière du substrat est liée à la masse).

5.4.1. Résultat typique

La *figure 4.17-a)* présente un profil typique (obtenu sur l'échantillon B_{35}) du courant induit normalisé en fonction de la distance x séparant le faisceau électronique de la pointe AFM conductrice. La ligne que parcourt le faisceau passe très près de la pointe (voir *figure 4.8*) mais sans entrer en contact avec elle pour éviter toute contribution de la création de porteurs dans cette dernière. L'énergie d'accélération des électrons est réglée à 5 keV et le courant primaire du faisceau est de 1 nA. Comme le montre la figure, dans la première partie du spectre, le courant augmente au fur et à mesure que la sonde électronique s'approche de la pointe dont la position est prise comme origine de l'axe ($x = 0$ comme l'indique la flèche sur le graphe). Dans la deuxième partie, la sonde s'éloigne de la pointe et le courant collecté diminue.

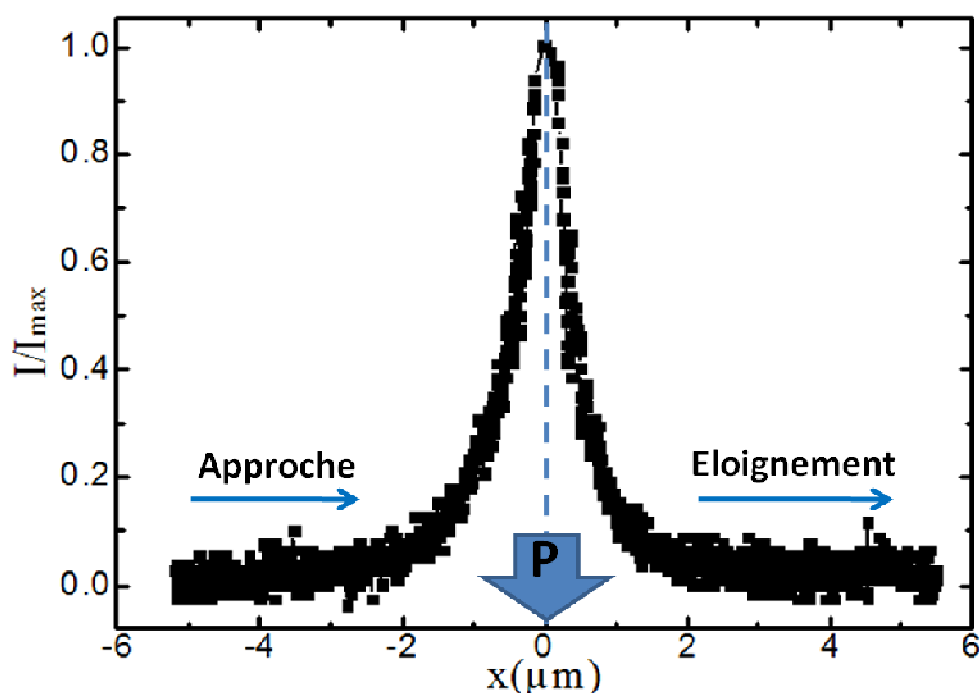


Figure 4.17: Profil typique du courant EBIC recueilli par la pointe recouverte de diamant suite à un balayage linéaire par le faisceau électronique d'une partie de l'échantillon B_{35} ayant des nanocristaux en surface (d moyen = 35 nm).

5.4.2. Extraction de la longueur effective de diffusion L_{eff}

Nous avons rappelé au paragraphe 3.2 les expressions du courant EBIC extraites de divers modèles théoriques traitant le cas d'une jonction Schottky. Ces expressions donnent l'évolution du courant induit en fonction du rapport distance / longueur de diffusion dans le cas d'une jonction parallèle ou perpendiculaire au faisceau d'électrons. Pour rappel, ces expressions sont $I_{EBIC} \propto \left(\frac{L}{x}\right)^\alpha \exp\left(-\frac{x}{L_{eff}}\right)$ [Zhu'03], $I_{EBIC} \propto \exp\left(-\frac{x}{L_{eff}}\right)$ [Leo'87] et $I_{EBIC} \propto \exp\left(-\frac{x^2}{L_{eff}^2}\right)$ [Guermazi'] dans le cas où la jonction est parallèle au faisceau ; $I_{EBIC} \propto x^\alpha \exp\left(-\frac{x}{L_{eff}}\right)$ [Boudjani'05, Daniel'95] dans le cas d'une jonction perpendiculaire au faisceau. Elles seront utilisées dans ce qui suit dans le but d'extraire les valeurs de la longueur de diffusion.

En effet, dans le but d'extraire la valeur de la longueur de diffusion, nous avons appliqué les différents modèles afin d'ajuster des points expérimentaux obtenus sur l'ensemble des échantillons. Nous avons alors constaté que la fonction $I_{EBIC} \propto \exp\left(-\frac{x}{L_{eff}}\right)$ ajuste très bien nos résultats, alors que les autres (fonctions rappelées plus haut) les ajustent moins bien. Ceci est illustré dans la *figure 4.18* qui montre un excellent ajustement des deux parties de la courbe $I_{EBIC}(x)$ de la *figure 4.17*.

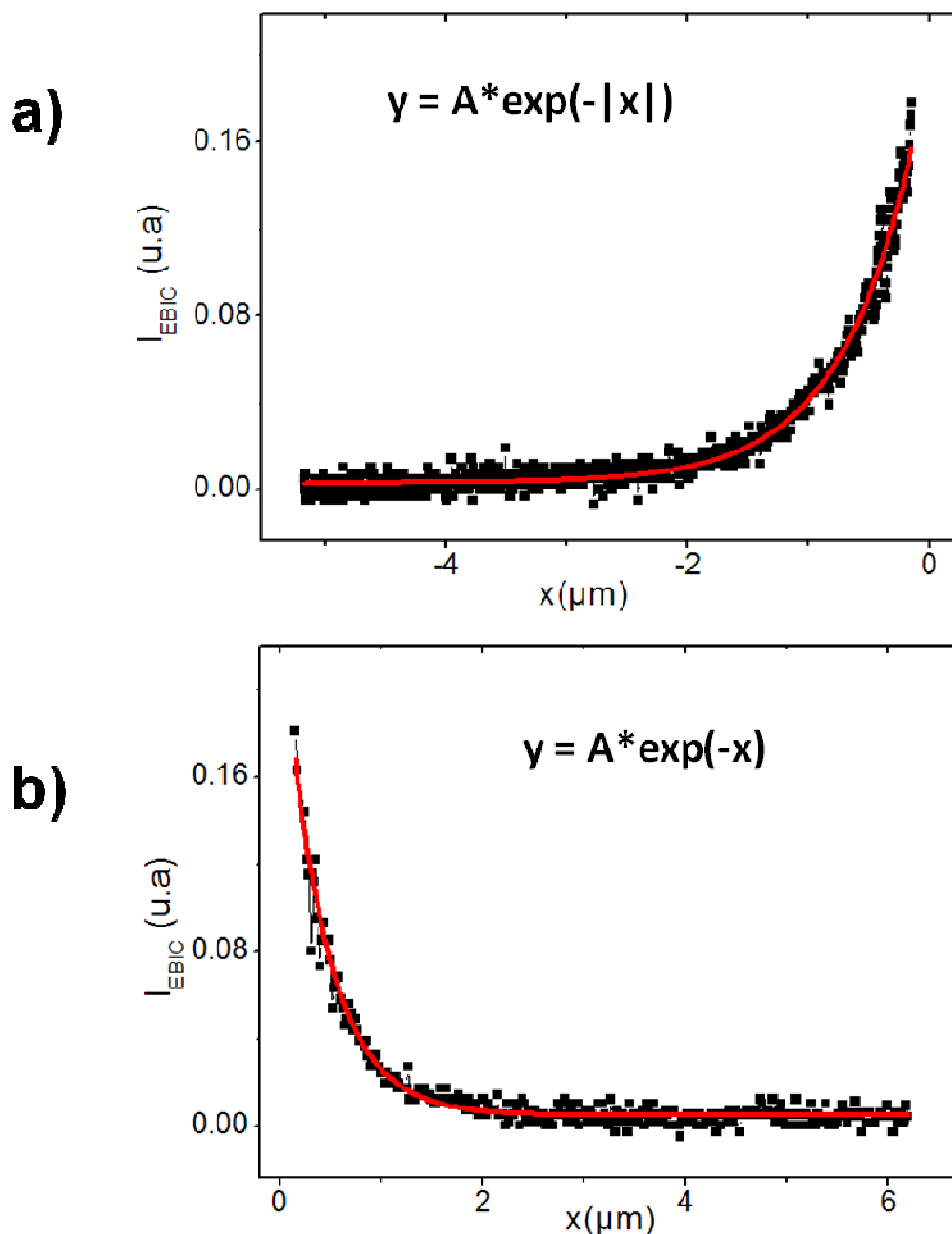


Figure 4.18: Ajustement des parties montante a) et descendante b) de la courbe présentée en figure 4.17. Les carrés noirs représentent les points expérimentaux et la courbe rouge représente la courbe théorique les ajustant selon l'expression $I_{EBIC} \propto \exp\left(-\frac{x}{L_{eff}}\right)$.

Ainsi, l'ajustement de la partie montante a permis d'extraire une longueur de diffusion égale à $0.61 \mu\text{m}$. De la même manière nous avons extrait la valeur $0.42 \mu\text{m}$ de la partie descendante. Nous prenons alors la longueur de diffusion égale à la moyenne de ces deux valeurs, soit $L_{eff} \approx 0.52 \mu\text{m}$.

5.4.3. Variation de L_{eff} avec l'énergie d'accélération

Nous avons voulu savoir quel est l'effet de l'énergie d'accélération sur le courant EBIC et sur la longueur de diffusion effective. Nous avons alors effectué deux mesures sur l'échantillon B_{35} dans les mêmes conditions mais avec deux énergies d'accélération des électrons incidents (5 keV et 7 keV). Les deux profils du courant EBIC obtenus sont comparés dans la *figure 4.19*.

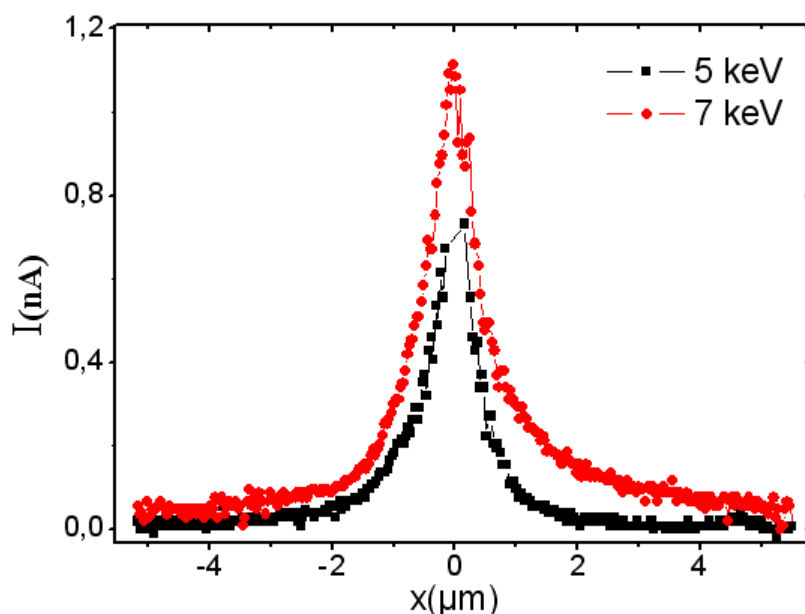


Figure 4.19: Comparaison des profils EBIC obtenus avec une énergie d'accélération de 5 keV et de 7 keV.

Nous remarquons une nette augmentation du courant EBIC collecté et une augmentation de la largeur à mi-hauteur lorsqu'on passe de 5 à 7 keV. Les valeurs de la longueur de diffusion extraites des deux parties du profil obtenu à 7 keV sont très proches : 0.66 μm (partie ascendante) et 0.69 μm (partie descendante). La valeur moyennée de L_{eff} à 7 keV est donc $\sim 0.67 \mu\text{m}$. Cette valeur est plus élevée par rapport à celle obtenue à 5 keV (0.52 μm). Ceci souligne que la longueur de diffusion effective est influencée par l'énergie d'accélération des électrons. C'est un effet prévu par la théorie et signalé dans la littérature dans le cas de l'EBIC classique [Zhu'03]. Nous rappelons ci-dessous l'expression (3.13) donnant la longueur de diffusion effective en fonction de la longueur de diffusion réelle (L_0).

$$L_{eff}^2 = L_0^2 \left\{ 1 - \frac{s}{1+s} \exp\left(-\frac{z_0}{L_0}\right) \right\} \quad (3.17)$$

Cette expression relie aussi L_{eff} à la profondeur de pénétration des électrons (R) par le biais de z_0 donné par $z_0 = 0.41 R$.

Pour illustrer l'effet de l'énergie d'accélération sur L_{eff} , nous donnons à la *figure 4.20* une simulation (logiciel casino) de l'augmentation de la profondeur de pénétration en fonction de l'énergie d'accélération.

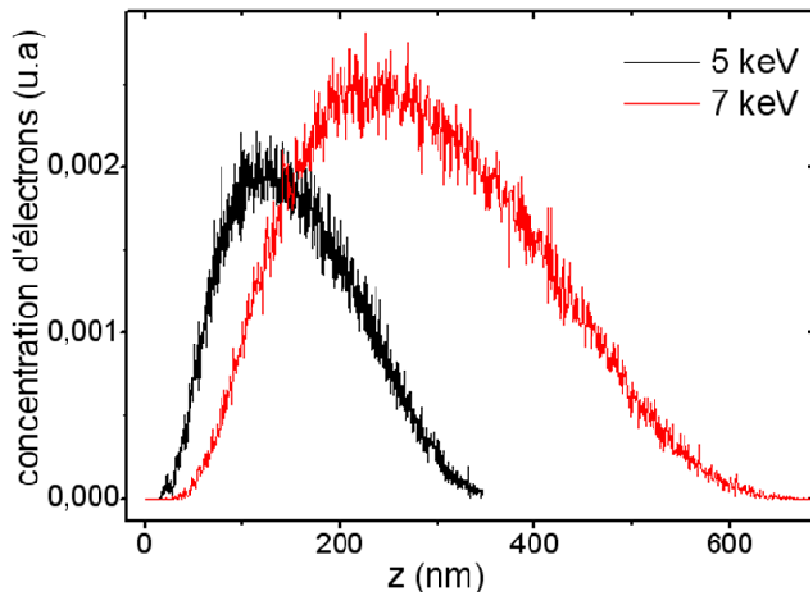


Figure 4.20: Comparaison des profondeurs de pénétration des électrons en fonction de leur énergie d'accélération.

5.4.4. Comparaison avec un échantillon sans nanocristaux

Dans ce paragraphe nous allons comparer les résultats précédents avec des résultats obtenus sur un substrat de silicium. Il va de soi que la surface du silicium est oxydée jusqu'à probablement ~ 1 à 2 monocouches d'oxyde. L'objectif de cette comparaison est de voir la différence dans la valeur de la longueur effective de diffusion entre un matériau avec nanocristaux et un autre sans. Cela nous aidera aussi dans le prochain paragraphe à comprendre les résultats obtenus sur l'ensemble des échantillons.

L'échantillon étudié (que nous noterons B_0) est un substrat de silicium dopé au phosphore (type n) à $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Comme les autres échantillons, il a la face arrière métallisée avec de l'aluminium afin d'avoir un bon contact ohmique (nécessaire aux mesures

EBIC). Il n'est pas oxydé thermiquement mais nous supposons la présence d'une couche d'oxyde natif (~ 2 nm) [Kahn'05, Arringtona'08], ce qui le rend très proche du substrat sur lequel les nanocristaux ont été déposés.

La mesure de la longueur effective de diffusion sur cet échantillon est réalisée dans les mêmes conditions que pour les autres échantillons c.-à-d. $E_0 = 5$ keV; $I_0 = 1$ nA; pointe collectrice de courant en silicium couvert de diamant dopé p . La *figure 4.21* montre séparément les profils de courant induit en approche et en éloignement du faisceau d'électrons de la pointe.

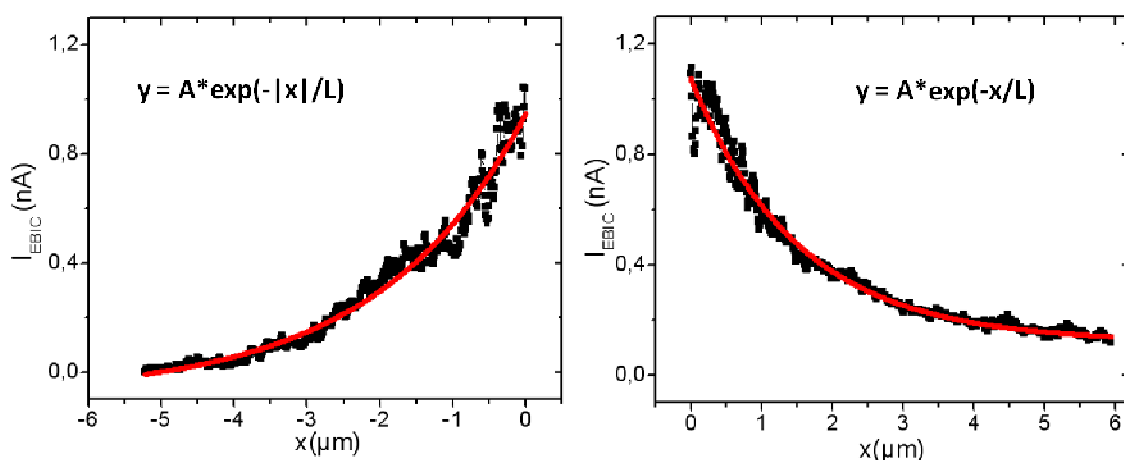


Figure 4.21: Ajustement avec la fonction $\exp\left(-\frac{x}{L_{eff}}\right)$ des points expérimentaux $I_{EBIC}(x)$ obtenus sur l'échantillon B_0 .

Ces deux figures montrent bien que les variations du courant EBIC collecté par la pointe sont très bien ajustées par la fonction $\exp\left(-\frac{x}{L_{eff}}\right)$. Ceci montre que les deux longueurs de diffusions sont extraites de la même façon et dans les mêmes conditions.

Dans la *figure 4.22*, nous comparons les profils normalisés du courant induit obtenus pour l'échantillon B_0 et l'échantillon B_{35} ($d = 35$ nm). Nous constatons que la largeur à mi-hauteur du profil $I_{(EBIC)}(x)$ de l'échantillon B_0 est plus large que celle du profil de l'échantillon B_{35} . Pour l'échantillon B_0 , la valeur moyenne de la longueur de diffusion effective entre les parties croissante et décroissante est égale à ~ 2 μm , supérieure à celle obtenue pour l'échantillon B_{35} ($L_{eff} \sim 0.5$ μm). Les nanocristaux jouent donc le rôle de pièges à trous. Ces résultats sont en bon accord avec des résultats rapportés par Fiore *et al.* [Fior'04] sur des structures contenant des boîtes quantiques d'InAs.

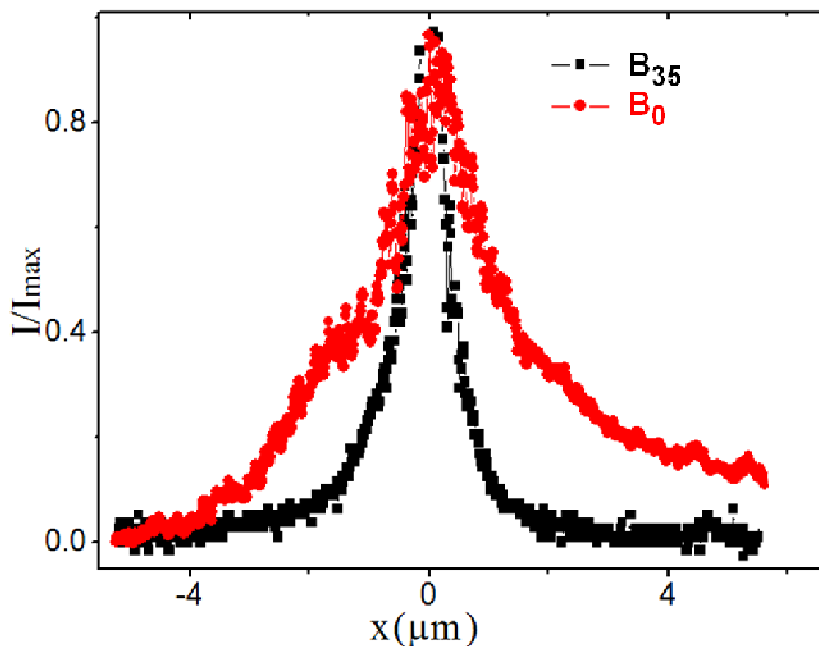


Figure 4.22 : Comparaison des profils normalisés de courant EBIC collectés sur les échantillons B_{35} (en noir) et B_0 (en rouge).

Concernant la valeur de la longueur de diffusion effective de l'échantillon B_0 , elle semble à première vue très faible comparée aux données de la littérature où l'on trouve des valeurs allant de 7 à 11 μm pour un silicium massif [Chi'79, Lemy'82, Zhu'03, Beak'08] et même des valeurs de 100 μm pour des couches épitaxiées [Beak'08]. Néanmoins, il s'agissait dans ces études de mesures de longueurs de diffusion en volume suite à l'utilisation de la technique EBIC classique. Nos mesures s'effectuent en surface et la collection des porteurs en excès se fait par la pointe conductrice sans aucune polarisation extérieure. Seul le champ interne régnant dans la nano-zone de désertion (ZCE au contact pointe/ surface) permet cette collection de porteurs. En dehors de cette ZCE, une partie des porteurs en excès se recombine avant d'atteindre la pointe. D'autre part, la présence de la fine couche d'oxyde en surface du substrat modifie la vitesse de recombinaison en surface qui elle-même affecte la valeur de L_{eff} . Il n'est donc pas étonnant que nos valeurs soient faibles.

Finalement, les valeurs de L_{eff} obtenues dans B_0 et B_{35} montrent que la présence de nanocristaux en surface réduit la longueur effective de diffusion du fait du processus de piégeage des porteurs. Ce phénomène de piégeage induit une augmentation de la vitesse de recombinaison en surface et donc une diminution de L_{eff} comme l'indique l'équation (3.17).

5.4.5. Variation de L_{eff} en fonction de la taille et la densité moyennes des nanocristaux

Après avoir comparé les résultats obtenus sur l'échantillon B_{35} avec l'échantillon sans nanocristaux (B_0), où nous avons vu que la présence des nanocristaux abaisse la longueur effective de diffusion, nous nous sommes intéressés à ce qui se passe lorsque l'on étudie dans les mêmes conditions des structures contenant en surface des nanocristaux de Ge de différentes tailles et densités. A ce propos, nous avons effectué des mesures de la longueur de diffusion sur les cinq échantillons dont nous avons donné les caractéristiques au chapitre III. Les mêmes conditions ($E_0 = 5$ keV, $I_0 = 1$ nA, sans polarisation) ont été conservées. La *figure 4.25* présente une comparaison des profils du courant induit collecté sur chaque échantillon. Cette figure révèle une augmentation de la largeur à mi-hauteur lorsque la taille des nanocristaux augmente indiquant le sens de l'évolution de la longueur de diffusion d'un échantillon à l'autre (i.e. augmente avec d). Nous pouvons remarquer aussi que le courant collecté lorsque le faisceau est à l'aplomb de la pointe (I_{max}) augmente avec la taille des nanocristaux.

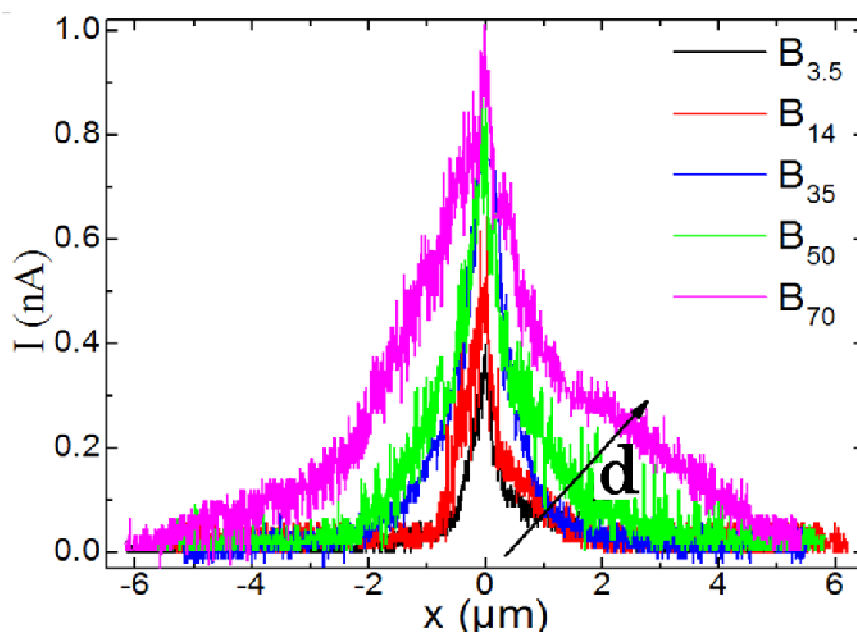


Figure 4.23 : Comparaison des profils du courant EBIC collectés sur les cinq échantillons $B_{3.5}$ à B_{70} .

Les longueurs de diffusion extraites des courbes $I_{EBIC}(x)$ des 5 échantillons sont comparées dans le tableau 4.2, dans lequel nous rappelons aussi les densités et les diamètres des échantillons. La valeur la plus petite de L_{eff} est 0.43 μm , obtenue pour l'échantillon B_{3,5} contenant des nanocristaux de plus petite taille et de forte densité ($2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). La valeur la plus grande est 1.57 μm , obtenue pour l'échantillon B₇₀ ayant les plus grands nanocristaux et les moins denses ($6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$).

Échantillon	Diamètre (d) (nm)	Densité (D) (cm^{-2})	L_{eff} (μm)
B _{3,5}	3.5	$2,4 \times 10^{12}$	0.43
B ₁₂	12	2×10^{11}	0.45
B ₃₅	35	2.4×10^{10}	0.52
B ₅₀	50	1.22×10^{10}	0.78
B ₇₀	70	6×10^9	1.57

Tableau 4.2: Résumé des longueurs de diffusion effective mesurées pour les 5 échantillons B_{3,5} à B₇₀ avec un rappel de leurs caractéristiques (diamètre et densité).

L'évolution de L_{eff} pour l'ensemble des échantillons va en augmentant du plus petit au plus grand. Mais aussi en diminuant avec l'augmentation de la densité des nanocristaux. Nous rappelons (chapitre I) que la taille et la densité des nanocristaux sont liées, lorsque l'un augmente l'autre diminue. Ceci est dû au processus de l'auto-assemblage lors de l'élaboration des échantillons, qui est contrôlé par la couche amorphe de Ge initialement déposée par épitaxie [Szkutnik'08]. La *figure 4.24-a*) présente les longueurs de diffusion en fonction des diamètres moyens des nanocristaux. De son côté la *figure 4.24-b*) présente les longueurs de diffusion en fonction des densités surfaciques de ces mêmes nanocristaux.

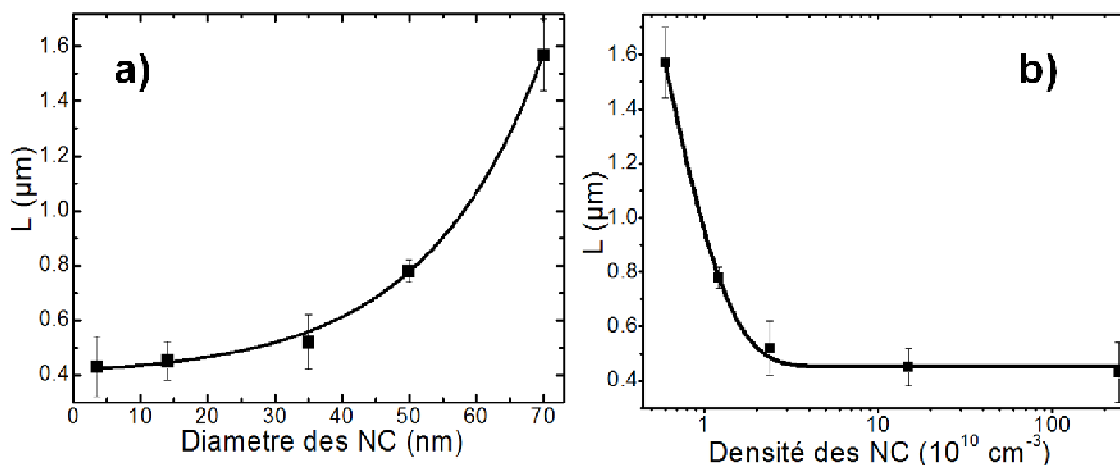


Figure 4.24: Variation de la longueur de diffusion en fonction a) du diamètre (d) et b) de la densité (D) des nanocristaux de Ge.

L'évolution de L_{eff} dans les deux cas est ajustée par une fonction exponentielle. D'un côté L_{eff} évolue en fonction du diamètre des nanocristaux selon la relation $L_{eff} \sim \exp(d/18)$; de l'autre elle évolue en fonction de la densité selon $L_{eff} \sim \exp(-2D)$. L'augmentation de la longueur de diffusion avec la taille des nanocristaux signifie que le nombre de trous (porteurs minoritaires) qui se font piéger par les nanocristaux diminue lorsque la taille augmente ainsi le courant collecté est plus fort (car le nombre de porteurs minoritaires qui participent au courant EBIC augmente), d'un point de vue de la taille des nanocristaux ceci n'a pas de sens car cela signifierait que les nanocristaux de basse dimension ont une capacité plus élevée et cela nous ramène à une contradiction car nous savons que cette dernière est proportionnelle au diamètre ($C_{nc} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_{Ge}d$). Du point de vue de la densité des nanocristaux la courbe de la *figure 4.24-b*) montre une forte diminution de la longueur de diffusion lorsque la densité augmente, or nous avons vu (chapitre I) que la densité des nanocristaux augmente fortement en réduisant la taille ($D \propto d^{-2}$). Nous pouvons alors lier la forte réduction de la longueur de diffusion à la forte augmentation de la densité des nanocristaux. En d'autres termes la longueur de diffusion est fortement influencée par la densité des nanocristaux et moins par leur taille moyenne. Ce résultat rejoint les résultats que nous avons obtenus avec des mesures capacité – tension (chapitre II) montrant que le piégeage dans le plan des nanocristaux augmente avec l'augmentation de leur densité (diminution de leur taille) [El-Hdiy'08]. En effet, sur la *figure 4.25*, nous constatons que la longueur effective de diffusion L_{eff} diminue lorsque la charge globale représentée par ΔV augmente.

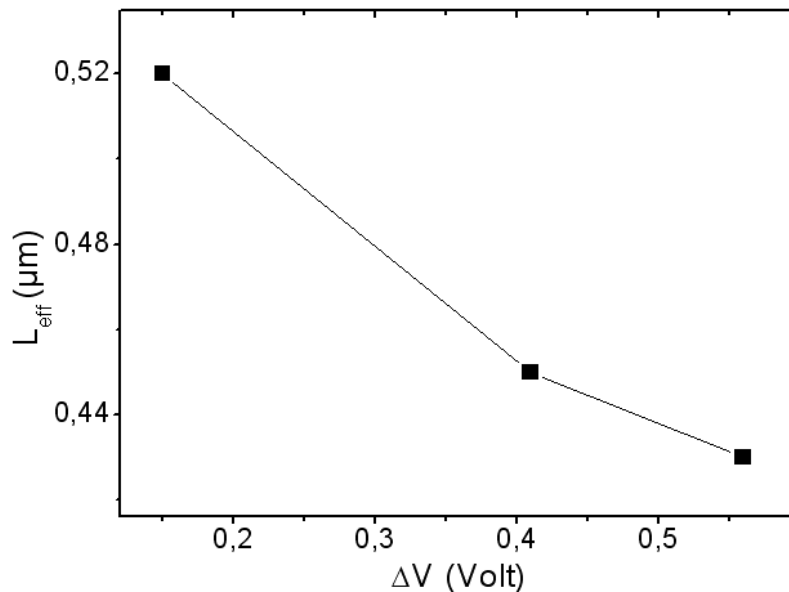


Figure 4.25 : Évolution L_{eff} en fonction de la charge globale stockée.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les techniques EBIC classique et en champ proche (NF-EBIC) dont nous avons comparé les performances au niveau de la résolution spatiale. A ce titre, nous avons présenté des résultats types d'images EBIC donnant une cartographie du courant induit. Des profils de courant induit ont aussi été présentés.

Étant donné la complexité de la nature du contact entre la pointe de l'AFM (qui collecte le courant) et la surface, nous nous sommes aidés de diagrammes énergétiques pour expliquer le changement de contraste observé entre les nc-Ge et la couche d'oxyde sur laquelle ils sont déposés. Nous avons ainsi montré que la collecte de courant est plus efficace au niveau du contact pointe/nanocristal qu'au niveau du contact pointe/oxyde.

Les résultats que nous avons obtenus en imagerie soulignent les atouts de la NF-EBIC: d'une part, une forte aptitude à cartographier l'activité électrique des semiconducteurs à l'échelle locale (nanométrique). De l'autre, une très bonne résolution de l'ordre de quelques

nanomètres permettant d'identifier facilement des nano-objets ou des défauts situés près de la surface, ce que l'EBIC classique est incapable de faire compte tenu de sa mauvaise résolution.

Les valeurs de la longueur effective de diffusion obtenues sur deux échantillons identiques élaborés dans les mêmes conditions (l'un contenant en surface des nanocristaux et l'autre n'en contenant pas) ont montré que celle-ci est réduite par la présence de nanocristaux. Ceux-ci jouent le rôle de pièges réduisant ainsi la durée de vie des porteurs en excès. D'autre part, nous avons montré que la valeur de cette longueur effective de diffusion est fortement liée à la densité des nanocristaux en surface. Ainsi, nous avons montré que L_{eff} diminue fortement lorsque la densité des nanocristaux augmente. Notons à titre de comparaison, que dans le chapitre II, nous avons bien montré qu'à température ambiante la charge globale piégée était plus importante dans les échantillons contenant des nanocristaux de petite taille et de densité élevée.

Bibliographie

- [Babras'90] S. Babras, V. G. Bhide, N. R. Rajopadhye et S. V. Bhoraskar, *J. Appl. Phys.* 67, 2800 (1990)
- [Berz'76] F. Berz et H.K. Kuiken, *Solid State Electronics*, 19 (1976) 437.
- [Boersma'84] J. Boersma, J. J. E. Indenkleeff and H. K. Kuiken, *Journal Engineering Math*, 18 (1984) 315.
- [Bondarenko'96] I. Bondarenko *et al.*, *Material Science and Engineering B*42(1996) 32-37
- [Boudjani'05] A. Boudjani *Semiconductor Science and Technology* 20, 2 (2005), 175-179
- [Boudjani'95] A. Boudjani, G. Bassou, T. Benbakhti, M. Beghdad, B. Belmekki, *Solid State Electronics*, 38, 2 (1995) 471
- [Boudjani'96] A. Boudjani, B. Sieber, F. Cleton, A. Rudra, *Materials Science and Engineering B* 42, 1-3 (1996), 192-198
- [Cavalcoli'91] D. Cavalcoli *et al.*, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 2163.
- [Chan'95] D.S.H. Chan et al *IEEE. Trans. Electron Devices*, 42 (1995) 963.
- [Chen'04] J Chen, T Sekiguchi, S Nara et D Yang, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) S211-S216
- [Chen'04b] J. Chen, D. Yang, X. Wang, D. Que and M. Kittler, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 27, 119-122 (2004)
- [Dimitriadis'81] C. A. Dimitriadis, *J. Phys. D.*, 14 (1981) 2269-2274
- [Donolato'84] C. Donolato, *IEEE Trans. Electron Devices*, 31 (1984) 121.
- [Donolato'85] C. Donolato, *Solid State Electronics*, 28 (1985) 1143.
- [Donolato'79] C. Donolato, *Appl. Phys. Lett* 34, 1 (1979), 80-81
- [Donolato'79b] C. Donolato, *Solid State Electronics* 22, 9 (1979), 797-799
- [Donolato'96] C. Donolato, R. Nipoti, D. Govoni, G.P. Egeni, V. Rudello, P. Rossi, *Materials Science and Engineering: B*, Vol 42, 1-3, (1996), 306-310
- [El-Hdiy'08] A. El Hdiy, K. Gacem, M. Troyon , A. Ronda , F. Bassani And I. Berbezier, *J. Appl. Phys.* 104, 063716 (2008)
- [Eremenko'04] V. G. Eremenko and E. B. Yakimov, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 27, 349-351 (2004) Anomalous electrical

- [Fiore'04] A. Fiore *et al*, Phys. Rev. B 70, 205311 (2004).
- [Guermazi'01] S. Guermazi, H. Guermazi, Y. Mlik, B. E. Jani, C. Grill and A. Toureille, The European Physical Journal Applied Physics, 16 (2001) 45.
- [Guermazi'96] S. Guermazi, A. Toureille, C. Grill, B. E. Jani and N. Lakhoua, Journal of Physics III, 6 (1996) 481.
- [Ioannou'82] D. E. Ioannou and C. A. Dimitriadis, IEEE Transactions On Electron Devices, 29 (3) (1982) 445.
- [Jastrzebski '75] Jastrzebski, L., Lagowski, J., and Gatos, H. C. 1975, Appl. Phys. Lett., 27, 537.
- [Kuiken'85] H.K. Kuiken et C.V. Odorp, J. Appl. Phys., 57 (1985) 2077.
- [Leamy'77] H. J. Leamy et L. C. Kimerling, Journal of Applied Physics, 48 (1977) 2795.
- [Leamy'82] H. J. Leamy, Journal of Applied Physics, 53, 6(1982) R51-R80
- [Maximenko'04] S. Maximenko, S. Soloviev, D. Cherednichenko, and T. Appl. Phys. Lett. 84, 1576 (2004)
- [Schroder'98] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, (1998) 760.
- [Sclar'55] N. Sclar et E. Burstein, Physical Review, 98, 6 (1955) 17757-1760
- [Sekiguchi'96] T. Sekiguchi, B. Shen, T. Watanabe, K. Sumino, Materials Science and Engineering: B, Vol 42, 1-3, (1996) 235-239
- [Shmit'06] N. M. Shmidt, P. S. Vergeles et E. B. Yakimov, Semiconductors, 2007, Vol. 41, No. 4, pp. 491–494
- [Smaali'07] K. Smaali, EBIC en champ proche et microscopie à force atomique à pointe conductrice: application à l'étude du transport électronique des boîtes quantiques. Thèse de doctorat, université de Reims Champagne Ardennes, 2007, 165p
- [Smaali'08] K. Smaali, M. Molinari, A. El Hdiy and M. Troyon, High resolution scanning near-field EBIC microscopy. In: Advanced Techniques and Applications on Scanning Probe Microscopy, 2008: 69-88
- [Smaali'08] K. Smaali *et al.*, Ultramicroscopy, 108, (2008) 605.
- [Troyon'97] M. Troyon *et al.*, Microsc. Microanal. Microstruct., 8, (1997) 393.
- [Troyon'07] Troyon, M., Smaali, K., 2007 Applied Physics Letters 90 (21), 212110
- [Zhu'03] S. Q. Zhu, E. I. Rau and F. H. Yang, Semiconductor Science and Technology, 18 (4) (2003) 361.

Conclusion générale

A l'instar des divers nano-objets, les nanocristaux de germanium sont promis à un bel avenir vu les divers champs d'application qui émergent, que ce soit en micro-/nanoélectronique ou en optoélectronique. La motivation de ce travail de thèse s'inscrivait dans la nécessité de mieux comprendre l'apport des nc-Ge aux structures qui les contiennent. En effet, nous avons procédé à des caractérisations électriques aussi bien au niveau local (nanocristal) qu'au niveau global (composant) pour apporter notre contribution à l'étude des propriétés électriques de ces nanocristaux de germanium.

Après une brève description des échantillons étudiés, nous avons présenté des résultats d'une étude globale du transport et du stockage de charges dans des structures contenant des nanocristaux de Ge recouverts par du silicium amorphe. Cette étude a été basée sur l'utilisation de techniques standards courant – tension (I - V) et capacité – tension (C - V) à différentes températures. Le blocage de Coulomb à température ambiante a été mis en évidence, dans une structure contenant des nc-Ge d'un diamètre moyen de 3.5 nm par le biais des mesures I - V . Nous nous sommes par la suite intéressés à l'effet de la taille moyenne de ces nanocristaux sur l'évolution du courant à travers les structures. Nous avons ainsi montré que plus la taille moyenne est réduite, plus le courant est élevé pour une tension donnée. Cette évolution a été liée à la variation du champ électrique et à la variation de la hauteur de barrière de potentiel à l'interface a-Si/ nc-Ge.

Par la suite, l'effet de piégeage d'électrons dans les nc-Ge a été étudié à travers des mesures C - V . Nous avons montré que cet effet est dépendant de la température et des caractéristiques des nanocristaux (taille et densité moyennes). Nous avons notamment révélé l'existence d'une concurrence entre l'effet de la taille des nanocristaux et celui de leur densité sur le stockage de charges, selon la température à laquelle les mesures ont été effectuées. Nous avons ainsi montré qu'à $T < \sim 140$ K, l'effet de la taille est dominant alors qu'à $T > \sim 140$

K c'est l'effet de la densité qui domine. Nous avons aussi montré que le processus d'émission de charges piégées dans les nc-Ge est activé thermiquement.

Nous avons par la suite caractérisé électriquement des nc-Ge non recouverts à l'aide d'un AFM fonctionnant en mode conducteur installé dans la chambre objet d'un MEB. En l'absence de tout bombardement, il était difficile de collecter des courants appréciables. Pour remédier à ces difficultés, les échantillons ont été irradiés dans les conditions de collection par la pointe du courant induit par le faisceau d'électrons. Ceci nous a permis de mesurer des courants appréciables sous tension relativement faible. Suite à cela, nous avons réalisé des images en C-AFM ainsi que des mesures I - V en mode contact. Les résultats obtenus ont été interprétés sur la base de diagrammes énergétiques. L'effet de la taille des nc-Ge sur le transport électronique a aussi été mis en évidence ainsi que le stockage de charges grâce à l'utilisation d'une pointe AFM en diamant dopé p .

Grâce à l'utilisation de la technique EFM, nous avons montré que le stockage de charges injectées en surface dépendait de la taille (ou de la densité) moyenne des nc-Ge. En effet, la rétention de charge augmente considérablement (plusieurs heures) lorsque la taille moyenne des nc-Ge diminue (correspondant à une densité élevée).

Les mesures effectuées par la technique NF-EBIC ont montré que l'activité électrique de la surface des échantillons est dominée par la réponse des nanocristaux. Par ailleurs, les images obtenues soulignent les atouts de la technique: d'une part, une forte aptitude à cartographier l'activité électrique des semiconducteurs à l'échelle locale (nanométrique). De l'autre, une très bonne résolution de l'ordre de quelques nanomètres permettant d'identifier facilement des nano-objets ou des défauts situés près de la surface, ce que l'EBIC classique est incapable de faire compte tenu de sa mauvaise résolution.

Les mesures de la longueur effective de diffusion ont montré que la présence des nc-Ge en surface réduit ce paramètre suite au piégeage des porteurs minoritaires en excès. D'autre part, nous avons montré que la valeur de cette longueur effective de diffusion est fortement liée à la densité des nanocristaux en surface. Ainsi, nous avons montré que L_{eff} diminue fortement lorsque la densité des nanocristaux augmente.

L'utilisation de nc-Ge élaborés sur un substrat nanostructuré permettrait de maîtriser leurs caractéristiques [Karmous'06, Szkutnik'08] (taille, densité, espacement...etc). Il serait donc utile de répéter les études sur le stockage de charges dans ce type de structures. En effet ceci

permettrait d'étudier séparément les effets de la taille et de la densité en fixant l'un ou l'autre lors de l'élaboration.

D'autre part, une étude poussée en microscopie à force électrique dans des conditions favorables pourrait être aussi profitable. Les mesures pourraient être effectuées par exemple sous gaz inerte.

D'un autre côté, on pourrait procéder à des injections de charges par une pointe conductrice dans des nc-Ge par effet tunnel à travers une fine couche d'oxyde. Ceci permettrait d'étudier la rétention de charges dans des conditions analogues à celles des mémoires.

Enfin, il serait intéressant d'établir un modèle théorique permettant d'extraire les valeurs de la longueur de diffusion réelle. Ce modèle devrait être basé sur la résolution de l'équation de continuité en tenant compte du changement des conditions aux limites.

Bibliographie

- [Karmous'06] A. Karmous, I. Berbezier, and A. Ronda, *Physical Review B* 73, 075323 (2006).
- [Szkutnik'08] P. D. Szkutnik, A. Karmous, F. Bassani, A. Ronda, I. Berbezier, K. Gacem, A. El Hdiy and M. Troyon, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 41, 103 (2008).

Memory and Coulomb blockade effects in germanium nanocrystals embedded in amorphous silicon on silicon dioxide

K. Gacem, A. El Hdiy,^{a)} and M. Troyon

Laboratoire de Microscopies et d'Etude de Nanostructures (EA 3799), Bât. 6, case No. 30, UFR Sciences, Université de Reims, 51687 Reims Cedex 2, France

I. Berbezier, P. D. Szkutnik, A. Karmous, and A. Ronda

L2MP-CNRS UMR 6137, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen-Case 142, 13397 Marseille Cedex 20, France

(Received 9 May 2007; accepted 12 September 2007; published online 5 November 2007)

Germanium nanocrystals embedded in amorphous silicon and self-organized on a tunnel silicon dioxide layer thermally grown on (100) *p*-doped silicon substrate have been electrically studied at different temperatures by using current-voltage and capacitance-voltage measurements. Results showed a carrier exchange between the gate and isolated germanium nanocrystals via amorphous silicon. Hysteresis loops observed in the capacitance-voltage curves were attributed to electron injection/emission process in germanium nanocrystals, which indicated a memory effect behavior. Resonant tunneling effect through germanium nanocrystals with large voltage gaps was observed at room temperature in these ultradense Ge nanocrystals of ~ 3.5 nm mean size. It appeared for increasingly low voltages when the temperature decreases. All these results are consistent with a Coulomb blockade effect in ultrasmall Ge nanocrystals in which an effective number of electrons transported by each tunneling step varied between 1.8 and 3.81. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2804013]

I. INTRODUCTION

Extensive studies have been made on silicon (Si) or germanium (Ge) nanocrystals (NCs) in/on silicon dioxide (SiO₂) due to their photoluminescence¹⁻³ and storage⁴⁻⁸ properties. They can have potentially important applications in optoelectronic and memory devices. The interest in the optoelectronic application stems from the observation of visible photoluminescence due to quantum confinement in Si or Ge nanocrystals in a silicon oxide matrix. Regarding the interest in the memory devices, let us quote, for example, the storage capacity which could be better if the floating gate is replaced by nanocrystalline Si or Ge inclusions. Other advantages could be listed, namely, the programming (writing/erasing) time reduction, the endurance, weak biases, and thus the reduction of the dissipation power.⁴

The main aim of this study is to show spatial and quantum confinements in isolated Ge NCs on SiO₂ by using electrical characterization as current-voltage (*I-V*) and high frequency capacitance-voltage (*C-V*) measurements. Temperature was scanned from 300 to 77 K. *I-V* measurements show steps in the reverse current-voltage characteristics, indicating that the electron tunneling contains the contribution of the resonant transport.⁹⁻¹² Moreover, this process is highlighted when the temperature is reduced.

Relevant information about the studied sample was also extracted from the high frequency capacitance-voltage measurements. We show that the carrier trapping/detrapping is made via amorphous silicon (*a-Si*). Consequently, the Ge NCs may be effectively considered as isolated from the sili-

con substrate by the SiO₂ layer. This means that the contribution of the substrate carriers is negligible compared to the contribution of the gate carriers.

The layout of the article is as follows. Section II describes sample elaboration, Sec. III is dedicated to experiment, while Sec. IV presents results and discussions. We conclude in Sec. V.

II. SAMPLE ELABORATION

The crystalline silicon substrate used to elaborate samples is (100) oriented, boron doped to $\sim 10^{15}$ cm⁻³, and thermally oxidized to ~ 5 nm thickness. The amorphous germanium layer was deposited by molecular beam epitaxy in ultrahigh vacuum (10^{-11} Torr) at room temperature. The Ge NCs were formed after 30 min *in situ* annealing at 700 °C by the combination of unwetting and crystallization processes.¹³ The mean diameter of Ge NCs is uniquely controlled by the nominal thickness (*h*) of the amorphous layer following the relation $\Phi \propto h$. In this series of samples, *h* was varied between 0.5 and 5 nm leading to NC mean diameters between 3.5 and ~ 34 nm. Transmission electron microscopy (TEM) cross-section image [Fig. 1(a)] gives a typical example of the stack layers for Ge NCs with $\Phi \sim 3.5$ nm. It can be clearly seen that Ge NCs are monocrystalline ($\{111\}$ planes are identified) and free of extended defects [Fig. 1(b)]. For all samples, Ge NCs present a unique aspect ratio (height over diameter) of about 0.8 which strongly differs from the aspect ratio (about 0.15) of Ge quantum dots in epitaxy on Si substrate.¹⁴ An 18 nm thick of amorphous silicon (*a-Si*) was deposited as a capping layer. The use of *a-Si* layer leads to an electrical conduction between one electrode and Ge NCs for very weak biases. This situation could not be obtained if

^{a)}Electronic mail: abdelillah.elhdiy@univ-reims.fr

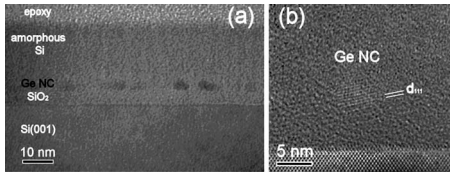


FIG. 1. (a) TEM image (cross sectional view) of Ge NCs formed by annealing of an amorphous Ge layer (0.5 nm thickness) deposited on an ultrathin SiO₂ (5 nm thickness) for 30 min at 700 °C and capped by 18 nm of amorphous silicon. (b) High resolution TEM image (cross sectional view) of a Ge NC where the distance between {111} plans are evidenced.

we have an insulating layer as in memory devices where the carrier exchange through the oxide makes damage and finally leads to an oxide breakdown. From an energetically point of view, the *a*-Si bandgap is higher than that of the Ge NC, which consolidates the spatial confinement of the carriers in Ge NCs, and at the same time remains small to have an electronic transport under biases as weak as those applied in this study. Weak biases avoid oxide damage in order to have reproducible measurements. In other words, it is not necessary to apply a high bias to the sample for characterization measurements. Figure 2 gives a schematic energetic band diagram of the sample showing the bandgap of each element. The conduction and valence band bendings are not shown. The difference between the *a*-Si and NC conduction bands is ≥ 0.24 eV because it is well known that the bandgap of thin amorphous silicon may be substantially increased as compared with bulk *a*-Si owing to the confinement effect.

III. EXPERIMENT

Electrical contacts were made using silver bonds on the two faces of the sample. The electrical contacts have approximately a circular form with a diameter of about 2 mm (this value was confirmed by using the maximum capacitance shown in Fig. 3). *C-V* and *I-V* cycle measurements were obtained by limiting the gate bias to relatively low values in order to prevent the silicon dioxide damaging. *I-V* and *C-V* characteristics were measured using HP4140B picoammeter and HP4284A *RLC* meter, respectively. For the *C-V* measurements, we only focus here on the high fre-

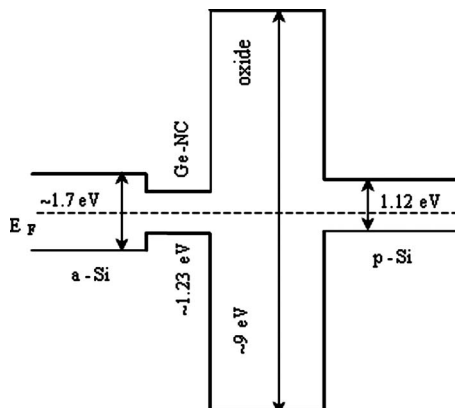


FIG. 2. A schematic band diagram of the structure showing a NC confinement between oxide and *a*-Si. The conduction and valence band bendings are not shown here.

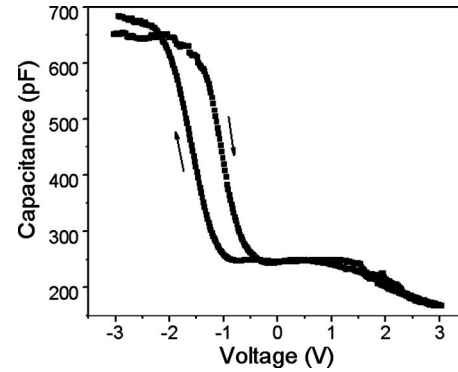


FIG. 3. Typical high frequency capacitance-voltage cycle, attributed to electron injection/emission process in Ge NCs, which indicates the memory effect.

quency (1 MHz) *C-V* in order to have a direct response of the carrier exchange effect (trapping/detrapping) in SiO₂, Ge NCs, and *a*-Si.

IV. RESULTS AND DISCUSSIONS

The results presented here focus on the remarkable behavior exhibited by Ge NCs. These NCs have a mean size of $\Phi \sim 3.5$ nm and an average density of $d \sim 2.5 \times 10^{12}$ cm⁻². *C-V* curves (Fig. 3) obtained on this sample show the hysteresis loops representative of the exchange of electrons moving between Ge NCs and the gate (the contribution of the substrate carriers being negligible by the 5 nm thick oxide layer between Ge NCs and the silicon substrate). Let us explain these loops; in the inversion regime (when the silicon substrate is negatively polarized), electrons in the substrate accumulate close to the Si/SiO₂ interface and holes (the majority carriers) move away from this interface toward the silicon bulk. On the other side of the sample, the trapped electrons can be emitted from Ge NCs to the gate via *a*-Si. Hence, the *C-V* curve is shifted to negative bias (this curve is taken as reference to calculate trapped charge due to *C-V* shift). If the bias is reversed, electrons can be injected in Ge NCs and the *C-V* curve is moved to positive bias as shown by the arrows in Fig. 3. These electrons do not come from the substrate because of the electric field orientation but from the other side via the *a*-Si. The contribution of the current coming from electron trapping in *a*-Si layer, which is expected due to the presence of defects (such as dangling bond and vacancies), is not considered here since carrier emission and capture in these defects are very fast in comparison to the time measurement. Indeed, since the energy levels of the defects are close to the conduction and valence bands, they produce very fast conduction paths for electrons and holes.

Figure 4(a) shows a typical *I-V* characteristic obtained at room temperature. We notice the presence of steps in the reverse *I-V*. The maximum value of the oxide field is lower than 6 MV/cm (3 V as shown in Fig. 4) because the applied bias is distributed between *a*-Si, oxide, and the inversion layer of the silicon substrate. To prevent defect creation in the oxide, the bias was scanned rapidly for higher values (from 2 to 3 V). Moreover, to be sure that the observed steps do not correspond to the oxide breakdown, the *I-V* characteristics were repeated many times indicating approximate

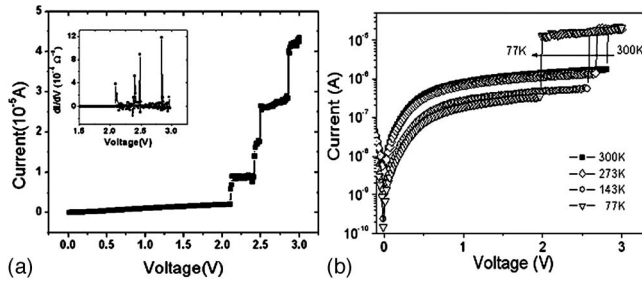


FIG. 4. (a) Current-voltage characteristic at a positive gate bias (inversion regime). The steps observed in the reverse I - V curve are related to electron resonant tunneling via Ge NC discrete levels. The inset contains the corresponding conductance as a function of gate voltage. (b) Evolution of current-voltage characteristics with temperature. Current jumps appear for increasingly weak voltages when the temperature decreases.

reproducible results. This little difference in terms of the plateau voltage position and height can be linked to both the temperature and size dispersion effects. The observed jumps are not linked to the oxide breakdown. If the steps were related to the hard breakdown, one will obtain an abrupt and high increase in the current without reproducibility of the I - V curves, and any weak voltage will give a high current indicating that the oxide is broken. The plateaus do not correspond either to soft breakdown because if it were the case, we would obtain a high and continuous I - V curve without jumps.¹⁵ These steps appear only when a soft breakdown occurs during an electric stress,^{16,17} but not during the I - V measurement. In addition, other measurements made at low temperatures have shown that the plateaus became large as shown in Fig. 4(b). These jumps are representative of a resonant tunneling current. Such tunneling resonance behavior has been attributed to the Coulomb blockade effect in Si quantum dots embedded in Si-rich SiO₂ deposited in plasma phase.⁹

Let us now explain this resonant tunneling current. It is well known that in tunneling resonance, electrons accumulate between double barriers.^{9,10,12,18} In the case of our sample, electrons can temporarily accumulate at the Si/SiO₂ interface quantum well and between the double barrier formed by Ge NCs, α -Si, and oxide. Under a positive bias, electrons are injected from the Si/SiO₂ quantum well through the oxide to the subband levels of the Ge NCs where they fill the same energy levels as in the Si/SiO₂ quantum well. A simple description of the tunneling resonance process can then be given: if we consider that electrons have the energy level of the silicon conduction band edge at the Si/SiO₂ interface (E_{c0}), when the gate is positively biased, current flows only if E_{c0} is swept through the first quantum energy level (E_1) of Ge NCs resulting in a current peak in the I - V curve. Since current continues to flow after E_{c0} is swept past E_1 , one observes current steps rather than peaks in the I - V curves. Two main conditions for observing the Coulomb blockade effect are (a) the tunneling resistance between Ge NC and the electric contacts must be higher than the quantum resistance ($R_t \gg h/e^2 \approx 26$ k Ω) and (b) single electron charging energy ($E = e^2/2C \gg k_B T$, where $C \approx 4\pi\epsilon_0\epsilon_{\alpha\text{-Si}}r = 2.277$ aF is the self-capacitance of an approximately spherical Ge NC and $\epsilon_{\alpha\text{-Si}} \approx 11.7$ (Ref. 19) (this expression of

TABLE I. This table gives the voltage width steps (ΔV) extracted from Fig. 4(a), the corresponding capacitance (C) required for a Coulomb blockade condition, and an effective number (N_e) of electrons transported by each tunneling step. The last column contains values extracted from data regrouping of the first and second columns (if we assume that the second plateau is only an anomalous step and perhaps a simple prolongation of the first).

	First step	Second step	Third step	First and Second steps
ΔV (V)	0.291	0.084	0.375	0.375
$C = \frac{e}{2\Delta V}$ (aF)	0.3	0.95	0.21	0.21
$N_e = \sqrt{\frac{\Delta V \times 2 \times C_{th}}{e}}$	3.35	1.80	3.81	3.81

C gives an overestimation of the capacitance value, since a cap misses from the spherical form). This capacitance gives a single electron charging energy E of about 35 meV, supporting the appearance of the Coulomb blockade effect. The first criterion can be met by weakly coupling the NC to two electrodes which is the case in our sample. The NCs are confined between SiO₂ and nondoped amorphous silicon. The second criterion depends on temperature. At room temperature, the Coulomb blockade condition occurs when the capacitance is smaller than the thermal one, $C_{th} = 3.1$ aF (3.1×10^{-18} F), for a single quantum dot (or a diameter ≤ 4.76 nm). In the situation investigated here, the capacitance values are smaller than C_{th} as quoted in Table I and, consequently, the charge energy (e^2/C) is higher than the thermal energy ($k_B T$). An effective number of electrons transported by each tunneling step has been deduced from these calculations to vary between 1.80 and 3.81 (Table I). However, we must notice that the second step in the I - V curve given in Fig. 3 is probably an “anomalous” step and perhaps it is a simple prolongation of the first. Indeed, in this situation, we obtain two steps with the same width of ~ 0.375 eV which corresponds to the transport of about 3.81 electrons by step.

Figure 4(b) gives I - V characteristics at different temperatures. The step observed in these curves is more and larger when the temperature is decreased while the current jumps have the same amplitude for the temperatures range investigated here. This is consistent with the fact that the step shape becomes more and more smoothed when the temperature increases.

One can note that the reverse current decreases at decreasing temperatures for bias lower than 2 V. This is caused by the thermal generation of minority carriers which strongly decreases at decreasing temperatures.

V. CONCLUSION

In summary, I - V and C - V measurements have been applied to investigate ultrasmall and dense Ge NCs embedded in amorphous silicon and self-organized on silicon dioxide layer thermally grown on (100) p -doped silicon substrate. The results showed that carrier exchange was made in a preferential way between the gate and Ge NCs via amorphous silicon. Electron injection/emission phenomenon, which is concomitant with memory effects, has also been scrutinized.

Coulomb blockade process has been highlighted and an effective number of electrons transported by each tunneling step, varying between 1.80 and 3.81, has been extracted.

- ¹M. Zacharias and P. M. Fauchett, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 380 (1997).
- ²Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1182 (2000).
- ³E. W. H. Kan, W. K. Chim, C. H. Lee, W. K. Choi, and T. H. Ng, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2349 (2004).
- ⁴S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé, and K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1377 (1996).
- ⁵Y. Shi, K. Saito, H. Ishikuro, and T. Hiramoto, *J. Appl. Phys.* **84**, 2358 (1998).
- ⁶V. Ioannou-Sougleridis and A. G. Nassiopoulou, *J. Appl. Phys.* **94**, 4084 (2003).
- ⁷S. Huang and S. Oda, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173107 (2005).
- ⁸L. C. Wu, K. J. Chen, J. M. Wang, X. F. Huang, Z. T. Song, and W. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 112118 (2006).
- ⁹K. Kim, *Phys. Rev. B* **57**, 13072 (1998).
- ¹⁰G. G. Kareva, M. I. Vexler, I. V. Grekhov, and A. F. Shulekin, *Semiconductors* **36**, 889 (2002).
- ¹¹Q. Wan, T. H. Wang, M. Zhu, and C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 538 (2002).
- ¹²M. I. Vexler, A. El Hdiy, D. Grgec, S. E. Tyaginov, R. Khlil, B. Meinerzhagen, A. F. Shulekin, and I. V. Grekhov, *Microelectron. J.* **37**, 114 (2006).
- ¹³A. Karmous, I. Berbezier, and A. Ronda, *Phys. Rev. B* **73**, 075323 (2006).
- ¹⁴I. Berbezier, A. Ronda, and A. Portavoce, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8283 (2002).
- ¹⁵M. Houssa, T. Nigam, P. W. Mertens, and M. M. Heyns, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 514 (1998).
- ¹⁶M. Depas, T. Nigam, and M. M. Heyns, *IEEE Trans. Electron Devices* **43**, 1499 (1996).
- ¹⁷F. Crupi, R. Degraeve, G. Groeseneken, T. Nigam, and H. E. Maes, *IEEE Trans. Electron Devices* **45**, 2329 (1998).
- ¹⁸V. J. Goldman, D. C. Tsui, and J. E. Cunningham, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1256 (1987).
- ¹⁹J. O. Orwa, J. M. Shannon, R. G. Gateru, and S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.* **97**, 023519 (2005).

Germanium nanocrystal density and size effects on carrier storage and emission

A. El Hdiy,^{1,a)} K. Gacem,¹ M. Troyon,¹ A. Ronda,² F. Bassani,² and I. Berbezier²

¹Laboratoire de Microscopies et d'Etude de Nanostructures (EA 3799), Bât. 6, case n°15, UFR Sciences, Université de Reims, Champagne-Ardenne, 51687 Reims Cedex 2, France

²Université Aix Marseille-CNRS, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen-Case 142, 13397 Marseille Cedex 20, France

(Received 16 May 2008; accepted 1 August 2008; published online 29 September 2008)

We are interested in germanium nanocrystal density and size effects on the carrier storage and emission processes. For this purpose, high frequency capacitance-voltage and current-voltage characteristics were performed for temperatures varying from 300 to 77 K. Ge nanocrystals were deposited on a silicon dioxide/*p*-doped silicon structure and capped with a thin amorphous silicon layer. Results evidenced an electron storage phenomenon in nanocrystals that presented two different behaviors depending on the temperature. For temperatures higher than ~ 140 K, the storage was mainly controlled by the nanocrystal density. At low temperatures the storage was reduced due to lowering of the tunneling barrier that resulted from a carrier quantum confinement process. Thermal activation energy of the carrier emission process was revealed as varying linearly with nanocrystal energy band gap. Activation energy was identified as a barrier height to be overcome by the emitted electrons. © 2008 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2985909]

I. INTRODUCTION

The use of indirect band gap semiconductor silicon (Si) and germanium (Ge) nanocrystals (NCs) as light sources^{1–4} and photoconductors⁵ in optoelectronic devices, or as floating gate in scaled memories^{4,6–14} are very interesting because they are compatible with existing manufacturing infrastructure for silicon integrated circuits. For example, in microelectronics, even if dimensionality miniaturization theoretically leads to reliability increase, an important concern in silicon technology is the effective reliability of metal-oxide semiconductor (MOS) devices such as MOS field-effect transistors and memory cells with ultimate reduced sizes. Among the main problems are the increased gate leakage current, the reduced threshold for dielectric breakdown, and the voltage shifts induced by oxide charging. To avoid such problems, the use of NCs instead of two-dimensional floating gate makes the memory less sensitive to local leakage and allows an ultimate miniaturization without electrical instabilities. Several studies reported the properties of NC such as single-electron tunneling,^{15,16} ballistic transport,^{17–19} and electron emission.⁴ Moreover, many experimental studies were made by replacing polycrystalline silicon floating gate by Si (Refs. 6–13 and 20–23) or Ge (Refs. 14 and 24–26) NCs. The first studies made by Tiwari and co-workers^{6–8} showed that the memory effect results from storage of electrons in Ge and Si clusters. They also proved that the reduction in charge loss induced by NCs allowed the use of thinner tunneling oxides resulting in smaller operating voltages, lower power dissipation, and faster writing and reading operations than the ones that are obtained with conventional flash electrically erasable programmable only memory.

In this paper, the study focuses on the carrier storage capability of Ge NCs elaborated by the combination of un-wetting and crystallization processes,^{27–29} and having different densities and diameters. Our results bring complementary information on the evolution of carrier exchange and charge memory effect with temperature, with NC density, and with NC size. We also investigated the thermal emission process and the electronic transport behavior. Let us notice that the studied samples slightly differ from memory devices since the control oxide was replaced by a nondoped thin amorphous silicon (*a*-Si) layer whose band gap is about 1.7 eV.³⁰

II. EXPERIMENT

The studied samples were elaborated in a molecular beam epitaxy (MBE) chamber by depositing at room temperature under ultrahigh vacuum (10^{-11} Torr) an amorphous Ge layer on an ultrathin silicon dioxide layer (5 nm thick). The oxide layer was previously grown on a $\langle 100 \rangle$ oriented silicon substrate and boron doped to $\sim 10^{15}$ cm⁻³. The pseudospherical Ge NCs were formed by combination of un-wetting and crystallization processes^{27–29} after *in situ* annealing at 700 °C during 30 min, followed by deposition of an 18 nm thick amorphous silicon capping layer without removing the sample from the MBE chamber. The mean diameter (d) of Ge NCs is uniquely controlled by the nominal thickness (t) of the deposited amorphous Ge layer according to the law $d \approx Kt$ with $K \sim 7$.²⁹ The average density (D) of Ge NCs is a function of the deposited Ge layer thickness according to the law $D \approx 6 \times 10^{-3} \times t^{-2}$.²⁹ In this series of samples, t was varied between 0.5 and 5 nm, leading to NC mean diameters between 3.5 and ~ 35 nm, and densities between 2.4×10^{10} and 2.4×10^{12} cm⁻² (Table I). Figure 1(a) shows a typical example of a transmission electron microscopy (TEM) image

^{a)}Electronic mail: abdelillah.elhdiy@univ-reims.fr.

TABLE I. Parameters summarized in the table are the deposited Ge layer thicknesses (t), the mean Ge-NC diameter, (d) and density (D) of each studied sample.

Sample	t (nm)	d (nm)	D (cm ⁻²)
$F_{3.5}$	0.5	3.5	2.4×10^{12}
F_{17}	2	17	1.5×10^{11}
F_{21}	3	21	6.7×10^{10}
F_{35}	5	35	2.4×10^{10}

(cross sectional view) of the formed Ge NCs. Figure 1(b) shows a high resolution TEM (HRTEM) image of a Ge NC where the distance between $\{111\}$ plans are evidenced, whereas Fig. 1(c) shows that the Ge NCs have a truncated spherical form^{27–29} and present an aspect ratio (height over diameter) of about 0.8. The studied samples are labeled in the rest of the paper by referring to their diameter as “ $F_{3.5}$ ” for $d=3.5$ nm, “ F_{17} ” for $d=17$ nm, “ F_{21} ” for $d=21$ nm, and “ F_{35} ” for $d=35$ nm. Supplementary information on the samples (deposited thickness and NC density) is given in Table I (see Refs. 27–29).

Figure 2(a) gives a band diagram of the structure where the NC gap value was extracted from Ref. 2. The band bending at interfaces has not been taken into account in this diagram. The evolution of the NC band gap $E_g(d)$ versus the average NC diameter is given in Fig. 2(b). It is described by

$$E_g(d) = E_c(d) - E_v(d), \quad (1)$$

where the energy of the highest valence state (E_v) and the energy of the lowest conduction state (E_c) for spherical NCs of diameter d (given in nanometer) are given by the following expressions:²

$$E_v(d) = E_v(\infty) - \frac{15143.8}{d^2 + 6.465d + 2.546} \text{ meV}, \quad (2)$$

and

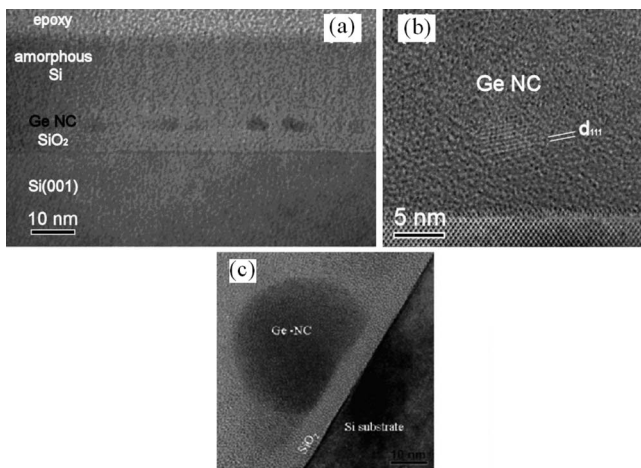


FIG. 1. (a) TEM image (cross sectional view) of Ge NCs formed by annealing of an amorphous Ge layer (0.5 nm thickness) deposited on an ultrathin SiO_2 (5 nm thickness) during 30 min at 700 °C and capped by 18 nm of amorphous silicon, (b) HRTEM image (cross sectional view) of a Ge NC where the distance between $\{111\}$ plans are evidenced, and (c) a typical HRTEM image showing a truncated spherical form of an individual Ge-NC.

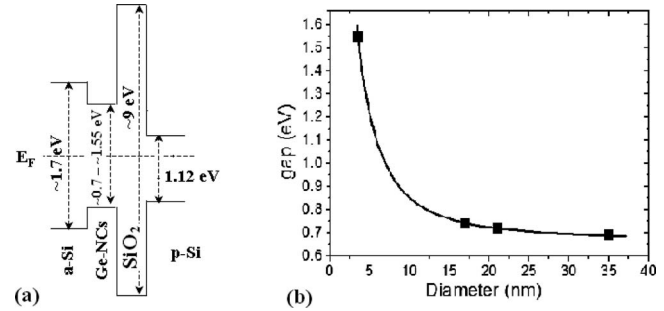


FIG. 2. (a) Band diagram of the structure showing the confinement in NC between silicon dioxide and a -Si layers; the conduction and valence band bendings are not shown here. (b) Energy band gap of spherical Ge NCs versus NC size; the full line corresponds to analytic expression combining Eqs. (1)–(3) extracted from Ref. 2.

$$E_c(d) = E_c(\infty) + \frac{11863.7}{d^2 + 2.391d + 4.252} \text{ meV}, \quad (3)$$

with $E_c(\infty)$ and $E_v(\infty)$ as the energies of the lowest conduction band and of the highest valence band of Ge bulk crystal, respectively. Figure 2(b) shows the analytic variation of $E_g(d)$ calculated from Eqs. (1)–(3) (the full line) and the NC mean size values (square dots), the distribution of which was determined for each sample from the plane view TEM images as detailed in Ref. 29.

From an electrical point of view, these results help us to understand what happens in NCs when we proceed to voltage and temperature sweepings. It is what we explain in the next paragraph.

Electrical contacts were made by using silver bonds on both faces of each sample. The structure is almost similar to a MOS capacitor (see Fig. 3). The sample was mounted in a nitrogen cryostat by sticking the silicon substrate to the cryostat with a silver bond, and on the other face (a -Si side), we connected a conductive probe to the silver bond. The silver bond area is approximately circular and its diameter is about 2 mm. Capacitance-voltage (C - V) cycle measurements were performed by limiting the gate (the electrode on the a -Si layer) bias to relatively low values (2–3 V) in order to avoid silicon dioxide damaging. C - V and I - V cycles were carried out at various temperatures from 300 to 77 K. I - V measurements were made with a HP4140B picoammeter and C - V characteristics with a HP4284A RLC-meter. We performed high frequency (1 MHz) C - V measurements in order to have a direct response of the carrier exchange (trapping/detrapping) effect.

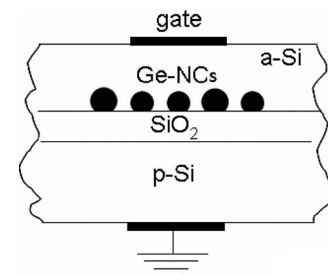


FIG. 3. A schematic cross section of the studied samples.

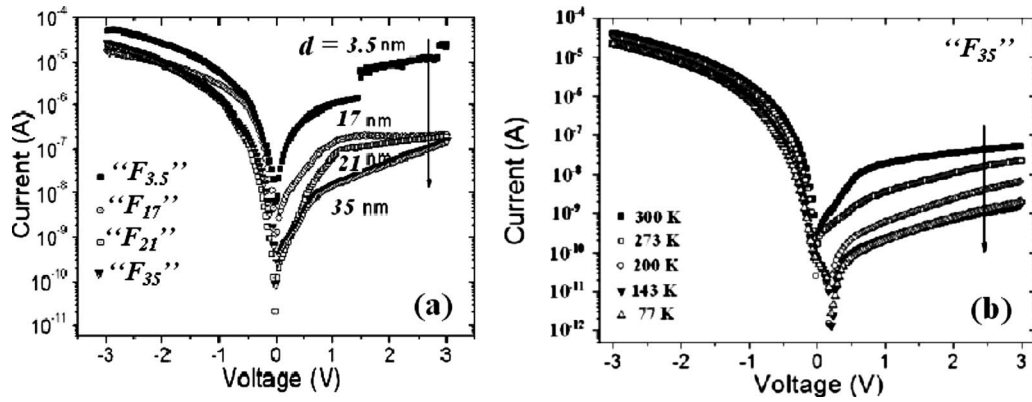


FIG. 4. (a) I - V characteristics for each studied sample at room temperature. Steps are obtained in I - V curve for smallest NC mean size ($d \sim 3.5$ nm). V represents the bias applied to the gate with respect to the p -Si substrate. (b) Temperature effects on I - V characteristics for the sample F_{35} .

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Current-voltage measurements

Many I - V measurements were made at different temperatures. Figure 4(a) gives a typical I - V curve for each sample for positive and negative biases at room temperature. We notice that I - V curves obtained on all studied samples show the same overall tendency in I - V characteristics. These I - V curves are usually obtained for a MOS structure. Even if our structures are not exactly similar to a MOS capacitor, we use the same notations than those usually used for a MOS capacitor to describe the tunneling current or the capacitance variation with the voltage sweep. In other words, we introduce the “accumulation” and “inversion” regimes to describe the electric behavior of each sample. I - V curves exhibit the electric field assisted tunneling current known as the Fowler-Nordheim tunneling current.³¹ It is well known that this current is higher when it is due to the majority carriers and relatively weak if it is due to the minority carriers. The main purpose of these curves is to highlight the Ge-NC average size effect on the I - V curve behavior. In any case, in our samples the variation of I - V curves is affected by the deposited germanium layer thickness, especially when the gate is positively biased (inversion regime). In this case, the measured current is essentially due to minority carriers. As shown above, the mean diameter of the Ge NCs varies linearly with the deposited Ge layer thickness. Consequently, at a given positive bias, the smaller the Ge-NC diameter is, the more important is the tunneling current. The reduction in the current in the Ge NCs with higher size can be linked to the reduction in the oxide field since the bias is distributed between the oxide, the a -Si, and the Ge NCs. On the other hand, as thermal generation in depletion region area is weak, only a very limited amount of electrons might be available for tunneling from the conduction band of the silicon substrate through the structure.³² Under negative gate bias the current is not substantially affected. The reason is that current is due to majority carriers that can tunnel across all the barrier heights thanks to the electric field.

Note that the sample labeled $F_{3.5}$ has a specific behavior; indeed, plateaus are observed in I - V curves. These plateaus are linked to Coulomb blockade effect and have been published in a previous work.³³ The reason why the Coulomb

blockade effect was not observed in the other samples is summarized in the following. Table II gives the conditions for Coulomb blockade occurrence in each sample, i.e., the energy ($e^2/2C$) required to add or to extract a carrier and the corresponding threshold temperature (the maximum temperature below which the Coulomb blockade can occur) are given. These rough calculations are intended to point out the main characteristics of the structures. From these numerical results, the Coulomb blockade can theoretically appear only for two samples; for $F_{3.5}$ in the 77–300 K temperature range and for F_{17} for $T < 83$ K. The reason why the Coulomb blockade did not occur in F_{17} may be due to at least three causes: (i) the size distribution of the NCs, (ii) the NCs are too close to each other and in this case carriers can travel from a NC to another one due to potential overlapping, and (iii) the NC size may be approximately comparable to the effective Bohr radius of exciton (a_B) in the Ge bulk crystal, given by

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{Ge}}\hbar^2}{\mu e^2} = a_H \epsilon_{\text{Ge}} \frac{m_0}{\mu}, \quad (4)$$

where \hbar is the reduced Planck constant, $a_H \approx 0.053$ nm is the hydrogen Bohr radius, $\epsilon_{\text{Ge}} \approx 15.8$ (Ref. 34) is the static dielectric constant of Ge, μ is the reduced mass of an electron-hole pair, and $m_0 \sim 0.9 \times 10^{-30}$ kg is the free electron mass.

For the first case, a previous study has shown a relatively narrow distribution of the NC size.²⁹ That is the reason why we think that the NC size distribution cannot be responsible for the Coulomb blockade absence. For the second case, cal-

TABLE II. The capacitance of individual spherical NC, its charging energy, and the threshold temperature from which the Coulomb blockade effect does occur are calculated for each sample. The results are given as a function of the mean diameter of NCs. The temperature quoted in the table allows us to expect the Coulomb blockade in $F_{3.5}$ and F_{17} . Actually, we observe experimentally this process only in $F_{3.5}$.

d (nm)	3.5	17	21	35
$C = 2\pi\epsilon_0\epsilon_{a\text{-Si}}d$ (aF)	2.277	11.06	13.66	22.77
$E = e^2/2C$ (meV)	35.13	7.23	5.85	3.5
$T = E/k_B$ (K)	407.35	83.86	67.9	40.6

culations showed that the NCs occupy less than 34% of the sample area, indicating that they can be considered as isolated from each other. For the third case, if a_B is much larger than the average size of NCs, the strong quantum confinement is obvious. The calculation of a_B is difficult for Ge (and also for silicon) because of the anisotropy of the conduction electron effective mass. For holes, the lightest effective mass $m_{lh}=0.043m_0$ is generally taken. While for electrons, three cases according to the effective mass configuration can be considered: the transversal effective mass $m_{te}=0.082m_0$ gives $\mu=0.028m_0$ and then $a_B=29.7$ nm, the longitudinal effective mass $m_{le}=1.59m_0$ gives $\mu=0.042m_0$ and $a_B \approx 20$ nm, and the conductivity electron effective mass $m_{cc}=0.12m_0$ gives $\mu \approx 0.0317m_0$ and $a_B \approx 26.5$ nm, values that can be compared to the a_B values given in the literature: 24.3 nm in Ref. 35 and 25.3 nm in Ref. 36. Not one of these values is much larger than the diameter of the F_{17} NC and this may explain why quantum confinement is not observed.

The energetic point of view must be also considered to confirm that quantum confinement is not observed for this sample. Let us calculate the energy difference ($\Delta\xi$) between two successive subbands in the conduction band of an individual NC and compare this value with thermal energy. The Coulomb interaction becomes negligible and the quantization effect noticeable if $\Delta\xi/k_B T > 5$ (approximating the Fermi-Dirac distribution by the Boltzmann one if $\Delta\xi/k_B T > 5$ leads to an error of 1%). In this case, the quantum confinement should occur.

Assuming an equal difference between energy band edges, we define $\Delta\xi$ by the equation:

$$2 \times \Delta\xi = [E_c(d) - E_c(\infty)] + [E_v(\infty) - E_v(d)], \quad (5)$$

which gives $\Delta\xi \leq 35$ meV for the F_{17} sample using Eqs. (1)–(3). At our minimum working temperature (77 K), $5k_B T$ is equal to 33.24 meV, which is of the same order of magnitude as $\Delta\xi$, and thus explain why quantum confinement was not observed at this temperature and evidently to higher temperatures.

Figure 4(b) shows typical results evidencing the temperature effect on the I - V characteristics, especially at inversion regime where the transport concerns minority carriers. The main parameter causing current reduction in the inversion regime (at positive bias as indicated in Fig. 4) is the reduction in the thermoelectronic emission process with the temperature.

B. Capacitance-voltage measurements

The carrier trapping has been studied for the samples F_{17} , F_{21} , and F_{35} , and not for the $F_{3.5}$ because large instabilities were appearing in the C - V curves.

Figure 5 gives typical hysteresis cycles obtained in C - V curves. Let us first explain why deformations are observed in C - V characteristics. Indeed, the weak C - V distortion at accumulation regime (where the C/C_{\max} ratio is ≈ 1) is related to the presence of the leakage current. This behavior is known in MOS tunnel structures. As oxide thickness is reduced, the direct tunneling leakage current increases exponentially and dominates the capacitive current. That is why high frequency

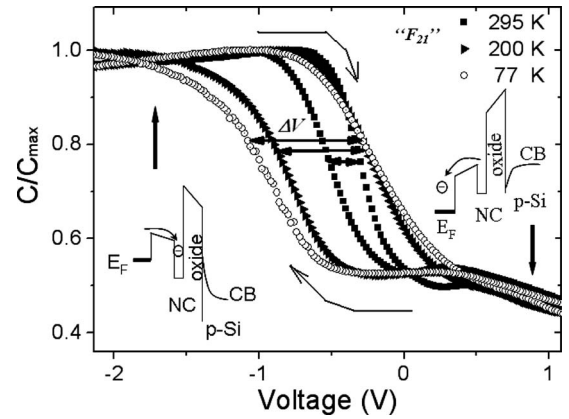


FIG. 5. Typical result showing hysteresis in high frequency (1 MHz) C - V characteristics for three temperatures. We notice the increase in ΔV when the temperature decreases. Band diagrams are quoted in the inset for the accumulation and inversion regimes showing the electron capture and emission processes.

capacitance-voltage technique is usually used to overcome the leakage problem. However, measurements remain difficult because of the presence of a significant series resistance and the low impedance of the capacitor. However, capacitance could be measured with precision if one makes two successive measurements of the total impedance of the structure at two different high frequencies and proceeds to the extraction of the real capacitance.³⁷ The distortion shown in the right part of C - V curves is usually observed in MOS structures. This is due to the fact that the bias varies more rapidly (the signal frequency is equal to 1 MHz) than the modulation of the minority carrier concentration. This is the deep depletion regime (the thermal equilibrium is not attained). To overcome the deep depletion regime, we have to fix the applied voltage for a long time before the C - V measurements at a value inducing thermal equilibrium between the applied signal and the density of minority carriers.³⁸

Concerning the shift observed in C - V curves (hysteresis cycle), this one reveals the charge storage effect dominated by electron exchange, as we previously reported.³³ These electrons come from the gate (not from the silicon substrate). If the Ge NCs had been capped with a thick oxide layer, we would have obtained the same results than those shown in Refs. 25 and 39; on other words, we would have obtained an effective positive charge resulting from hole (majority carriers) trapping.

Figures 6(a) and 6(b) give the width variation of the C - V cycle hysteresis (ΔV) as a function of Ge-NC mean diameter [Fig. 6(a)] and density [Fig. 6(b)], respectively. Note that ΔV represents the global stored charge. These measurements were made at different temperatures. ΔV is directly related to the Ge-NC density, to the number of electrons stored by NC, and to the NC mean diameter as given by Tiwari *et al.*:⁶⁻⁸

$$\Delta V = \frac{qn_{av}D}{\varepsilon_{a-Si}} \left(t_{a-Si} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{a-Si}}{\varepsilon_{Ge}} d \right), \quad (6)$$

where q is the elementary charge, ε_{a-Si} is the amorphous silicon permittivity, D is the average density of NCs, d is the mean NC diameter, and n_{av} is the average number of electrons stored in an individual NC.

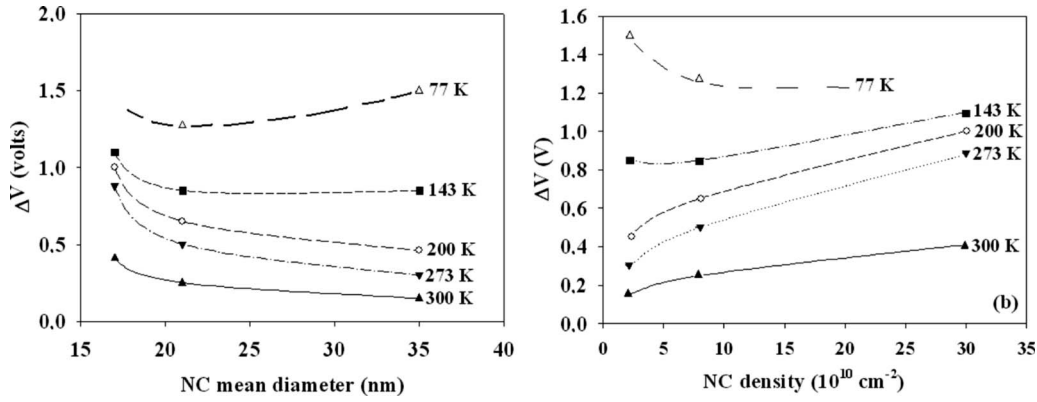


FIG. 6. Electron exchange described by ΔV as a function of the deposited Ge layer thickness at different temperatures. Temperature effect is evidenced.

Two main kinds of information can be drawn from Figs. 6(a) and 6(b): first, for a given sample, the total stored charge increases when the temperature decreases, which results from thermoelectronic emission lowering; Second, for temperature larger than ~ 140 K, the total charge decreases when the NC size increases. However, for lower temperatures, it is the opposite: the total charge increases when the NC size increases as shown by the slope inversion of the curve corresponding to $T=77$ K in Fig. 6(a). This effect is also seen in Fig. 6(b) where the first part of the 77 K curve corresponding to the low NC densities (i.e., large NC diameters) shows also an inversion of slope. This slope inversion at 77 K seems thus to show that total charge trapping is much more efficient in large grains than in smaller ones at low temperature. The temperature plays thus a particular role on which we will discuss in the following.

To better understand the global behavior of the samples, in the following section, we study the charge storage in a single NC. Figure 7 shows the variation of the average number of stored electrons n_{av} in a single NC versus the NC mean diameter. n_{av} deduced from Eq. (6), increases linearly with the NC diameter for various temperatures. Although the smallest NC stores charges the least, the total stored charge in the F_{17} sample is larger than that stored in F_{35} . This means that the NC density, which varies inversely proportional to

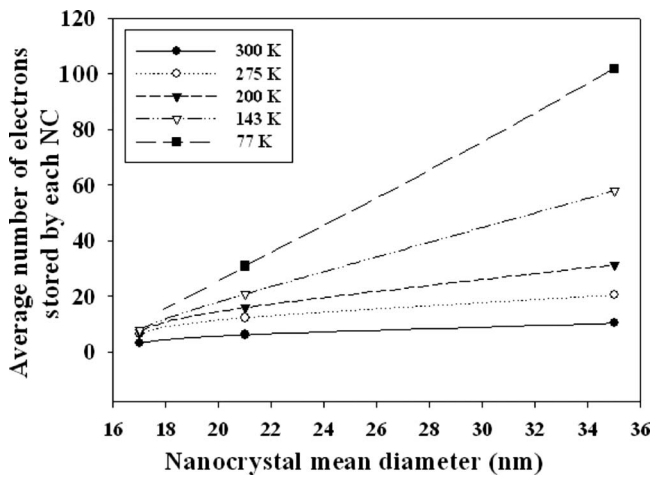


FIG. 7. Average number of electrons stored in each NC as a function of NC size for various temperatures.

the square root of the NC diameter, plays a preponderant role on the total stored charge in the NCs of small size when $T \geq 140$ K, whereas it is not anymore the case at 77 K. On the contrary, it is the NC size that plays the major role for the F_{35} sample. Since n_{av} is proportional to d and the density proportional to d^{-2} , Eq. (6) would transform in a law such as $\Delta V \propto a + b/d$, which seems to confirm the shape of the curves of Fig. 6(a) for $T \geq 140$ K. The fact that the charge storage behavior is different at 77 K can be only explained by a temperature effect. This temperature effect is evidently related to the way the electron coefficient emission varies. Indeed, the electron coefficient emission g_e increases with the temperature according to the relationship:

$$g_e \propto c_e \exp(-E_0/k_B T), \quad (7)$$

where E_0 is a barrier height describing the electron ability to be emitted from the NC and c_e is the electron capture coefficient. Note that c_e is slightly affected by the temperature since electron density stays relatively constant when electrons come from the gate. If g_e is large, this means that the capability to store charges is low. This is consistent with the fact that ΔV and n_{av} decrease when temperature increases.

Taking into account that the emission process is thermally activated, one can define a carrier detrapping efficiency as $\gamma = n_{av}(300 \text{ K})/n_{av}(T)$, where $n_{av}(300 \text{ K})$ and $n_{av}(T)$ are the number of electrons stored by each NC at 300 K and at a given T , respectively. γ is plotted in Fig. 8 versus $1/T$. One remarks that the emission efficiency strongly decreases with temperature for the F_{35} sample. This strong decrease in the emission efficiency is probably the factor explaining the slope inversion of the curve at 77 K in Fig. 6. The parameter describing the efficiency of the emission process is the thermal activation energy E_a , which is determined by using the Arrhenius plot [$\exp(-E_a/k_B T)$] for the three samples. For T larger than ~ 140 K, even if E_a values are lower or comparable to thermal energy, E_a is shown to increase with the NC mean diameter, as quoted in the inset of Fig. 8 ($E_a \sim 6, 14, \text{ and } 27$ meV for $F_{17}, F_{21}, \text{ and } F_{35}$, respectively). Figure 9 shows that E_a linearly decreases when the NC band gap increases. This evolution is well fitted by the linear law: $E_a(\text{eV}) = -0.421 \times E_g(\text{eV}) + 0.317$ eV. Hence, E_a would be linked to the energy difference between conduction band edge of the a -Si ($E_{c,a\text{-Si}}$) and the energy level (E_e) of

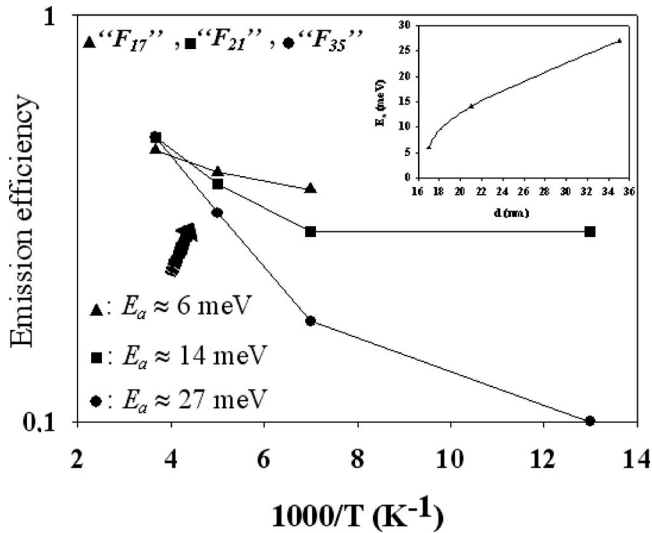


FIG. 8. Emission efficiency $\{\gamma = n_{av}(300\text{ K})/n_{av}(T)\}$ plotted in an Arrhenius diagram as a function of $1000/T$. Thermal activation energies are deduced and quoted in the inset as a function of NC mean diameter.

the trapped electron in the NC conduction band. In this case, this energy difference ($E_{c,a-Si} - E_e$) behaves as an energy barrier that an electron has to overcome in order to reach the gate. Obviously, the linear variation of E_a as a function of $E_g(d)$ cannot be applied to any gap but is limited to a narrow variation of $E_g(d)$. Indeed, for gaps higher than 0.75 eV (this value corresponds to $E_a = 0$ meV deduced from Fig. 9 data fitting), E_a becomes negative, and from a physical point of view, this is not valid. However, this suggests that the stored electron energy level E_e becomes close to $E_{c,a-Si}$ for NCs with smallest size, and consequently electrons do not need any thermal energy to be detrapped. This reduction in E_a with the gap increase is consistent with the fact that the carrier quantum confinement increases with the reduction in the NC size.

The occurrence of thermal activation and quantum confinement leads us to suggest two behaviors according to the NC size: For NCs of large size presenting no quantum confinement, the thermoelectronic emission would be a dominant process; the decrease in the emission efficiency with temperature explains the increase in the charge stored in a 35 nm diameter NC, and its very low value at 77 K explains why the total stored charge in F_{35} is larger than that of

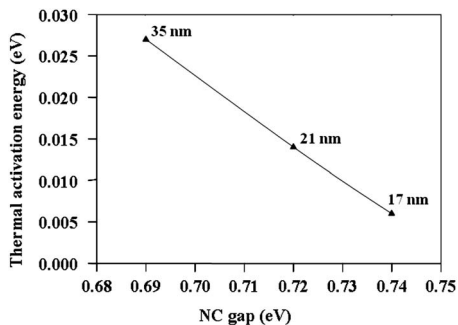


FIG. 9. Thermal activation energy (E_a) as a function of NC band gap (E_g) and diameter (d). E_a is well fitted by the linear law: $E_a(\text{eV}) = -0.421 \times E_g(\text{eV}) + 0.317$ eV.

samples containing smaller NCs. On the other hand, for the smaller NCs, the quantum confinement effect would become preponderant with respect to thermoelectronic emission, explaining why temperature lowering has few effects on the charge stored in a single NC.

IV. CONCLUSION

In summary, electron injection/emission in Ge NCs was electrically studied by using high frequency (1 MHz) C - V and I - V techniques. The measurements were made at different temperatures in the 77–300 K range. I - V curve variation highlighted the NC diameter and the barrier height effect on the tunneling current. Only one sample ($F_{3.5}$) revealed a Coulomb blockade effect observed at room temperature. C - V cycles allowed the study of carrier trapping/detrapping process in Ge NCs. The study of the temperature variation between 300 and 77 K has led in distinguishing between NC density and NC size effects on the carrier storage. The NC density plays a preponderant role on the total stored charge in the NCs of small size when $T \geq 140$ K, whereas at lower temperature, it is the NC size that controls the carrier storage. An average number of electrons stored in each NC was extracted and shown to linearly increase with the temperature. Thermal activation energy of the carrier emission process was deduced for each sample. Its effect, combined to quantum confinement, suggests two electron emission processes according to the NC size value. The thermoelectronic emission is the dominant process in the NCs of large size. In the smaller NCs, the quantum confinement effect becomes preponderant with respect to thermoelectronic emission.

Finally, we think that a compromise between NC density and NC average diameter must be found to determine the optimal operating conditions for NC based memories.

- ¹M. Zacharias and P. M. Fauchett, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 380 (1997).
- ²Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1182 (2000).
- ³E. W. H. Kan, W. K. Chim, C. H. Lee, W. K. Choi, and T. H. Ng, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2349 (2004).
- ⁴S. Oda, S. Y. Huang, M. A. Salem, D. Hippo, and H. Mizuta, *Physica E (Amsterdam)* **38**, 59 (2007).
- ⁵Y. Hirano, F. Sato, S. Aihara, N. Saito, S. Miyazaki, and M. Hirose, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2255 (2001).
- ⁶S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, H. Hanafi, W. Chan, and D. Buchanan, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **1995**, 521.
- ⁷S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé, and K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1377 (1996).
- ⁸S. Tiwari, J. A. Wahl, H. Silva, F. Rana, and J. J. Welsler, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **71**, 403 (2000).
- ⁹Y. Shi, K. Saito, H. Ishikuro, and T. Hiramoto, *J. Appl. Phys.* **84**, 2358 (1998).
- ¹⁰V. Ioannou-Sougleridis and A. G. Nassiopoulou, *J. Appl. Phys.* **94**, 4084 (2003).
- ¹¹L. Wu, M. Dai, X. Huang, Y. Zhang, W. Li, J. Xu, and K. Chen, *J. Non-Cryst. Solids* **338**, 318 (2004).
- ¹²S. Huang and S. Oda, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173107 (2005).
- ¹³S. Duguay, A. Slaoui, J. J. Groba, M. Kanounb, S. Burignat, and A. Souifi, *Mater. Sci. Eng., B* **124–125**, 488 (2005).
- ¹⁴L. C. Wu, K. J. Chen, J. M. Wang, X. F. Huang, Z. T. Song, and W. L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 112118 (2006).
- ¹⁵J. J. Welsler, S. Tiwari, S. Rishton, K. Y. Lee, and Y. Lee, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 278 (1997).
- ¹⁶T. A. Fulton and G. J. Dolan, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 109 (1987).
- ¹⁷N. Koshida, X. Sheng, and T. Komoda, *Appl. Surf. Sci.* **146**, 371 (1999).
- ¹⁸K. Nishiguchi and S. Oda, *J. Appl. Phys.* **92**, 1399 (2002).

- ¹⁹T. V. Torchynska, *Phys. Status Solidi C*, **4**, 375 (2007).
- ²⁰M. Porti, M. Avidano, M. Nafria, X. Aymerich, J. Carreras, O. Jambois, and B. Garrido, *J. Appl. Phys.* **101**, 064509 (2007).
- ²¹E. Kapetanakis, P. Normand, D. Tsoukalas, K. Beltsios, J. Stoemenos, S. Zhang, and J. van den Berg, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3450 (2000).
- ²²B. Garrido, S. Cheylan, O. González-Varona, A. Pérez-Rodríguez, and J. R. Morante, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4818 (2003).
- ²³S. Lombardo, B. De Salvo, C. Gerardi, and T. Baron, *Microelectron. Eng.* **72**, 388 (2004).
- ²⁴Y. C. King, T. J. King, and C. Hu, *IEEE Trans. Electron Devices* **48**, 696 (2001).
- ²⁵C. L. Heng and T. G. Finstad, *Physica E (Amsterdam)* **26**, 386 (2005).
- ²⁶M. Kanoun, C. Buseret, A. Poncet, A. Souifi, T. Baron, and E. Gautier, *Solid-State Electron.* **50**, 1310 (2006).
- ²⁷A. Karmous, I. Berbezier, and A. Ronda, *Phys. Rev. B* **73**, 075323 (2006).
- ²⁸I. Berbezier, A. Karmous, A. Ronda, A. Sgarlata, A. Balzarotti, P. Castrucci, M. Scarselli, and M. De Crescenzi, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 063122 (2006).
- ²⁹P. D. Szkutnik, A. Karmous, F. Bassani, A. Ronda, I. Berbezier, K. Gacem, A. El Hdiy, and M. Troyon, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **41**, 103 (2008).
- ³⁰M. Hack and M. Shur, *J. Appl. Phys.* **58**, 997 (1985).
- ³¹R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London* **119**, 173 (1928).
- ³²A. El Hdiy, R. Khilil, Dj. Ziane, I. V. Grekhov, A. F. Shulekin, and M. I. Vexler, *Solid-State Electron.* **47**, 617 (2003).
- ³³K. Gacem, A. El Hdiy, M. Troyon, I. Berbezier, P. D. Szkutnik, A. Karmous, and A. Ronda, *J. Appl. Phys.* **102**, 093704 (2007).
- ³⁴C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed. (Dunod Université, Paris, 1983), p. 230.
- ³⁵Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, and Y. Masumoto, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3168 (1991).
- ³⁶Y. Batra, D. Kabiraj, and D. Kanjilal, *Solid State Commun.* **143**, 213 (2007).
- ³⁷K. J. Yang and C. Hu, *IEEE Trans. Electron Devices* **46**, 1500 (1999).
- ³⁸A. El Hdiy, G. Salace, Ch. Petit, M. Jourdain, and D. Vuillaume, *J. Appl. Phys.* **74**, 1124 (1993).
- ³⁹C. L. Heng, W. W. Tjiu, and T. G. Finstad, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **78**, 1181 (2004).

ANNEXE C

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

1. Articles

- **K.GACEM** *et al*, **J. Appl. Phys.** 102, 93704 (2007) *Memory and Coulomb blockade effects in Germanium nanocrystals embedded in amorphous, silicon on silicon dioxide.*
- A. El Hdiy, **K. Gacem**, M. Troyon , A. Ronda , F. Bassani And I. Berbezier, *Germanium nanocrystal density and size effects on carrier storage and emission*, **J. Appl. Phys.** 104, 063716 (2008)
- P.D. Szkutnik P. D. Szkutnik, A. Karmous, F. Bassani, A. Ronda, I. Berbezier, **K. Gacem**, A. El Hdiy and M. Troyon, *Ge nanocrystals formation on SiO₂ by dewetting: application to memory*, **Eur. Phys. J. Appl. Phys.** 41, 103-106 (2008).

2. Communications

Présentations orales:

- **K. Gacem**, A. El Hdiy And M. Troyon, I. Berbezier, P.D. Szkutnik, F. Bassani, And A. Ronda., *Characterization of Ge nanocrystals grown on SiO₂ by scanning near field EBIC combined with conductive AFM: charge trapping and diffusion length investigation*, EMRS 2008-Symposium K
- I. Berbezier, A. Ronda, F. Bassani, **K. Gacem**, A. El Hdiy, M. Troyon, P. Castrucci, M. Scarselli, M. De Crescenzi, N. Rowell, *Si and Ge nanocrystal embedded in silicon dioxide: formation and electrical properties*, EMRS 2008-Symposium I
- **K. Gacem**, A. El Hdiy And M. Troyon P.D. Szkutnik, F. Bassani, I. Berbezier And A. Ronda , *Characterization of Germanium nanocrystals self assembled on SiO₂ by C-AFM, near field EBIC and C-V techniques*, ESPS-NIS 2008.
- **K. Gacem**, M. Troyon, A. El Hdiy, A. Karmous, *Charge Storage And Coulomb Blockade In Germanium Nanocrystals*, IMMEA 2007.
- P. D. Szkutnik, A. Karmous, A. Ronda, I. Berbezier, A. Sgarlata, A. Balzarotti, N. Nunzio, **K. Gacem**, A. El Hdiy et M. Troyon, *Formation de Nanocristaux de Ge sur SiO₂ par démouillage : application à des mémoires non volatiles*, Sfu 2007
- Berbezier I., Kshirsagar R., Aouassa M., Favre L., Ronda A., El Hdyi A., **Gacem K.**, Troyon M, Scarselli M., Castrucci P., De Crescenzi M., *Fib nanopatterning for sige nanostructures self-assembly on si substrate*, Nanolitho2008
- M. Troyon, K. Smaali, **K. Gacem** and A. El Hdiy, *High resolution scanning near-field EBIC microscopy*, BIAMS 2008
- I. Berbezier, G. Amiard, L. Favre, F. Bassani, A. Ronda, **K. Gacem**, A. El Hdyi , M. Troyon, Univ Reims, France M. Scarselli, P. Castrucci, M. De Crescenzi, *Self-Assembly of Ge Nanocrystals on Prepatterned Substrates and Application to Ncs Memory*, MRS 2008: Symposium MM

Posters:

- A. El Hdiy, **K. Gacem**, M. Troyon, A. Ronda, F. Bassani, I. Berbezier, *Germanium nanocrystal characterization by NF-EBIC technique*, Juillet 2008
- S.E. Tyaginov, M.I. Vexler, A. El Hdiy, **K. Gacem**, V. Zaporojtchenko, *Electrical methods for estimating the correlation length of insulator thickness fluctuations in MIS tunnel structures*, Juin 2008

Contribution à l'étude du transport et du stockage de charges dans des structures contenant des nanocristaux de germanium

Le travail rapporté dans ce mémoire concerne la caractérisation électrique de nanocristaux de germanium (nc-Ge) élaborés par démoillage sur une couche de dioxyde de silicium thermique déposée sur un substrat de silicium. L'étude est réalisée sous deux formes :

En premier lieu, des mesures courant – tension ($I-V$) et capacité (haute fréquence ; 1 MHz) – tension ($C-V$) ont été effectuées pour caractériser des nanocristaux recouverts par du silicium amorphe. Les résultats ont montré l'apparition de l'effet de blocage de Coulomb dans des nanocristaux ayant le plus petit (~ 3.5 nm) diamètre moyen. Les mesures $I-V$ et $C-V$ ont révélé que le phénomène de piégeage apparaissait dans les nanocristaux et qu'il est conditionné par leur taille et leur densité moyennes, dont les effets ont été séparés grâce aux mesures en température. En conséquence, une énergie d'activation thermique liée à la réémission des porteurs a été calculée et montrée être dépendante de la taille moyenne (ou du gap) du nanocristal.

En deuxième lieu, des caractérisations par microscopie à force atomique en mode conducteur ont été effectuées sur des échantillons contenant des nanocristaux non recouverts. Là aussi, le transport et le piégeage ont été abordés en mettant en évidence l'effet de la taille et la densité moyennes des nc-Ge. Des mesures EBIC (courant induit par bombardement électronique) en champ proche (NF-) ont aussi été effectuées pour cartographier l'activité électrique en surface d'échantillons contenant des nc-Ge (non recouverts). Elles ont été suivies par des mesures de la longueur effective de diffusion des porteurs minoritaires en excès. Ces résultats ont montré que cette longueur caractéristique est réduite par la présence de nc-Ge et par l'augmentation de leur densité.

Mots-clés: Transport, Stockage de charges, Piégeage, Blocage de coulomb, C-AFM, EBIC en champ proche, structure MOS, Mémoires, Nanocristaux, Germanium, Longueur de diffusion, Démoillage,

Contribution to the study of electron transport and charge storage in structures containing germanium nanocrystals

The work reported in this thesis is devoted to electrical characterization of germanium nanocrystals (Ge-ncs) elaborated by dewetting on a silicon dioxide layer which is thermally grown on a silicon substrate. The study is divided in two parts:

First, current - voltage ($I-V$) and capacitance (high frequency; 1 MHz) - voltage ($C-V$) measurements were performed to characterize nanocrystals capped with amorphous silicon. Hence, Coulomb blockade effect at room temperature has been evidenced for nanocrystals with the smallest (~ 3.5 nm) mean diameter. Both $I-V$ and $C-V$ measurements revealed the charge trapping phenomenon in the nanocrystals. The latter is affected by Ge-ncs average size and density and the effects of these two parameters have been separated thanks to measurements at different temperatures. Accordingly, a thermal activation energy of the charge detrapping was calculated and shown to be dependent on the average size (or gap) of nanocrystal.

Secondly, characterization with conductive atomic force microscopy was performed on samples containing uncapped nanocrystals. The effects of Ge-ncs size and density on charge trapping and transport have been studied. NF-EBIC (Near Field - Electron Beam Induced Current) measurements showed the electrical activity of sample surface with uncapped Ge-ncs. Finally, minority carrier diffusion lengths measurements have been made. The results showed that this key parameter is reduced by the presence of Ge-ncs and the enhancement of their density.

Keywords: Electron transport, Charge storage, Charge trapping, Coulomb blockade, C-AFM, NF-EBIC, MOS structure, Memories, Nanocrystals, Germanium, Diffusion length, Dewetting.