



**HAL**  
open science

# La caractérisation électrique au service de la science des matériaux.

Fabien Volpi

► **To cite this version:**

Fabien Volpi. La caractérisation électrique au service de la science des matériaux. : La physico-chimie des matériaux au service de la performance électrique.. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2017. tel-02307498

**HAL Id: tel-02307498**

**<https://theses.hal.science/tel-02307498>**

Submitted on 7 Oct 2019

**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.

Mémoire présenté le but de l'obtention d'une

## **HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

Spécialité :

**Génie des Procédés - Science des Matériaux**

Présentée par :

**Fabien VOLPI**

Préparée au sein du :

**Laboratoire SIMaP dans l'École Doctorale IMEP2 (Grenoble)**

Titre :

**La caractérisation électrique au service de la science des matériaux.**

**La physico-chimie des matériaux au service de la performance électrique.**

Soutenance publique le **07 décembre 2017**

Devant le jury composé de :

**Dr. Fabien AMIOT**

CNRS, FEMTO-ST - Rapporteur

**Prof. Georges BREMOND**

INSA-Lyon, INL - Rapporteur

**Prof. Roland FORTUNIER**

ISAE-ENSMA

**Prof. Jean-Pierre RASKIN**

Université Catholique de Louvain, ELEN

**Prof. Alain SYLVESTRE**

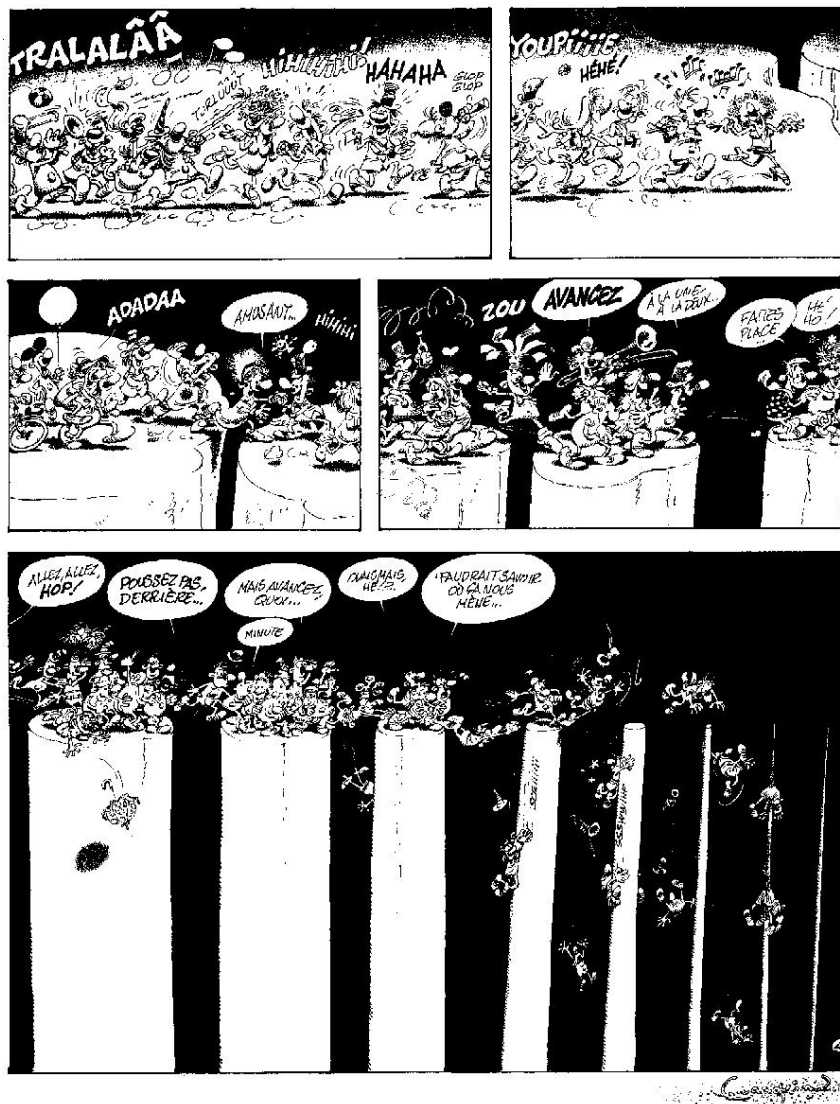
Université Grenoble Alpes, G2ELab - Rapporteur





« Sachez, Monsieur, que tant va la cruche à l'eau, qu'enfin elle se brise; et comme dit fort bien cet auteur que je ne connais pas, l'homme est en ce monde ainsi que l'oiseau sur la branche, la branche est attachée à l'arbre, qui s'attache à l'arbre suit de bons préceptes, les bons préceptes valent mieux que les belles paroles, les belles paroles se trouvent à la cour. À la cour sont les courtisans, les courtisans suivent la mode, la mode vient de la fantaisie, la fantaisie est une faculté de l'âme, l'âme est ce qui nous donne la vie, la vie finit par la mort, la mort nous fait penser au Ciel, le ciel est au-dessus de la terre, la terre n'est point la mer, la mer est sujette aux orages, les orages tourmentent les vaisseaux, les vaisseaux ont besoin d'un bon pilote, un bon pilote a de la prudence, la prudence n'est point dans les jeunes gens, les jeunes gens doivent obéissance aux vieux, les vieux aiment les richesses, les richesses font les riches, les riches ne sont pas pauvres, les pauvres ont de la nécessité, nécessité n'a point de loi, qui n'a point de loi vit en bête brute, et par conséquent vous serez damné à tous les diables. »

« Dom Juan ou le Festin de pierre » (V, 2), Molière.



Album « Idées noires », Franquin (Ed. Audie - Les albums Fluide Glacial)

# Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 - Curriculum Vitae et Publications.....</b>   | <b>8</b>  |
| 1 - Etat civil et coordonnées.....   | 8         |
| 2 - Formation et parcours professionnel.....   | 8         |
| 3 - Activités pédagogiques à Phelma.....   | 8         |
| 3.1 - Matières enseignées .....  | 8         |
| 3.2 - Responsabilités pédagogiques .....   | 9         |
| 4 - Activités de recherche au SIMaP.....   | 9         |
| 4.1 - Encadrement de doctorants.....   | 9         |
| 4.2 - Responsabilités collectives au SIMaP.....  | 10        |
| 5 - Publications .....   | 10        |
| 5.1 - Publications en cours de soumission ou de rédaction .....  | 10        |
| 5.2 - Enseignement.....  | 10        |
| 5.3 - Diélectriques à basse permittivité et interconnexions cuivre .....   | 10        |
| 5.4 - Diélectriques à haute permittivité pour la microélectronique .....   | 12        |
| 5.5 - Autres matériaux en films minces.....  | 12        |
| 5.6 - Matériaux conducteurs massifs .....  | 13        |
| 5.7 - Développements instrumentaux.....  | 13        |
| <b>2 - Recherche et Enseignement : Motivations.....</b>  | <b>14</b> |
| 1 - Motivations .....  | 14        |
| 2 - Structure du manuscrit.....  | 14        |
| 3 - Activités pédagogiques.....  | 15        |
| 4 - Cartographie de mes activités de recherche.....  | 15        |
| <b>3 - Propriétés Electroniques des Matériaux .....</b>  | <b>18</b> |
| 1 - Les grandeurs de l'ingénieur .....   | 18        |
| 1.1 - Transport des charges libres .....   | 18        |
| 1.2 - Polarisation induite par les charges liées.....  | 18        |
| 2 - Les électrons dans la matière.....   | 19        |
| 2.1 - Modèle de Sommerfeld – l'électron est totalement libre .....   | 19        |
| 2.2 - Ondes de Bloch - l'électron interagit avec le cristal.....   | 19        |
| 2.3 - Métal ou Isolant ?.....  | 20        |
| 3 - Les électrons dans un matériau .....   | 21        |
| 3.1 - Transport électronique dans un matériau conducteur.....  | 21        |
| 3.2 - Mécanismes de transport dans un matériau diélectrique.....   | 22        |
| 4 - Références.....  | 23        |
| <b>4 - Activités Pédagogiques .....</b>  | <b>25</b> |
| 1 - Contexte et responsabilités pédagogiques .....   | 25        |
| 1.1 - Ecole d'ingénieurs Phelma .....  | 25        |
| 1.2 - Mes responsabilités pédagogiques.....  | 25        |
| 2 - Montage de Travaux Pratiques spécifiques .....   | 26        |
| 2.1 - Caractérisations électriques et optiques de semiconducteurs III-V.....   | 26        |
| 2.2 - L'électromigration : un outil pédagogique pour enseigner les évolutions microstructurales de films minces..... | 27        |
| 3 - La pédagogie par projets.....  | 29        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.1 - Description .....  | 29        |
| 3.2 - Exemples de projets .....  | 30        |
| 4 - Autres actions de formation.....   | 32        |
| 4.1 - Le CIME-Nanotech.....  | 32        |
| 4.2 - Formation continue.....  | 32        |
| 4.3 - Volet « Formation » du labex CEMAM .....   | 32        |
| 5 - Conclusion .....   | 33        |
| 6 - Références.....  | 33        |
| <b>5 - Intégration de Matériaux Diélectriques pour la Microélectronique .....</b>                                  | <b>34</b> |
| 1 - Introduction.....  | 34        |
| 1.1 - Historique de l'intégration en microélectronique .....   | 34        |
| 1.2 - L'intégration de nouveaux matériaux .....  | 36        |
| 1.3 - Les niveaux technologiques « Front-End » et « Back-End ».....  | 36        |
| 1.4 - Performance et fiabilité des structures d'interconnexions .....  | 38        |
| 1.5 - Objectif de l'étude : Maitrise de l'intégration du SiOCH nanoporeux .....                                    | 40        |
| 2 - Intégration du SiOCH nanoporeux : de la performance à la fiabilité .....                                       | 41        |
| 2.1 - Effet de la porosité du SiOCH sur les mécanismes de fuite .....  | 41        |
| 2.2 - Dépôt d'un film de SiO <sub>2</sub> dense pour fermer la porosité dans les tranchées.....                    | 44        |
| 2.3 - Dépôt de la barrière TaN sur du SiOCH nanoporeux fonctionnalisé.....   | 46        |
| 2.4 - Fiabilité des structures avec SiOCH nanoporeux .....   | 48        |
| 2.5 - Résumé de nos contributions sur le sujet .....   | 49        |
| 3 - Conclusions et perspectives .....  | 50        |
| 4 - Références.....  | 51        |
| <b>6 - Matériaux conducteurs – Du monolithe aux matériaux architecturés.....</b>                                   | <b>53</b> |
| 1 - Introduction.....  | 53        |
| 1.1 - Du matériau monolithique au matériau architecturé.....   | 53        |
| 1.2 - Apport des caractérisations électriques et organisation du chapitre.....                                     | 54        |
| 2 - Le cuivre : du monolithe à l'architecturation.....   | 55        |
| 2.1 - Mise en forme de fils de cuivre pour des bobines de démarreur.....   | 55        |
| 2.2 - Composites architecturés de Cu-Nb pour aimants pulsés .....  | 58        |
| 3 - Matériaux multiphasés, composites ou architecturés.....  | 60        |
| 3.1 - Etude de cas : Matériaux composites de Mg-Al.....  | 60        |
| 3.2 - Suivi électrique <i>in-situ</i> de la compression mécanique de mousses d'acier .....                         | 62        |
| 3.3 - Fonctionnalisation d'une mousse métallique 3D par un film mince pour applications photovoltaïques .....      | 64        |
| 4 - Conclusions et perspectives .....  | 67        |
| 5 - Références.....  | 68        |
| <b>7 - Développements Instrumentaux .....</b>  | <b>70</b> |
| 1 - La plateforme de caractérisations électriques du SIMaP.....  | 70        |
| 1.1 - Le contexte et les moyens.....   | 70        |
| 1.2 - La chaîne de mesures en caractérisations électriques.....  | 70        |
| 2 - Développements instrumentaux spécifiques.....  | 75        |
| 2.1 - Couplage de mesures capacitives à une machine de caractérisation mécanique de type « flexion 4-points »..... | 75        |
| 2.2 - Microscopie à Force Atomique et à Résonance de Contact (ou CR-AFM) .....                                     | 79        |
| 2.3 - Nanoindentation <i>in-situ</i> MEB et fonctionnalisée pour mesures électriques.....                          | 84        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3 - Conclusions et perspectives .....  | 92        |
| 4 - Références.....  | 92        |
| <b>8 - Perspectives.....</b>   | <b>95</b> |
| 1 - Les études « Matériaux » .....   | 95        |
| 1.1 - Analyse de la cartographie des caractérisations électriques au SIMaP ..... | 95        |
| 1.2 - Matériaux diélectriques à basse permittivité .....                         | 96        |
| 1.3 - Electromécanique du contact local .....                                    | 96        |
| 2 - Développements instrumentaux.....  | 99        |
| 2.1 - Flexion 4-points et mesures capacitives : Fatigue et Films minces.....     | 99        |
| 2.2 - Nanoindentation fonctionnalisée .....                                      | 99        |
| 3 - Conclusions.....   | 100       |
| 4 - Références.....  | 100       |

# 1 - Curriculum Vitae et Publications

**Fabien VOLPI Maitre de Conférences**  
**Phelma-Grenoble INP / SIMaP**

## 1 - Etat civil et coordonnées

Né le 28/06/1975 à Lyon 8<sup>ème</sup>

Coordonnées : SIMaP / Phelma-Campus  
1130, rue de la piscine  
38402 Saint Martin D'Hères  
e-mail : fabien.volpi@simap.grenoble-inp.fr

## 2 - Formation et parcours professionnel

1996-1999 Ecole Nationale Supérieure de Physique de Marseille.

Formation généraliste en physique : Optique, Semiconducteurs, Electronique.

1999 DEA de Sciences des Matériaux (Université d'Aix-Marseille II). Mention A-Bien.

1999-2002 Doctorat en Sciences des Matériaux (Université d'Aix-Marseille II).

Sujet : Etude des propriétés électriques de nanostructures contraintes de silicium-germanium déposées par MBE.

Collaboration entre le CRMC2 (Marseille) et l'Université UMIST (Manchester, UK)

- Croissance d'hétérostructures SiGe par MBE-Source Solide
- Caractérisations structurales (MET, AFM, RHEED,...)
- Processing salle blanche et caractérisations électriques

Prix de thèse de l'Université d'Aix-Marseille II.

2002-2003 Analyste au service « Analyse de défaillances » de ALTIS-Semiconductor (site de production de puces microélectroniques) à Corbeil-Essonnes (91).

Analyse physique par MET, MEB et FIB de circuits intégrés échouant aux tests électriques.

## 3 - Activités pédagogiques à Phelma

### 3.1 - Matières enseignées

- Sciences des matériaux : Physique des solides, Sciences des matériaux pour les films minces, TP Sciences des matériaux, Sélection de matériaux et procédés
- Semiconducteurs et microélectronique : Physique des composants à semiconducteurs, Filière d'élaboration en microélectronique, Analyse de défaillances, TP en salle blanche (composants MOS et cellule solaire)



- Encadrement de nombreux projets longs (souvent en collaboration avec des partenaires industriels) : Projets « Sélection de matériaux » / Projets « Laboratoire » / Projets de simulation numérique / Projets d'ingénierie inversée / Projets de groupe 1A,...

### **3.2 - Responsabilités pédagogiques**

2003-2013 Co-responsable de la filière « Sciences des Matériaux » (ou de la sous-filière « Matériaux fonctionnels », selon les années). Depuis mon recrutement (à l'ENSEEG en 2003), et au travers de la réorganisation des écoles de Grenoble INP (création de Phelma en 2008), j'ai toujours été responsable jusqu'en 2013 d'un cursus de formation « ingénieur » axé sur les matériaux.

2008-Auj. Responsable de l'année M2 à Grenoble du Master International FAME (Functionalized Advanced Materials and Engineering).

2011-2016 Responsable « Formation » du LabEx CEMAM (Centre d'Excellence pour les Matériaux Architecturés Multifonctionnels).

## **4 - Activités de recherche au SIMaP**

- Caractérisation électrique de matériaux (diélectriques ou métalliques), à différentes échelles.
- Développement instrumental visant au couplage de caractérisations électriques et mécaniques.
- Etudes de matériaux diélectriques pour la microélectronique au travers de nombreuses collaborations avec STMicroelectronics. Optimisation des procédés d'élaboration en vue d'améliorer les performances ou la fiabilité de composants microélectroniques.

### **4.1 - Encadrement de doctorants**

**Encadrement et co-encadrement de 10 doctorants** : Directeur (sur dérogation) et co-directeur de thèse de 2 doctorants 100% SIMAP. Co-directeur de 8 doctorants en collaboration avec STMicroelectronics ou le CEA-Grenoble.

#### a - Instrumentation (en collaboration avec M. Verdier)

- F. Mège - 2011 : AFM à contact résonnant : Développement et Modélisation. (Dir. F. Volpi)
- S. Comby - 2017 : Développement instrumental pour le couplage de caractérisations électriques et mécaniques. En cours de rédaction. (Dir. M. Verdier)

#### b - Matériaux diélectriques à basse permittivité et interconnexions cuivre

- M. Aimadeddine - 2008 : Intégration et caractérisation de diélectriques poreux à très basse permittivité pour les interconnexions des circuits CMOS sub-45nm. (Dir. Y.Bréchet)
- D. Fossati - 2008 : Caractérisation par la méthode Corona de diélectriques à faible et très faible permittivité. (Dir. Y.Bréchet)
- M. Vilmay - 2010 : Fiabilité des diélectriques inter-métal à faible permittivité pour les technologies avancées de la microélectronique. (Dir. J.M.Chaix)
- E. Chery - Février 2014 : Fiabilité des diélectriques low-k SiOCH poreux dans les interconnexions CMS avancées. (Dir. J.M.Chaix)

#### c - Matériaux diélectriques à haute permittivité

- L. Pinzelli - 2006 : Etude et modélisation de la topographie des couches minces de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposées par MOCVD dans des structures tridimensionnelles : applications aux capacités tranchées. (Dir. Y.Bréchet)

- G. Raymond - 2009 : Etude mécanique des films de nitrure de silicium fortement contraints utilisés pour augmenter les performances des transistors CMOS. (Dir. M. Braccini)
- D. Monnier - 2010 : Etude des dépôts par plasma ALD de diélectriques à forte permittivité diélectrique (dits « High-K ») pour les capacités MIM. (Dir. E. Blanquet)

d - Métallisation de matériaux semiconducteurs

- D. Bertrand - 2017 : Optimisation de la métallisation de structures AlGaIn/GaN pour de l'électronique de puissance. (Dir. E. Blanquet)

## **4.2 - Responsabilités collectives au SIMaP**

2004-2009 Co-responsable de l'Activité Thématique Transverse « Matériaux pour les Micro- et Nano-technologies ».

2006-2012 Adjoint au responsable de l'équipe de recherche Thermodynamique et Optimisation des Procédés. Responsable d'équipe : E. Blanquet.

2010-2011 Participation au montage du LabEx CEMAM.

## **5 - Publications**

24 articles avec comité de lecture (ACL) + 17 proceedings de conférences.

### **5.1 - Publications en cours de soumission ou de rédaction**

- F. Volpi, L. Cadix, G. Berthome, T. Encinas, S. Coindeau, N. Jourdan, E. Blanquet, "Impact of substrate chemistry on the ALD-deposition of tantalum nitride thin films : microstructure, chemistry and electrical behaviour". Soumis à Applied Surface Science.
- F. Volpi, M. Braccini, A. Devos, G. Raymond, A. Pasturel, P. Morin, "Merging hydrogen mechanical behaviours in tensile and compressive silicon nitride films". Rédigé. Journal visé : Journal of Applied Physics.
- S. Comby, F. Volpi, G. Parry, M. Verdier, "Electrical monitoring of contact area during gold nanoindentation". En cours.

### **5.2 - Enseignement**

- C. Ternon, D. Constantin, A. Kaminski, L. Claudon, F. Volpi, Q. Rafhay, A. Bsiesy, "Mise en place d'un TP de simulation, élaboration et caractérisation d'une cellule photovoltaïque de première génération", 11èmes Journées Pédagogiques du CNFM, pp 137-142, O. Bonnaud, H. Lhermite Eds, Université Rennes1, ISBN 2-9522395-3-3 (2010)
- A. Kaminski-Cachopo, C. Ternon, F. Volpi, D. Constantin, L. Vincent, Q. Rafhay, A. Bsiesy, "Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques", 12èmes Journées Pédagogiques du CNFM, pp 59-64, T. Mohammed-Brahim, H. Lhermite Eds, Univ. Rennes1, ISBN 2-9522395-4-1 (2012)

### **5.3 - Diélectriques à basse permittivité et interconnexions cuivre**

- E. Chery, X. Federspiel, D. Roy, F. Volpi, J.-M. Chaix, "Identification of the (root E+1/E)-dependence of porous low-k time dependent dielectric breakdown using over one year long package level tests", Micro.Eng., 109, 90-93, (2013)
- E. Chery, X. Federspiel, G. Beylier, F. Volpi, J.-M. Chaix, "A Method for Low-K Dielectric Breakdown Physical Localization", Proc. 2012 IEEE Int. Int. Reliab. Workshop Report, 119-121 (2012)

- E. Chery, X. Federspiel, G. Beylier, F. Volpi, J.-M. Chaix, "Back-End Dielectrics Reliability under Unipolar and Bipolar AC-Stress", Proc. 2012 IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. (IRPS), 15-19 (2012)
- V.Brize, T.Prieur, P.Violet, L.Artaud, G.Berthome, E.Blanquet, R.Boichot, S.Coindeau, B.Doisneau, A.Farcy, A.Mantoux, I.Nuta, M.Pons, F.Volpi, "Developments of TaN ALD Process for 3D Conformal Coatings", Chem. Vap. Dep., 17 (10-12), 284-295 (2011)
- M.Vilmay, D.Roy, C.Monget, F.Volpi et al, "Copper-Line Topology Impact on the Reliability of SiOCH Low-k for the 45-nm Technology Node and Beyond", IEEE Trans. Dev. Mat. Reliab., 9 (2), 120-127 (2009)
- M.Vilmay, D.Roy, C.Monget, F.Volpi, J.-M.Chaix, "Copper line topology impact on the SiOCH low-k reliability in sub 45nm technology node. From the Time-Dependent Dielectric Breakdown to the product lifetime", Proc. 2009 IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. (IRPS), Vol. 1-2, 606-612 (2009)
- M.Vilmay, D.Roy, C.Besset, D.Galpin, C.Monget, P.Vannier, Y.Le Fric, G.Imbert, M.Mellier, S.Petitdidier, O.Robin, J.Guillan, S.Chhun, L.Arnaud, F.Volpi, J-M.Chaix, "Key Process steps for high reliable SiOCH low-k dielectrics for the sub 45nm technology nodes", Proc. 2009 IEEE Int. Interco. Tech. Conf., 122-124 (2009)
- M. Cheynet, S. Pokrant, F. Volpi, M. Aimadeddine, V. Arnal, "HAAF and EELS study of ULK dielectrics: Impact of CMP on microstructure and electronic properties", Imaging & Microscopy, 11 (1), 44-47 (2009)
- F. Volpi, L.Cadix, G. Berthome, E.Blanquet, N.Jourdan, J.Torres, "XPS studies of the ALD-growth of TaN diffusion barriers: Impact of the dielectric surface chemistry on the growth mechanism", Micro. Eng., 85 (10), 2068-2070 (2008)
- M. Vilmay, D. Roy, F. Volpi, J.M. Chaix, "Characterization of low-k SiOCH dielectric for 45 nm technology and link between the dominant leakage path and the breakdown localization", Micro.Eng., 85 (10), 2075-2078 (2008)
- D. Fossati, C. Beitia, L. Plantier, G. Imbert, S. Passefort, M. Desbois, F. Volpi, J.-C. Royer, "In-line characterization of dielectric constant and leakage currents of low-k films with corona charge method", J. of Mat. Science – Mat. in Electronics, 19 (2), 115-118 (2008)
- M.Vilmay, D.Roy, C.Monget, F.Volpi, J.-M.Chaix, "Copper line topology impact on the reliability of low-k SiOCH for the 45nm technology node and beyond", Proc. 2008 IEEE Int. Integr. Reliab. Workshop Final Report, 16-20 (2008)
- Aimadeddine, Mohamed; Arnal, Vincent; Volpi, Fabien; et al., "Impact of pore density on conduction mechanisms in SiOCH based interconnects", Proc. 2007 Adv. Metal. Conf., 23, 427-432 (2008)
- D.Fossati, C.Beitia, L.Yu, L.Plantier, G.Imbert, F.Volpi, J-C.Royer, "Comparison of several metrology techniques for in-line process monitoring of porous SiOCH", Proc. Frontiers of Charac. and Metrology for Nanoelectr., 931, 362-366 (2007)
- M. Aimadeddine, V. Jousseau, V. Arnal, L. Favennec, A. Farcy, A. Zenasni, M. Assous, M. Vilmay, S. Jullian, P. Maury, V. Delaye, N. Jourdan, T. Vanypre, P. Brun, G. Imbert, Y. LeFric, M. Mellier, H. Chaabouni, L.L. Chapelon, K. Hamioud, F. Volpi, D. Louis, G. Passemard, J. Torres, "Robust integration of an ULK SiOCH dielectric (k=2.3) for high performance 32nm node BEOL", Proc. 2007 Int. Interco. Techno. Conf., 175-177 (2007)
- M. Aimadeddine, V. Arnal, D. Roy, A. Farcy, T. David, T. Chevolleau, N. Possémé, J. Vitiello, L.L. Chapelon, C. Guedj, Y. Brechet, F. Volpi, J. Torres, "Effect of CH<sub>4</sub> plasma on porous dielectric modification & pore sealing for advanced interconnect technology nodes", Proc. 2006 Int. Interco. Techno. Conf., 81-83 (2006)

- M. Aimadeddine, V. Arnal, A. Farcy, C. Guedj, T. Chevolleau, N. Possémé, T. David, M. Assous, O. Louveau, F. Volpi, J. Torres, "Impact of patterning and ashing on electrical properties and reliability of interconnects in a porous SiOCH ultra low-k dielectric material", *Micro. Eng.*, 82 (3-4), 341-347 (2005)

#### **5.4 - Diélectriques à haute permittivité pour la microélectronique**

- F. Volpi, M. Braccini, A. Devos, G. Raymond, A. Pasturel, P. Morin, "Dual mechanical behaviour of hydrogen in stressed silicon nitride thin films", *J. Appl. Phys.*, 116 (4) 043506 (2014).
- M. Braccini, F. Volpi, A. Devos, G. Raymond, D. Benoit, P. Morin, "Elastic properties of tensile nitrogen-plasma-treated multilayer silicon nitride films", *Thin Solid Films*, 551 (31), 120-126 (2014)
- P. Morin, G. Raymond, D. Benoit, D. Guiheux, R. Pantel, F. Volpi, M. Braccini, "Study of stress in tensile nitrogen-plasma-treated multilayer silicon nitride films", *J. Vac. Sc. Tech. A*, 29 (4), 041513 (2011)
- E. Blanquet, D. Monnier, I. Nuta, F. Volpi, B. Doisneau, S. Coindeau, J. Roy, B. Detlefs, Y. Mi, J. Zegenhagen, C. Martinet, C. Wyon, and M. Gros-Jean, "Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of ZrO<sub>2</sub>: A Thermodynamic Approach", *Silicon nitride, silicon dioxide and emerging dielectrics 11*, Book Series: ECS Transactions, 35 (4) 497-513 (2011)
- D. Monnier, I. Nuta, C. Chatillon, M. Gros-Jean, F. Volpi, E. Blanquet, "Gaseous Phase Study of the Zr-Organometallic ALD Precursor TEMA<sub>2</sub> by Mass Spectrometry", *J. Electrochem. Soc.*, 156 (1), H71-H75 (2009)
- G. Raymond, P. Morin, A. Devos, D. A. Hess, M. Braccini, F. Volpi, "Characterization of silicon nitride thin films used as stressor liners on CMOS FETs", *Proc. 2008 Int. Conf. Ultimate Integr. On Silicon*, 199-202 (2008)
- L. Pinzelli, M. Gros-Jean, Y. Bréchet, F. Volpi, A. Bajolet, J.-C. Giraudin, "High-K dielectric deposition in 3D architectures: The case of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deposited with metal-organic precursor TBTDET", *Micro. Reliab.*, 47 (4-5), 700-703 (2007)

#### **5.5 - Autres matériaux en films minces**

- L. Tian, A. Soum-Glaude, F. Volpi, L. Salvo, G. Berthome, S. Coindeau, A. Mantoux, Boichot R, Lay S, Brizé V, Blanquet E, Giusti G, Bellet D., "Undoped TiO<sub>2</sub> and nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by atomic layer deposition on planar and architected surfaces for photovoltaic applications", *J. of Vacuum Science & Technology A*, 33 (1) 01A141 (2015)
- D. Bertrand, M. Fayolle, A. Torres, E. Blanquet, F. Volpi, "Study of Ti-rich and Al-rich Contact Metallization for AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMT Power Devices", *ECS Transactions*, 64 (7), 263-72 (2014)
- L. Tian, Giusti G, Soum-Glaude A, Dan CY, Cagnon L, Volpi F, Mantoux A, Daniele S, Blanquet E, Bellet D., "Characterization of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films for photovoltaic applications", *Proc. 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2013, 2479-82 (2013)
- Volpi, F; Peaker, AR; Berbezier, I; et al., "Electrically active defects induced by sputtering deposition on silicon: The role of hydrogen", *J. Appl. Phys.*, 95 (9), 4752-4760, (2004)
- A. Ronda, I. Berbezier, A. Pascale, A. Portavoce, F. Volpi, "Experimental insights into Si and SiGe growth instabilities: Influence of kinetic growth parameters and substrate orientation", *Mat. Sc. Eng. B*, 101 (1-3), 95-101 (2003)
- Volpi, F; Peaker, AR; Hawkins, ID; et al., "Hole trapping in self-assembled SiGe quantum nanostructures", *Mat. Sc. Eng. B*, 101 (1-3), 338-344 (2003)
- Berbezier, I; Ronda, A; Volpi, F; et al., "Morphological evolution of SiGe layers", *Surf. Sc.*, 531 (3), 231-243 (2003)

- Volpi, F; Peaker, AR; Berbezier, I; et al., "Hydrogen contamination and defect generation in p-type silicon and silicon-germanium Schottky barrier test structures", Anal. Techn. For Semicond. Mat. Dev, Book Series: Electrochem. Soc Series 2003 (3), 88-95 (2003)
- Berbezier, I; Portavoce, A; Volpi, F; et al., "Self-assembling SiGe dots: Nucleation and growth", Phys., Chem. And Appl. Of Nanostructures, 2001, 58-68 (2001)
- Volpi, F; Portavoce, A; Ronda, A; et al., "Nucleation and evolution of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> islands on Si(001)", Thin Solid Films, 380 (1-2), 46-50 (2000)
- Portavoce, A; Volpi, F; Ronda, A; et al., "Sb segregation in Si and SiGe: effect on the growth of self-organised Ge dots", Thin Solid Films, 380 (1-2), 164-168 (2000)

### **5.6 - Matériaux conducteurs massifs**

- T. Gu, J.-R. Medy, F. Volpi, O. Castelnuovo, S. Forest, E. Hervé-Luanco, F. Lecouturier, H. Proudhon, P.-O. Renault, L. Thilly, « Multiscale modeling of the anisotropic electrical conductivity of architected and nanostructured Cu-Nb composite wires and experimental comparison », Acta Materialia, 141, 131-141 (2017)
- P. Donnadieu, S. Benrhaiem, C. Tassin, F. Volpi, J.-J. Blandin, « Preparation, microstructure and properties of magnesium- $\gamma$ Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> complex metallic alloy in situ composites », J. of Alloys and Compounds, 702, 626-635 (2017)
- J.P Masse, F. Volpi, L. Salvo, Y. Bréchet, O. Bouaziz, F. Pinard, « Influence of density on the electrical behaviour of a steel metallic wool », Proc. 18<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique (2007)
- A. Lenain, XX, "Amorphous Metallic Alloys", Références ?

### **5.7 - Développements instrumentaux**

- F. Volpi, H. Lu, Y. Li, A.A. Nawaz, S. Fournier, F. Mège, M. Braccini, "A capacitance-based solution to monitor absolute crack length in four-point bending test: Modelling and experiments", Sensors and Actuators A-Physical, 254, 145-151 (2017)
- F. Mege, F. Volpi, M. Verdier, "Mapping of elastic modulus at sub-micrometer scale with acoustic contact resonance AFM", Micro. Eng., 87 (3), 416-420 (2010)
- D.Mercier, V.Mandrillon, F.Volpi, M.Verdier, Y.Bréchet, "Quantitative evolution of electrical contact resistance between aluminum thin films", Proc. 2012 IEEE 58TH Holm Conf. on Electrical Contacts, Book Series: Electrical Contacts, 23-30 (2012)

## 2 - Recherche et Enseignement : Motivations

### 1 - Motivations

Le comportement des électrons dans les solides est le fondement de nombreuses propriétés macroscopiques des matériaux : les états quantiques électroniques déterminent les orbitales atomiques, qui imposent le type des liaisons chimiques qui pilotent des propriétés comme la structure cristalline, la réactivité chimique, la stabilité thermodynamique, l'élasticité, la conductivité électrique,... Aux échelles intermédiaires, les défauts dans les solides (depuis l'impureté jusqu'à l'inclusion) affectent le transport électronique en perturbant la propagation de ces mêmes électrons. **De ce point de vue, la caractérisation électrique apparaît comme un moyen de mieux comprendre la physico-chimie des matériaux.**

D'un point de vue applicatif, la physico-chimie des matériaux doit être maîtrisée pour optimiser la performance électrique d'un système. Dans certains cas, un seul critère suffit à définir cette performance : maximiser la conduction, maximiser l'isolation, maximiser la durée de vie avant claquage,... Dans d'autres cas, c'est un compromis qui est visé : une bonne conduction électrique combinée à une bonne transparence optique, une bonne conduction thermique combinée à une faible conduction électrique,... **De ce point de vue, la maîtrise de la physico-chimie des matériaux est un moyen d'optimiser la performance électrique.**

Cette **interface entre physico-chimie et caractérisations électriques des matériaux** est la principale force motrice de mes activités de recherche et d'enseignement. A cette interface, les défis restent nombreux sur toute la gamme de conductivités et à toutes les échelles spatiales. Ces défis sont liés au développement de nouveaux matériaux qui répondent à des cahiers des charges toujours plus contraignants, en combinant des structures multi-matériaux à des échelles toujours plus complexes. En conséquence, les besoins en caractérisation requièrent le développement d'outils adaptés : cartographie de propriétés, résolution spatiale, multifonctionnalité,... Ainsi, le **développement instrumental d'outils de caractérisation dédiés** a jalonné mes activités de recherche depuis mon recrutement.

Enfin, en tant qu'enseignant-chercheur, **la formation a tenu une place essentielle dans mon parcours.** L'adaptation de mes enseignements, tant dans leur contenu que dans leur forme, aux évolutions des besoins des recruteurs a aussi été un élément majeur de mes activités.

### 2 - Structure du manuscrit

Tous ces éléments m'ont permis d'organiser ce manuscrit comme suit. Dans un premier temps, je présente une **rapide revue bibliographique** sur les propriétés électroniques des matériaux. Je tâche d'y résumer le très brièvement une littérature extrêmement riche sur le sujet.

Le chapitre suivant présente **mes activités d'enseignement** depuis mon recrutement en tant qu'enseignant-chercheur.

Les trois chapitres qui suivent présentent l'essentiel de mes activités de recherche : un chapitre dédié à **l'intégration de matériaux diélectriques** pour la microélectronique, un chapitre qui balaye un large

éventail de **matériaux conducteurs** en remontant aux échelles macroscopiques, et enfin un chapitre sur les **développements instrumentaux** que j'ai réalisés au SIMaP.

Un dernier chapitre est dédié aux **perspectives** de toutes ces activités, en particulier en termes de développement instrumental.

### **3 - Activités pédagogiques**

Mes activités pédagogiques seront décrites au chapitre 4. Pour l'essentiel, mes enseignements sont centrés sur les **matériaux fonctionnels et/ou les matériaux à basse dimensionnalité**. En conséquence de quoi, les matériaux et procédés pour la microélectronique y occupent une part importante. Malgré les spécificités que l'on peut trouver à ces domaines, le fond du message reste celui de l'enseignement en « Sciences des matériaux » : le triptyque « Procédé d'élaboration » ↔ « Microstructure » ↔ « Propriétés ». Ce chapitre présentera quelques exemples d'enseignements que j'ai mis en place avec cet objectif pédagogique. Il présentera aussi le mode de formation que je soutiens depuis mon recrutement, à savoir une forte interaction entre Formation et Recherche (académique et/ou industrielle). Je ne présenterai pas l'aspect administratif de la gestion de l'enseignement, malgré sa place considérable dans le quotidien d'un enseignant-chercheur.

### **4 - Cartographie de mes activités de recherche**

Les activités de recherche que j'ai développées depuis mon recrutement d'enseignant-chercheur seront explicitées au travers de trois chapitres. Le chapitre 5 se focalisera sur l'**intégration de matériaux pour la microélectronique**. On y discutera films minces et systèmes à basse dimensionnalité. J'y présenterai quelques études réalisées dans le cadre de collaborations avec STMicroelectronics. Le chapitre 6 présentera ensuite plusieurs **études sur des matériaux massifs et/ou architecturés**. Les échelles considérées dans ce chapitre assureront la continuité entre les films minces nanométriques et les matériaux massifs centimétriques. Enfin, le chapitre 7 décrira le volet « **Développement instrumental** » de mes activités. J'y présenterai en particulier quelques montages expérimentaux originaux développés avec mes collègues chercheurs du SIMaP.

Comme je l'ai décrit plus haut, le fil conducteur de ces études reste l'interface entre « Physico-chimie des matériaux » et « Caractérisations électriques ». Au regard de la diversité des matériaux présentés dans ce manuscrit (conducteurs, semiconducteurs ou isolants / métaux ou céramiques / films minces, architecturés ou massifs), et afin de montrer la forte perméabilité entre ces études, j'ai mis en place une grille de lecture qui permet de positionner ces études les unes par rapport aux autres. **Cette grille de lecture s'appuie sur le comportement électronique des matériaux**. Voici donc le mode de construction de cette grille de lecture.

Le comportement électronique d'un matériau peut être appréhendé de différentes manières : Ce comportement est-il intrinsèque (c'est-à-dire essentiellement piloté par le comportement de la matière) ou extrinsèque (par exemple si il est contrôlé par la taille du système) ? S'intéresse-t-on à la performance pure ou à la durabilité d'une propriété ? Quelle application est visée ? Quelle technique de caractérisation doit être mise en œuvre ?... La diversité de ces approches nécessite la mise en place d'une méthodologie spécifique. La grille de lecture que je propose repose sur une démarche de type « **méthode d'Ashby** » via la définition de différents axes d'étude qui décrivent le comportement électronique d'un matériau. Dans un premier temps, ces axes d'étude vont me permettre de cartographier mes activités de recherche, aidant ainsi à leur lisibilité. Dans un deuxième temps, cette

cartographie va permettre d'identifier les zones encore à explorer (Chapitre 8 – « Perspectives »). Sept axes d'étude ont ainsi été identifiés.

**Axe 1 : La performance électrique est-elle un objectif ? La caractérisation électrique est-elle un moyen ?**

Pour certaines applications, la performance électrique est un but en soi. En général il s'agit soit d'augmenter la conductivité (essentiellement en améliorant la mobilité des porteurs) soit d'augmenter le caractère isolant d'un matériau. Dans ce cas, c'est le contrôle des procédés de fabrication et de la mise en forme de ce matériau qui permet d'atteindre cet objectif de performance. En d'autres termes, **la physico-chimie des matériaux se met ici au service de la performance électrique.**

Pour d'autres applications, la performance électrique n'est pas un critère de sélection de matériau. En revanche, le comportement électrique est une signature pertinente d'autres comportements plus fondamentaux. Dans ce cas, **la caractérisation électrique devient un outil au service de la science des matériaux**, au même titre que les observations microstructurales, les caractérisations mécaniques, les études thermodynamiques,... Dans ce contexte, c'est l'ensemble de ces caractérisations qui permettent de comprendre le lien entre procédés d'élaboration et propriétés physico-chimiques des matériaux.

Cet axe d'observation, qui place le comportement électronique soit comme un objectif soit comme un moyen, est une articulation importante de mes activités de recherche depuis 2003. Cet axe sera donc une question récurrente au travers de ce manuscrit. Mais cet axe « objectif vs moyen » doit évidemment être croisé à d'autres considérations. Dans un premier temps, les grandeurs propres au matériau :

**Axe 2 : Le degré de liberté des charges électriques.**

Les charges électriques sont-elles libres ou bien liées ? Dans le premier cas, les charges n'appartiennent plus à leur atome d'origine, ce qui leur permet de se déplacer sur des distances grandes devant la distance interatomique. Le matériau sera alors conducteur (cas des métaux et semiconducteurs). Dans le second cas, les charges restent attachées à un site atomique, ce qui amènera au phénomène de polarisation : ce matériau sera isolant (cas des diélectriques et semiconducteurs).

**Axe 3 : La microstructure du matériau.**

La microstructure d'un matériau décrit l'organisation de la matière aux échelles mésoscopiques. Un matériau peut ainsi être amorphe, nanocristallisé, polycristallin ou monocristallin. Comme cela se retrouve en général en Sciences des Matériaux, le comportement électronique d'un matériau est la combinaison des propriétés intrinsèques de la matière avec sa microstructure. Ce critère décrit donc l'échelle de la microstructure étudiée.

Les effets d'échelle (d'espace et de temps) sont aussi un aspect important :

**Axe 4 : La taille du système.**

S'agit-il d'un matériau à basse dimensionnalité (films minces, objets nanométriques,...) ? S'agit-il d'un matériau à basse dimensionnalité intégré (dans un composant fonctionnel comme une puce électronique par exemple) ? S'agit-il d'un matériau massif (matériau homogène, ou bien multiphasé dont les phases ont des dimensions grandes devant les libres parcours moyens électroniques) ou d'un matériau architecturé (multi-matériau dont les distributions spatiales sont optimisées pour un cahier des charges) ?

**Axe 5 : L'échelle de temps.**

Quel aspect doit être privilégié entre la performance pure et la durabilité de la performance ? En pratique, le gain en performance pure (souvent associé à la sophistication d'un matériau ou d'un



procédé) s'accompagne généralement d'une dégradation de la durabilité du produit final. Ces deux approches amènent donc forcément à la recherche d'un compromis.

Du côté « Technique de caractérisation », deux aspects doivent être considérés : le mode de caractérisation et l'échelle de la sonde.

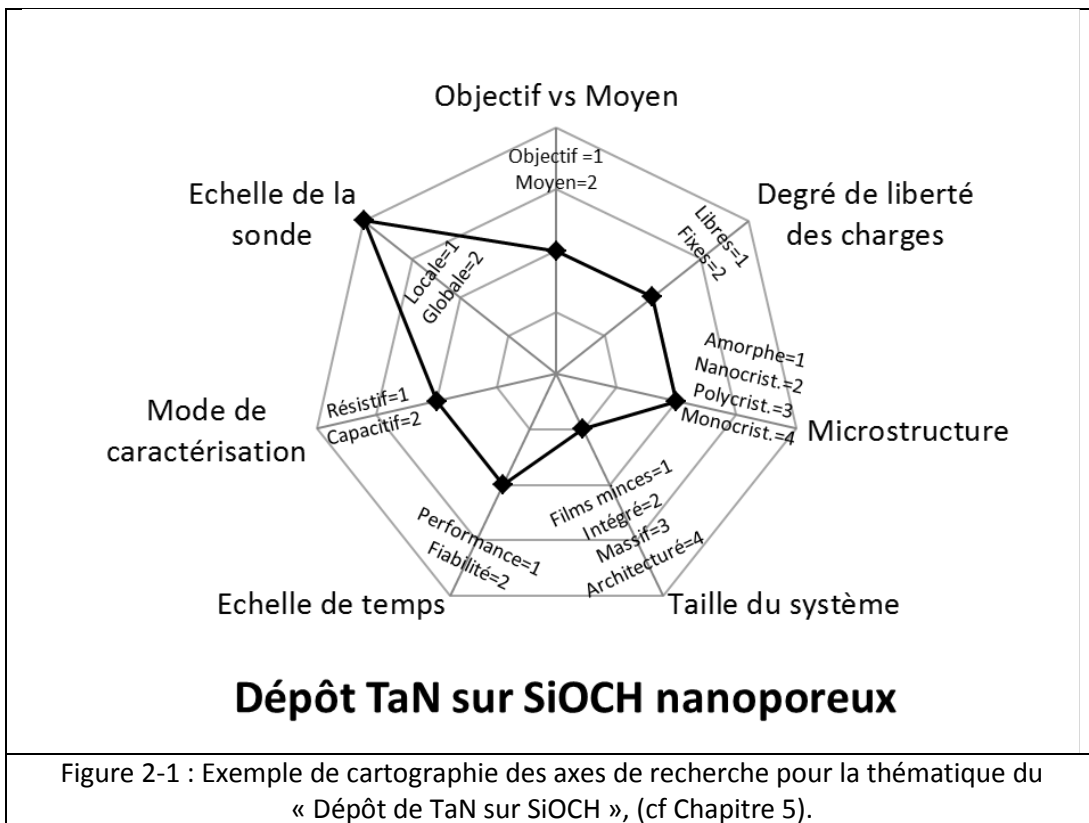
**Axe 6 : Mode de caractérisation.**

Il existe deux grands modes de caractérisation (essentiellement dictés par le degré de liberté des charges : libres ou liées) : soit on s'intéresse à la manière dont les électrons se déplacent, soit on s'intéresse à la façon dont les matériaux se polarisent. Dans le premier cas il s'agit de mesures résistives (les techniques récurrentes : méthode Van der Pauw, mesure par effet Hall,...), dans le second cas il s'agit de mesures de spectroscopie d'impédance (souvent ramenées à des mesures capacitives).

**Axe 7 : Echelle de la sonde.**

Le matériau peut être caractérisé de manière locale (permettant une cartographie de propriétés) ou globale (où les comportements locaux sont moyennés).

Ces 7 axes constituent un moyen efficace de cartographier mes activités de recherche. Ainsi pour chaque étude « Matériaux », ces 7 points seront représentés sous forme d'un graphique illustrant le positionnement de ce sujet sur la carte de mes activités. Un exemple est donné Figure 2-1. Cette méthode de cartographie est vouée à évoluer et à être appliquée dans un cadre plus large que ce manuscrit.



## 3 - Propriétés Electroniques des Matériaux

Ce chapitre présente quelques concepts et outils décrivant les propriétés de conduction et d'isolation électriques des matériaux. Il est structuré comme suit : une première section rappelle les grandeurs physiques d'intérêt, puis une seconde décrit le comportement des électrons dans la matière (c'est-à-dire dans un solide sans défauts). Enfin, une dernière section présente la différence de comportement des électrons dans un matériau conducteur ou dans un matériau diélectrique.

### 1 - Les grandeurs de l'ingénieur

#### 1.1 - Transport des charges libres

L'étude du transport électronique vise à établir la relation entre le champ électrique appliqué et le courant électronique qui circule. Dans les métaux, cette relation est la loi d'Ohm (expression locale) :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

avec  $\vec{E}$  le champ électrique,  $\vec{j}$  le courant induit et  $\sigma$  la conductivité électrique. La conductivité s'exprime en S/m. La conductivité est l'inverse de la résistivité  $\rho$  :

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

La résistivité s'exprime en  $\Omega \cdot m$ .

On peut facilement montrer que la conductivité des matériaux conducteurs peut s'écrire comme suit :

$$\sigma = e \times n \times \mu$$

avec  $e$ , la charge électronique ( $1.6 \times 10^{-19}$  C),  $n$  la densité volumique des porteurs de charge et  $\mu$  leur mobilité (capacité à se déplacer dans le solide). La mobilité s'exprime couramment en  $cm^2/(V \cdot s)$ .

#### 1.2 - Polarisation induite par les charges liées

Dans un matériau isolant, les charges ne se déplacent pas sur de longues distances dans le solide, mais elles se redistribuent localement, c'est ce que l'on appelle la réponse diélectrique des matériaux. Cette réponse est classiquement décrite par une grandeur macroscopique : la permittivité relative ou constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ). Cette permittivité relie le champ d'induction électrique  $\vec{D}$  au champ électrique  $\vec{E}$  :

$$\vec{D} = \epsilon_r \vec{E}$$

L'ingénieur va plus couramment utiliser la relation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3} N \alpha$$

avec  $N$  la densité volumique de dipôles électrostatiques et  $\alpha$  leur polarisabilité. La polarisabilité décrit la capacité locale du matériau à faire apparaître (ou à orienter) des dipôles électrostatiques.

Cette relation est essentielle pour l'ingénieur « Matériaux » car elle fait le lien entre la grandeur macroscopique de l'ingénieur ( $\epsilon_r$ ) et des grandeurs physico-chimiques microscopiques ( $\alpha$  et  $N$ ).

## 2 - Les électrons dans la matière

Cette section présente brièvement les concepts qui permettent de décrire le transport électronique. Ce sujet a été traité en détail dans de nombreux ouvrages, dont ce texte est largement extrait : [Ashcroft02] [Hoffmann88] [Hummel01] [Kao04] [Kasap06] [Kittel07] [Peuzin09] [Raju03].

### 2.1 - Modèle de Sommerfeld – l'électron est totalement libre

La dualité onde-corpuscule permet une description ondulatoire de l'état électronique. L'interaction de l'électron avec le solide est traitée via l'équation de Schrödinger, dont la fonction d'onde électronique  $\Psi(\vec{r})$  est solution.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

En considérant le potentiel comme constant ( $V(\vec{r}) = V_0$ ), la résolution de cette équation montre que les électrons se comportent comme des ondes planes uniformes :

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Avec  $\vec{k}$  le vecteur d'onde de l'électron qui vérifie la relation de dispersion (Figure 3-1) :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

### 2.2 - Ondes de Bloch - l'électron interagit avec le cristal

L'approche de Sommerfeld est une très bonne approximation du comportement électronique tant que l'électron ne s'approche pas des conditions de Bragg avec le cristal.

$$\vec{k}^2 - (\vec{k} - \vec{g})^2 = 0$$

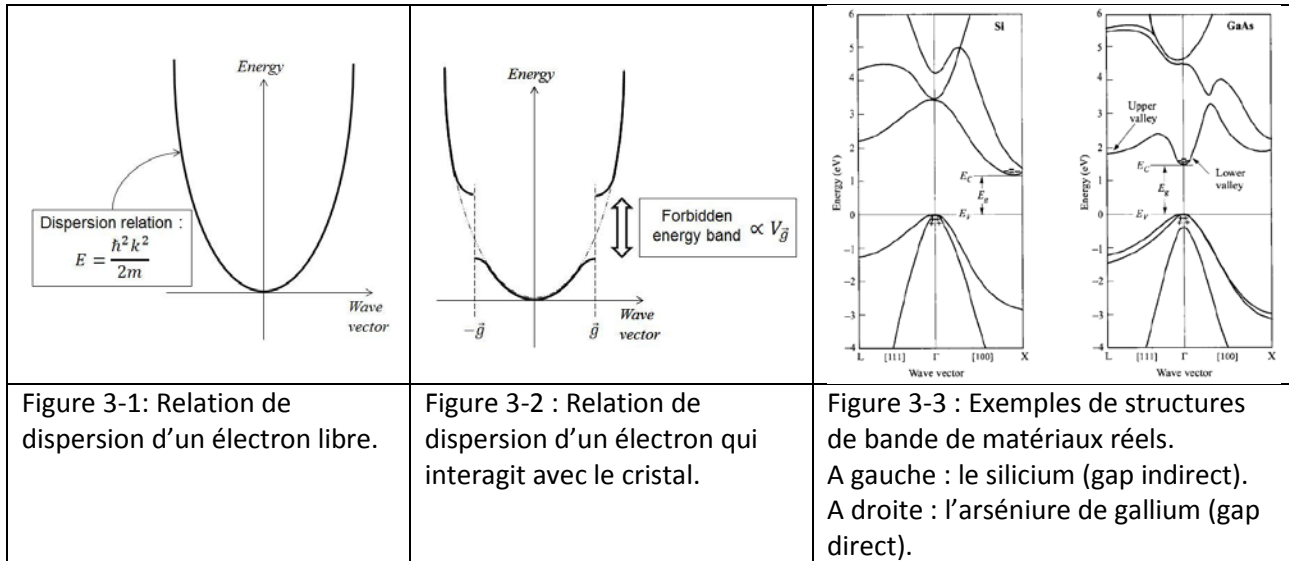
Avec  $\vec{g}$  un vecteur du réseau réciproque du cristal.

Dans ce cas-là, la fonction d'onde de l'électron est une onde plane progressive ( $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ ) modulée par une fonction périodique ( $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ) portant la périodicité du cristal :

$$\Psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

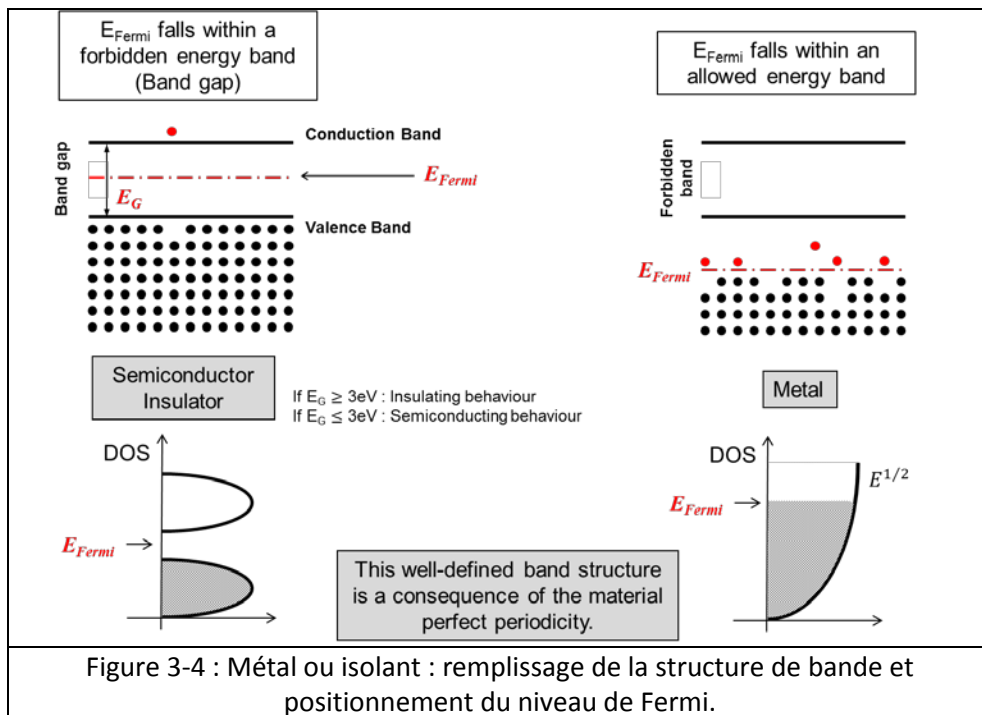
Loin des conditions de Bragg, la relation de dispersion reste inchangée, mais en condition de Bragg, la relation de dispersion s'ouvre et définit une bande d'énergies pour lesquelles la propagation électronique est interdite. C'est la bande interdite ('band gap', en anglais). Elle sépare la bande de valence de la bande de conduction.

Cette ouverture de bande est proportionnelle à  $V_{\vec{g}}$  (Figure 3-2), avec  $V_{\vec{g}}$  le premier terme de la décomposition en série de Fourier du potentiel perturbant  $V(\vec{r})$ . Ces discontinuités définissent les volumes de l'espace réciproque où l'électron est totalement libre. Ces volumes sont appelées « zones de Brillouin ». Lorsque le vecteur d'onde d'un électron approche un bord de zone de Brillouin, sa propagation est modifiée par son interaction avec le cristal.



### 2.3 - Métal ou Isolant ?

On peut montrer que les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger sont toujours solutions à un vecteur du réseau réciproque près. Cette propriété permet de représenter toutes les branches des relations de dispersion à l'intérieur de la première zone de Brillouin. En considérant les trois dimensions et les formes exactes du potentiel  $V(\vec{r})$ , il est ainsi possible de calculer la structure de bandes d'un matériau (Figure 3-3). Toute cette construction repose sur la parfaite périodicité du cristal dans lequel les électrons se propagent (c'est-à-dire sans défauts cristallins ou impuretés).



La différence entre un métal et un isolant/semiconducteur va se jouer sur la façon dont cette structure de bandes est remplie (Figure 3-4).

- Si le dernier niveau énergétique occupé par un électron se situe à l'intérieur d'une zone de Brillouin, le matériau est un métal. Les prochains états quantiques disponibles sont accessibles par simple agitation thermique. Il y aura donc une grande densité volumique d'électrons libres dans un métal.
- Si le dernier niveau tombe sur un bord de zone de Brillouin, le matériau est un isolant (ou un semiconducteur). Dans ce cas, il faudra doper le matériau pour peupler la bande de conduction et le rendre conducteur.
- L'énergie de ce dernier niveau occupé s'appelle le niveau de Fermi.

### **3 - Les électrons dans un matériau**

D'un certain point de vue, **on peut définir un matériau comme de la matière avec des défauts**. Nous allons donc maintenant nous intéresser à l'impact des défauts sur le transport électronique. Ici aussi, la bibliographie est pléthorique sur le sujet. Voici quelques ouvrages de référence en plus de ceux cités précédemment : [Ho83] [Meaden65] [Peuzin09] [Rossiter87] [Schroder83] [Wissmann07].

#### **3.1 - Transport électronique dans un matériau conducteur**

Les défauts sont des ruptures locales de périodicité du cristal. Dans un métal, où la densité électronique est forte, ces ruptures de périodicité vont surtout perturber la propagation des électrons. On cache usuellement ces perturbations sous l'appellation de « collisions électroniques ».

##### **3.1.1 - Mobilité électronique**

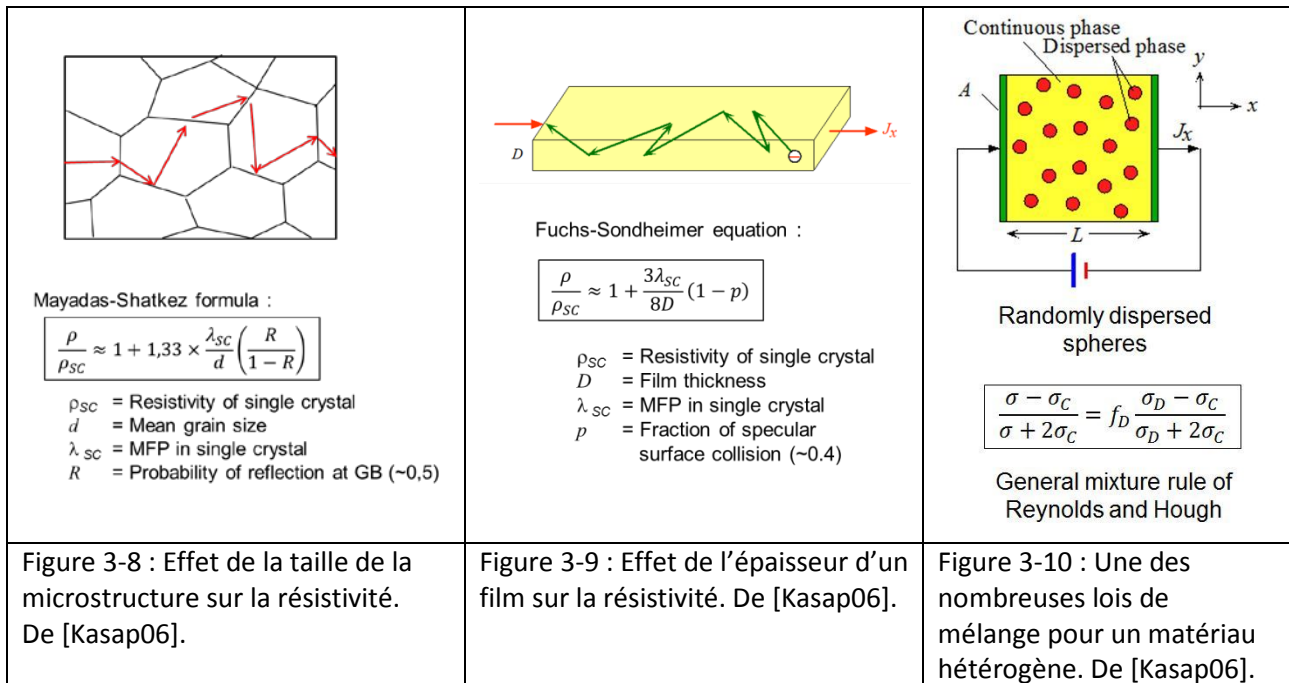
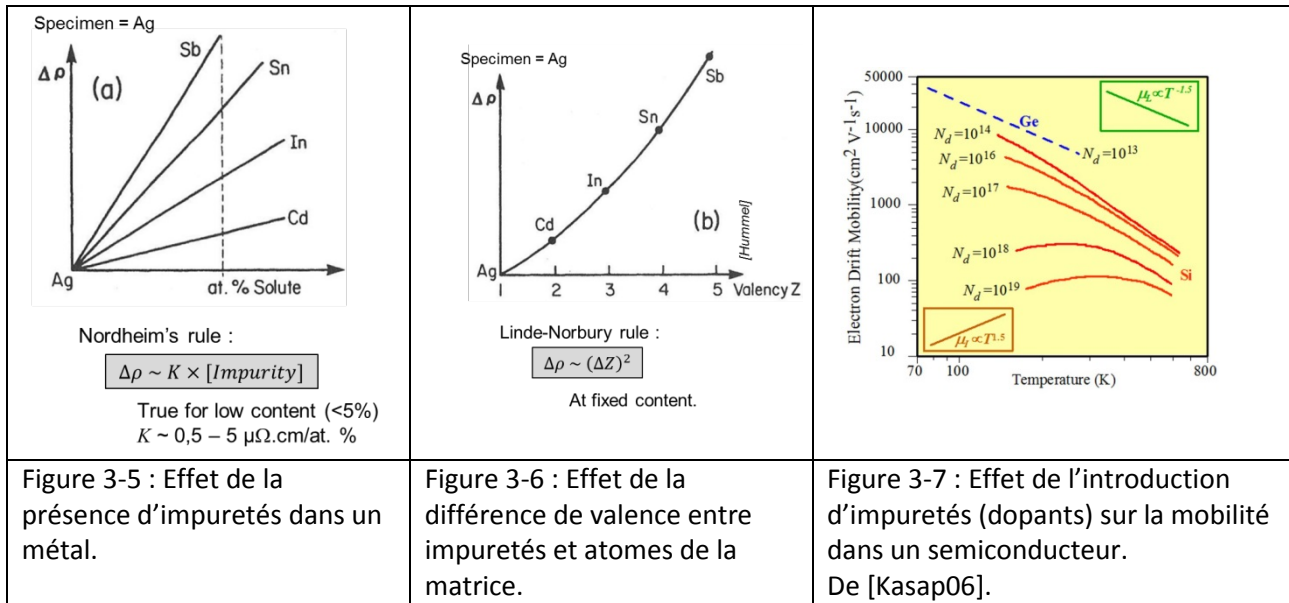
Quand la taille du système est grande devant le libre parcours moyen électronique, la succession de nombreuses collisions maintient une vitesse constante du déplacement global du gaz électronique. On peut montrer que cette vitesse (la vitesse de dérive) est proportionnelle au champ électrique, ce qui permet d'exprimer analytiquement la mobilité des électrons :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

Avec  $\tau$  le temps moyen entre collisions et  $m^*$  la masse effective des électrons. On peut montrer que cette masse effective est proportionnelle à l'inverse de la courbure locale de la relation de dispersion.

##### **3.1.2 - Effet de la diffusion électronique (« electron scattering ») sur la conductivité**

Dans une phase homogène, les ruptures de périodicité peuvent être ponctuelles (lacunes, interstitiels, impuretés), linéiques (dislocations), bidimensionnelles (joints de grains, interfaces et surfaces) ou volumiques (phonons). Dans un matériau hétérogène ou à faible dimensionnalité, il faut considérer la taille caractéristique des hétérogénéités (Figure 3-5 à Figure 3-10).



### 3.2 - Mécanismes de transport dans un matériau diélectrique

Dans un matériau diélectrique, la densité d'électrons libres est quasi-nulle : un isolant sans défaut avec une bande interdite de 1.1 eV dispose de 1 électron libre pour  $10^{12}$  atomes. Cependant un matériau diélectrique réel soumis à un champ électrique présente toujours un courant de fuite. Les mécanismes de transport dans un diélectrique réel (avec des défauts, des surfaces,...) sont classés en deux catégories :

- **le transport limité par les électrodes.** Dans ce cas, c'est la capacité à injecter des charges dans la bande de conduction qui est limitante.

- **le transport limité par le volume du diélectrique.** Dans ce cas, la conduction est limitée par la capacité des charges déjà présentes à se déplacer.

Les schémas des mécanismes de transport les plus courants, ainsi que les relations courant-champ électrique sont présentés Figure 3-11. Des revues complètes peuvent être trouvées dans [Peuzin09] et [Chiu14]. Les schémas sont extraits de [Chiu14].

Figure 3-11 : Mécanismes de transport électronique dans les diélectriques.

- En haut : Mécanismes de transport limité par les électrodes.
- En bas : Mécanismes de transport limité par le volume du diélectrique.

|   |   |  |   |
|---|---|--|---|
|   |   |  |   |
| $j = \frac{q^2}{8\pi h e \phi_B} C(V_G, V, t, \phi_B) \times \exp\left\{-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}(e\phi_B)^{3/2}}{3\hbar e E } \cdot \left(1 - \left(1 - \frac{ V }{\phi_B}\right)^{3/2}\right)\right\}$ | $j = \frac{e^2}{8\pi h \Phi_0} E^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}e\Phi_0^3}{3\hbar E}\right)$ | $j = \frac{e^2 \sqrt{m}(kT)^{1/2} E}{8\hbar^2 \pi^{5/2}} \times \exp\left(-\frac{e\Phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\hbar^2 e^2 E^2}{24m(kT)^2}\right)$ | $j = A T^2 E \exp\left(-\frac{e\Phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_{Sch} \sqrt{E}}{kT}\right)$ |
| Mécanisme « Tunneling direct ».   | Mécanisme « Tunneling Fowler-Nordheim ».  | Mécanisme « Emission thermoionique assistée par champ ».   | Mécanisme « Emission Schottky ».  |
|   |   |  |   |
| $j = e \mu N_c E \exp\left(-\frac{e\Phi_t}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_{PF} \sqrt{E}}{kT}\right)$  | $j = C E \exp\left(-\frac{e\Phi_0}{kT}\right)$  | $j = en\mu E \text{ avec } n = N_c \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right]$   | $j = \frac{8 \epsilon_r \mu V^2}{9 d^3}$  |
| Mécanisme « Poole-Frenkel ».  | Mécanisme de conduction par sauts.  | Mécanisme de conduction Ohmique.   | Mécanisme de conduction limitée par la charge d'espace.   |

## 4 - Références

[Ashcroft02] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, « Physique des solides », EDP Sciences (2002)

[Chiu14] F.C. Chiu, Adv. in Mater. Sc. and Eng., Vol. 2014, ID 578168, 18 p. (2014)

[Hummel01] R.E. Hummel, « Electronic properties of materials », Springer, 3rd ed. (2001)

[Ho83], C. Y. Ho, M. W. Ackerman, K. Y. Wu, T. N. Havill, R. H. Bogaard, R. A. Matula, S. G. Oh, and H. M. James, J. Phys. Chem. Ref. Data, 12 (2), 183-322 (1983)

[Hoffmann88] R. Hoffmann, « Solids and surfaces : a chemist's view of bonding in extended structures », VCH publishers (1988)

[Kao04] K.C. Kao, « Dielectric phenomena in solids », Elsevier Acad. Press (2004)

[Kasap06] S.O. Kasap, « Principles of electronic materials and devices », McGraw-Hill ed., 3rd ed. (2006)

[Kittel07] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Dunod, 8ème éd. (2007)

[Meaden65] G.T. Meaden, Electrical resistance of metals, Springer Sc. (1965)

[Peuzin09] J.-C. Peuzin, D. Gignoux, « Physique des diélectriques », EDP Sciences (2009)

[Raju03] G.G. Raju, « Dielectrics in electric fields », Marcel Dekker Ed. (2003)

[Rossiter87] P.L. Rossiter, The electrical resistivity of metals and alloys, Cambridge Univ. Press (1987)

[Schroder83] K. Schroder, Handbook of electrical resistivities of binary metallic alloys, CRC Press (1983)

[Wissmann07] P. Wissmann, H.U. Finzel, « Electrical resistivity of thin metal films », Springer (2007)



## 4 - Activités Pédagogiques

### 1 - Contexte et responsabilités pédagogiques

J'ai pratiqué la plupart de mes activités pédagogiques au sein de Grenoble-INP. La plupart de mes enseignements ont été donnés à des élèves-ingénieurs (niveaux L1 à M2) ou à des étudiants en master international (niveaux M1-M2). Les mots-clés associés à mes enseignements : Matériaux à faible dimensionnalité, Matériaux fonctionnels, Matériaux pour la Microélectronique.

#### 1.1 - Ecole d'ingénieurs Phelma

Avant de rentrer dans le détail de mes activités d'enseignement, un petit rappel historique s'impose. L'actuelle école d'ingénieurs Phelma est issue de la fusion en 2008 de trois écoles historiques de Grenoble-INP :

- l'ENSPG : école de Physique de Grenoble, qui formait des ingénieurs polyvalents en sciences et technologies de la physique de la matière,
- l'ENSERG : école d'Electronique et de Radioélectricité de Grenoble, qui couvre les domaines de l'électronique, du traitement du signal, de la microélectronique et de l'optoélectronique,
- l'ENSEEG : école d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, axée sur le génie des procédés et la physico-chimie des matériaux.

#### 1.2 - Mes responsabilités pédagogiques

Bien avant cette fusion des écoles, en 2002, sous l'impulsion d'Y. Bréchet, l'ENSEEG a mis en place un cursus « Matériaux pour la Microélectronique et les Microsystèmes ». Cette option de formation reposait sur une forte interaction avec l'ENSPG et l'ENSERG, du fait de leurs complémentarités thématiques sur le sujet. Le volet « Enseignement » de mon recrutement à l'ENSEEG en 2003 incluait **le pilotage pédagogique de cette option**. De fait, j'ai donc fait partie (avec en particulier N. Mathieu) des premiers enseignants « Phelma », bien avant la naissance de cette école.

Ainsi, depuis mon arrivée en 2003 et **pendant 10 ans, j'ai assuré la responsabilité de cette option**, dont le contour a évidemment évolué au gré des réformes de l'école. J'assume aussi **depuis 2008, la responsabilité de l'année 2 du Master international FAME** (Functional Advanced Material Engineering). Je ne décrirai pas plus avant la lourdeur des charges administratives inhérentes à ces responsabilités, mais je me concentrerai sur les aspects pédagogiques.

Du point de vue pédagogique donc, la responsabilité de cette option m'a amené à mettre en place de toutes pièces un certain nombre de cours, de travaux pratiques (TP) et de projets, dont certains ont même survécu aux réformes successives de l'école. J'ai aussi participé au montage collectif de cours et TP à l'occasion de la fusion des écoles en 2008. Afin d'illustrer mon apport pédagogique à l'école, je vais présenter dans un premier temps **deux TP originaux** que j'ai développés spécifiquement pour la filière « Matériaux » de Phelma. Ces TP illustrent l'étude de problématiques très appliquées dans la formation d'ingénieurs. Dans une seconde partie, je décrirai une approche pédagogique que j'ai essayé de faire vivre, encore une fois sous l'impulsion d'Y. Bréchet : **la pédagogie par projets**. Cette approche vise à faire interagir les étudiants-ingénieurs avec des ingénieurs ou chercheurs en activité (industriels et/ou

académiques) dans le cadre de collaborations à long-terme. C'est dans ce contexte que j'ai été **pendant 5 ans le relai « Formation » du Labex CEMAM** (cf § 4.3).

## 2 - Montage de Travaux Pratiques spécifiques

Dans le cadre de la filière « Sciences et Ingénierie des Matériaux » dont j'étais co-responsable, j'ai monté deux TP dédiés aux matériaux fonctionnels. L'objectif de ces TP était de confronter les étudiants de la filière aux relations entre conditions d'élaboration et propriétés des matériaux en films minces, sur des problématiques industrielles.

### 2.1 - Caractérisations électriques et optiques de semiconducteurs III-V

Ce premier TP se focalise sur les **propriétés électriques et optiques de films semiconducteurs  $Al_xGa_{1-x}As$** . Les échantillons m'ont été fournis gracieusement par l'entreprise PicoGiga (Les Ulis) et le laboratoire LPN (Marcoussis) que j'avais sollicités spécialement pour l'occasion.

#### 2.1.1 - Comportement électrique

Après avoir réalisé des mesures de type Van-der-Pauw et effet Hall pendant la séance, les étudiants doivent discriminer les effets du dopage et de la composition d'alliage sur la mobilité des porteurs. La grande difficulté est ici de travailler sur des produits industriels pour lesquels tous les paramètres varient indépendamment les uns des autres (Figure 4-1). Les étudiants réfléchissent ensuite aux mécanismes physiques à l'origine de ces effets (« alloy scattering » et « ionised impurity scattering »), et aux solutions pratiques pour les éviter (séparation physique des porteurs et des dopants ionisés,...).

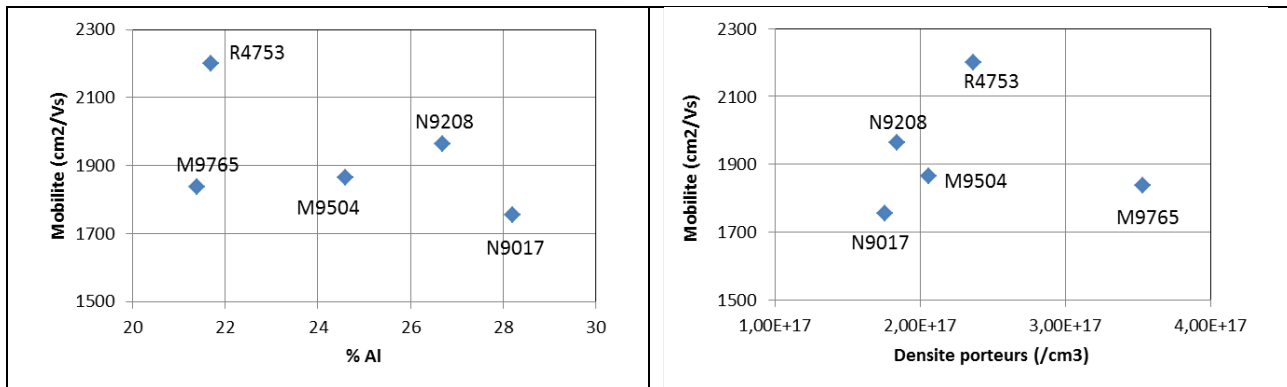


Figure 4-1 : Données électriques obtenues et analysées pendant la séance. Dépendances de la mobilité avec les paramètres "Procédé" :

- A gauche : Dépendance avec la composition d'alliage.
- A droite : Dépendance avec le taux de dopage.

#### 2.1.2 - Comportement optique

Cette partie permet aux étudiants de désacraliser l'utilisation d'une structure de bandes électroniques. Pour cela, ils sont confrontés à des spectres de photoluminescence obtenus sur divers alliages de  $Al_xGa_{1-x}As$ . C'est l'occasion pour les étudiants de manipuler ces diagrammes sur un cas pratique où la stœchiométrie fait passer le matériau d'un gap direct à indirect (Figure 4-2).

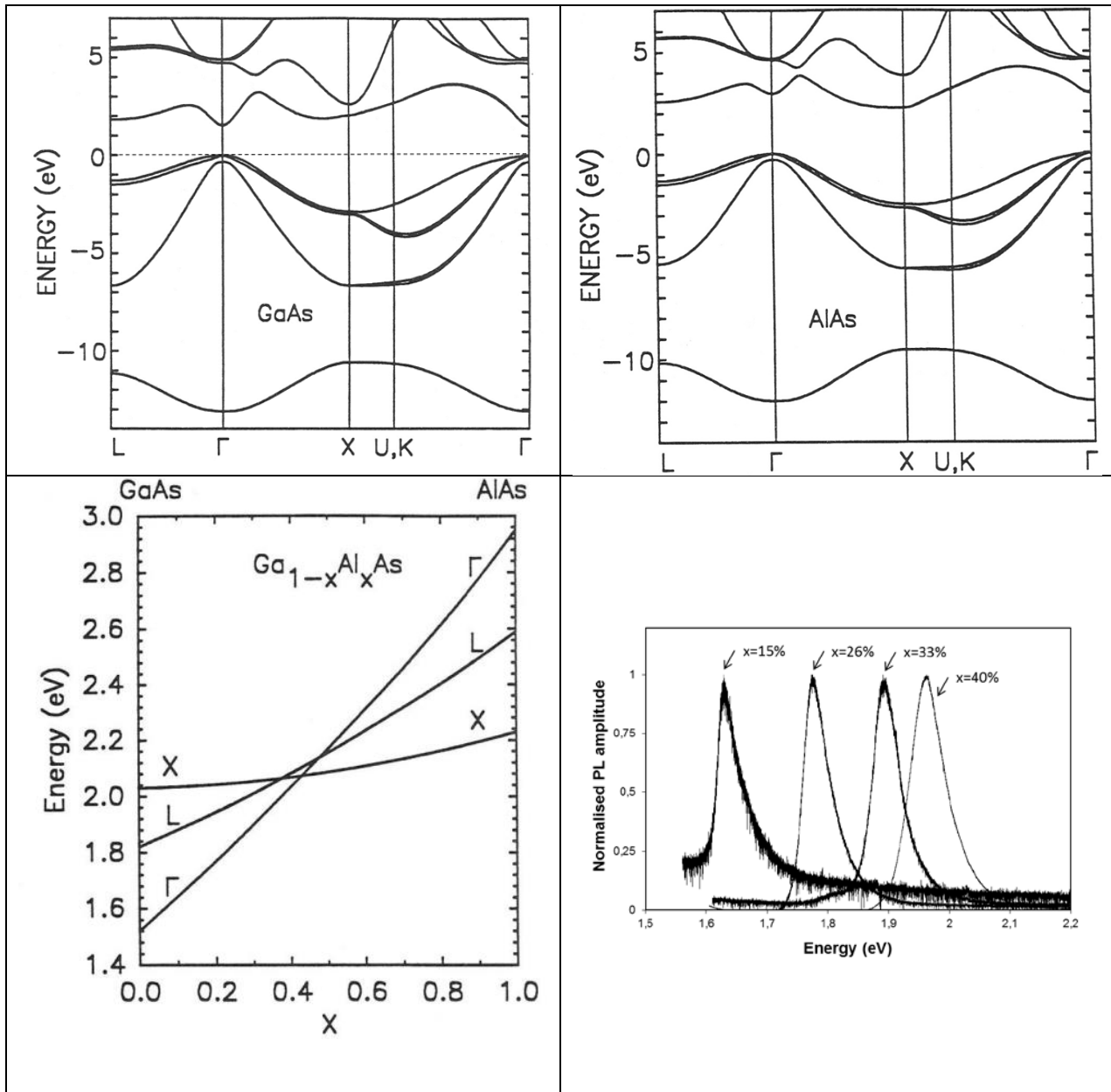


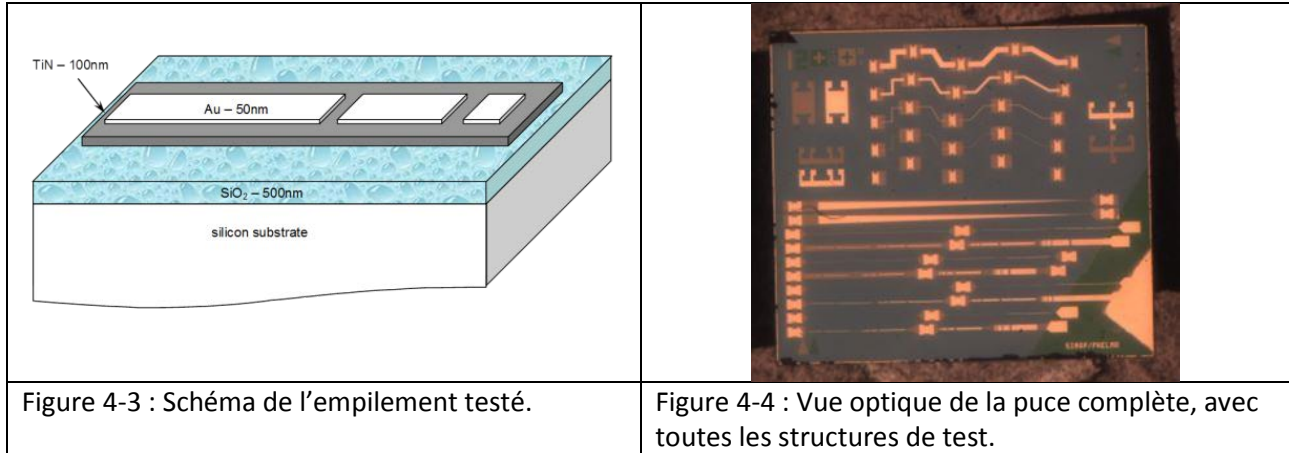
Figure 4-2 : Données optiques manipulées pendant la séance.

- En haut : Structures électroniques de GaAs et AlAs.
- En bas à gauche : Evolution des bandes interdites en X, L et  $\Gamma$  avec la teneur en alliage.
- En bas à droite : Spectres de photoluminescence étudiés en séance.

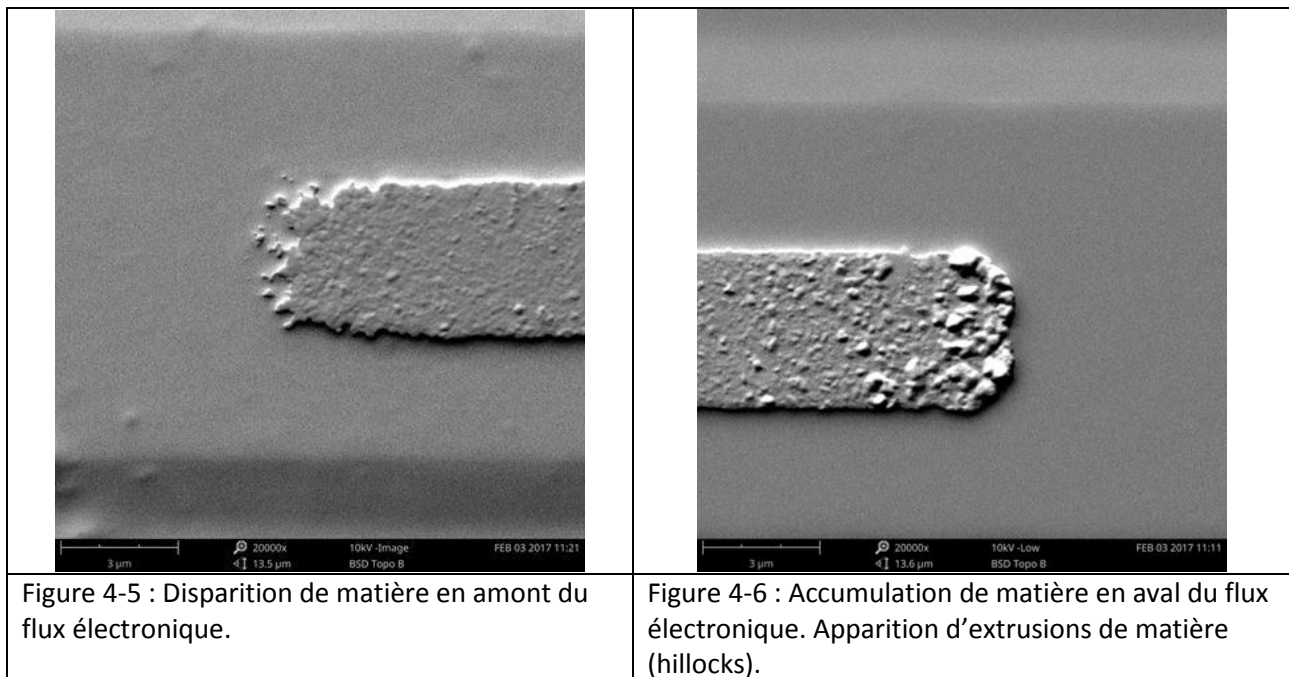
## 2.2 - L'électromigration : un outil pédagogique pour enseigner les évolutions microstructurales de films minces

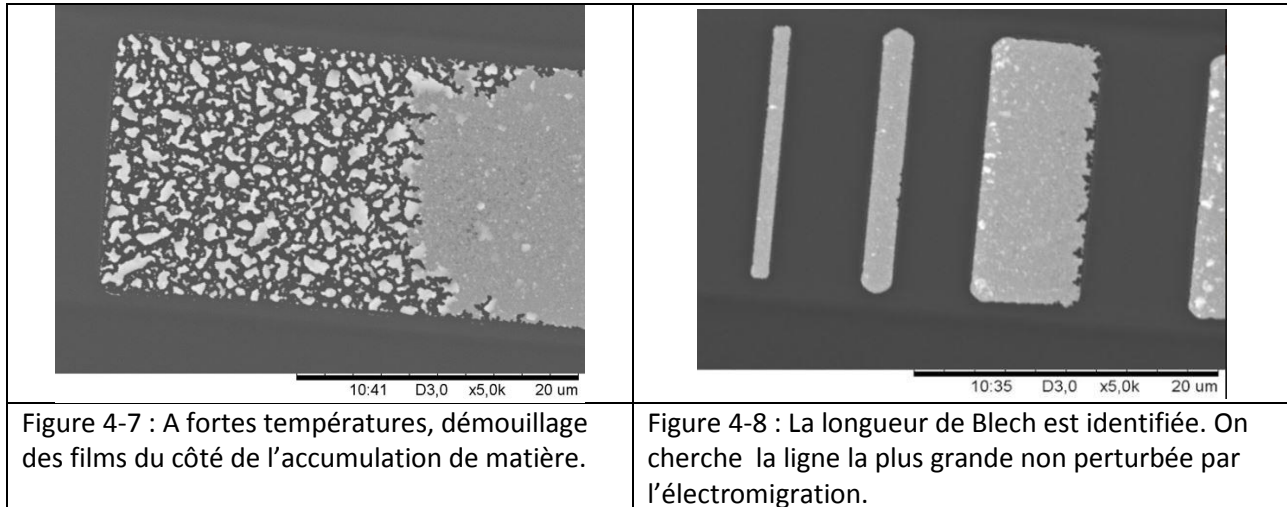
Dans le cadre de la filière « Sciences et Ingénierie des Matériaux », j'ai aussi monté un TP sur **l'électromigration**. Ce phénomène de transport de matière sous flux électronique est en fait un alibi pour passer en revue les mécanismes qui pilotent le comportement des films minces : contraintes mécaniques, énergie de surface, démouillage,...

Des bandes d'or (50nm d'épaisseur, de 1 à 100µm de large, et de 1 à 500µm de long) sont disposées sur des longues bandes de TiN (Figure 4-3). Différentes structures ont été élaborées (Figure 4-4). On injecte à haute température (250-400°C) du courant dans le TiN (qui assure la continuité électrique), et ce courant se concentre dans l'or (au prorata des rapports de conductivité). De fortes densités de courants (plusieurs MA/cm<sup>2</sup>) circulent ainsi dans l'or et le font électromigrer.



Lors du TP, les étudiants observent les résultats de l'électromigration avec un MEB de table. Ils peuvent observer la disparition de matière en amont (Figure 4-5) et des extrusions de matière en aval (hillocks, Figure 4-6). Ces observations sont corrélées aux gradients de contrainte induits par l'électromigration. Les étudiants peuvent aussi observer le démouillage du film d'or (Figure 4-7) dans certaines conditions de vieillissement. Ils peuvent aussi observer l'existence d'une longueur critique au-dessous de laquelle les lignes sont protégées des dégradations (la longueur de Blech) (Figure 4-8).





J'ai entièrement monté ce TP avec un groupe d'étudiants de 1A de Phelma (design des structures, fabrication en salle blanche, vieillissements,...), mais des améliorations ont sans cesse été apportées dans le cadre d'autres projets d'étudiants (simulations éléments finis,..). Les étudiants ayant participé au montage de ce TP : J. Dorval, J. El Sabahy, J. Foissey, D. Maire, M. Pequignot (2009-2010), J. Borrel, C. Bourin, E. Ghegin, N. Rolland (2010-2011), C. Onofri, G. Vercken, A. Brune, T. Demes, B. Hertz (2011-2012), B. Bertaux, M. Bonhomme, C. Deshayes, A. Latchou, O. Rabaux (2016-2017).

### 3 - La pédagogie par projets

#### 3.1 - Description

Le grand privilège d'enseigner au niveau Master est de travailler avec des étudiants ayant déjà acquis de nombreuses notions de base en Sciences des Matériaux. A ce stade de leur formation, les enseignements commencent à être professionnalisant, ce qui autorise à **alimenter les contenus pédagogiques par des cas concrets issus de collaborations industrielles**. C'est de cette façon que je tache de construire mes cours depuis mon recrutement.

Au-delà du contenu, **le mode d'apprentissage est essentiel pour la formation d'ingénieurs**. L'enseignement vertical (où un enseignant transmet verticalement son savoir à un grand nombre d'étudiants) est une méthode qui a fait ses preuves pour la transmission de notions de base qui sont ensuite appliquées en TD et TP. Pour faire simple, avec cette méthode, les cours magistraux fournissent une boîte à outils et les TD/TP apprennent à utiliser chacun des outils. En revanche, face à des cas concrets non scolaires, les étudiants ne savent pas toujours quel outil utiliser et avec quel séquençement. C'est cette lacune que la « **pédagogie par projets** » tente de combler. **Il s'agit de faire travailler les étudiants sur du long terme, par petits groupes, sur des projets non scolaires proposés par des « clients » extérieurs (des chercheurs ou ingénieurs R&D en attente de résultats pour leur propre recherche)**. Les points-clés de ces projets sont les suivants :

- Long terme : Au-moins 2 mois, idéalement 4-5 mois. Cette longue durée permet aux étudiants de se prendre en main et de s'organiser par eux-mêmes, de planifier leur travail et de changer de stratégie si le besoin s'en fait sentir.
- Travail en groupe : la taille optimale est de 2-3. Au-delà, il faut subdiviser les tâches.

- Projets non scolaires : Dans certains cas, le sujet peut être totalement exploratoire. Dans d'autres, montrer la faisabilité peut être l'objectif (développement instrumental, prototype,...). Plus souvent, l'objectif est de quantifier des tendances déjà connues qualitativement.
- Clients extérieurs : Le client, c'est la personne à qui le groupe doit fournir un livrable au final. Il est préférable que le client ne soit pas l'enseignant du module (qui attend simplement un rapport de plus pour éditer une note). Même si le client est enseignant, il doit interagir avec le groupe en tant que client extérieur : il a une attente précise (technique ou scientifique) à laquelle le groupe doit répondre.
- La note : La note finale va autant refléter la qualité du rendu (rapport ou soutenance) que la méthodologie mise en place, l'interaction avec le client, la volonté d'avancer, la qualité des propositions,... Bref, c'est le comportement d'ingénieur qui est noté. La plupart du temps, la qualité et le degré de réflexion face aux résultats est trop difficile à jauger d'un sujet à l'autre.
- Dimensionnement du projet : Une part de la réussite du projet repose sur son bon dimensionnement initial. Un projet trop ambitieux pour le temps imparti finit par frustrer les étudiants. Un projet trop facile gâche un temps précieux.

### 3.2 - Exemples de projets

Voici les exemples les plus parlants de projets que j'ai mis en place pour la filière Matériaux de Phelma.

- Projet d'ingénierie inversée (collab. G.Kapelski) : Etude en ingénierie inversée sur produits finis industriels. Cette étape complète l'analyse fonctionnelle de ce produit réalisée en amont (méthodologie historiquement portée à Phelma par G.Kapelski). Un exemple de projet sur des LED industrielles est présenté (Figure 4-9 à Figure 4-11).
- Projets en laboratoire (ou Projets multidisciplinaires) : Immersion dans un projet de recherche en cours dans les laboratoires associés à la filière Matériaux de Phelma (SIMaP, LEPMI). Grande diversité de projets proposés aux étudiants : du prototypage aux expériences synchrotron, de l'élaboration à la caractérisation,...
- Projets de simulations numériques (collab. G.Parry et R.Estevez) : Immersion dans un projet de recherche en simulation numérique. Initialement centrés sur les méthodes Elements Finis, ces projets couvrent aujourd'hui toutes les échelles de modélisation.
- Projets Intégrés CEMAM : Ces projets sont décrits plus bas dans la section relative au Labex CEMAM (cf § 4.3).

Je participe aussi annuellement à d'autres projets qui fonctionnent sur le même principe :

- Projets de Sélection des matériaux (Porteur = L.Salvo).
- Projet d'Analyse d'avarie (Porteur = A.Deschamps).
- Projet de groupe 1A (Porteur = P.Petitclair puis D.Riasseto)

Dans les chapitres 'Recherche' de ce manuscrit (chapitres 5 à 7), les intitulés de chaque projet de recherche sont accompagnés du nombre de projets que des étudiants Phelma ont réalisés sur le sujet.

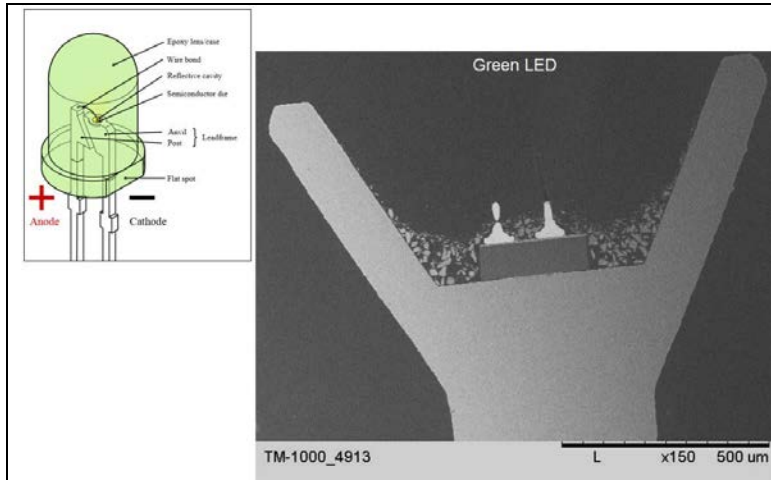


Figure 4-9 : LED verte observée au MEB en section transverse après deprocessing et polissage.

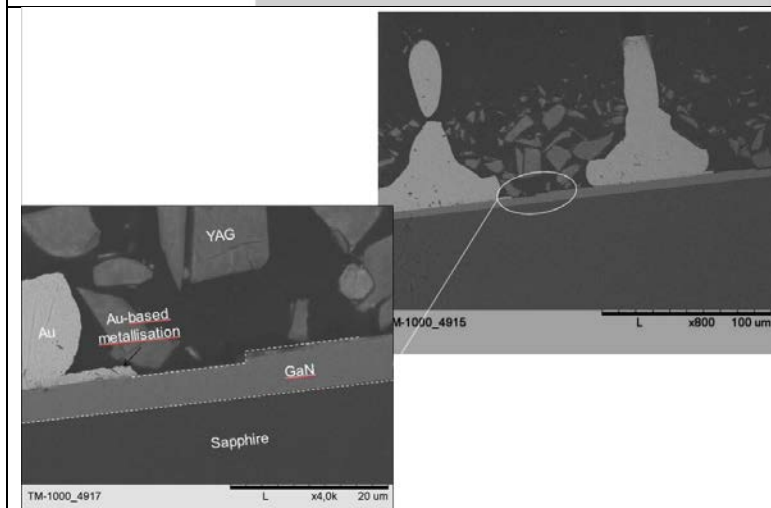


Figure 4-10 : Identification du film de GaN déposé sur substrat saphir. Contacts par wire-bonding avec fils d'or. Visualisation de la marche entre couches n et p. Identification des cristallites de YAG pour la conversion UV=>visible.

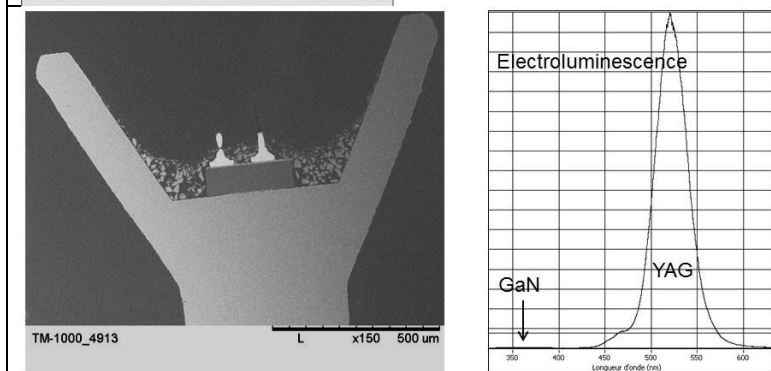
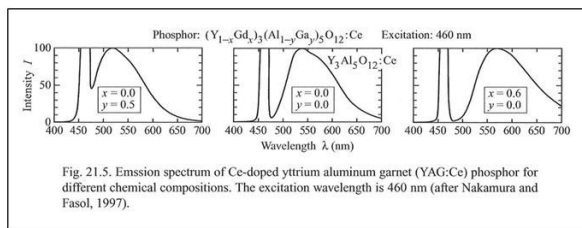


Figure 4-11 : Spectres d'électroluminescence. Identification des réponses du GaN et des cristallites de YAG.



## **4 - Autres actions de formation**

### **4.1 - Le CIME-Nanotech**

Le CIME-Nanotech est un ensemble de plateformes tournées vers la microélectronique et les nanotechnologies et qui couvrent l'hyperfréquence et l'optique guidée, les objets communicants, les microsystèmes, les capteurs et les nano-biotechnologies. Dès mon arrivée à Grenoble-INP, j'ai été impliqué dans des enseignements en salle blanche au CIME-Nanotech. Outre les TP standards de Phelma, j'interviens très régulièrement sur cette plateforme pour d'autres actions de formation : **Fête de la Science, programme Nano@School** (initiation de lycéens locaux aux micro- et nano-technologies et en particulier aux joies de la salle blanche), **le Summer Program** (formation d'étudiants internationaux aux micro- et nano-technologies),... J'ai aussi participé au montage d'un **TP sur la fabrication et la caractérisation d'une cellule PV en salle blanche** (TP monté en particulier par C. Ternon et A. Kaminski). Ce TP a fait l'objet de deux communications [1,2]. Entre 2008 et 2016, j'ai aussi fait partie du Conseil du CIME-Nanotech.

### **4.2 - Formation continue**

Depuis 2004, je travaille avec le département Formation Continue (FC) de Grenoble-INP pour le montage de formations à la demande. Depuis 2013, je suis un des points d'entrée du département dans la communauté « Matériaux » quand une nouvelle formation est demandée par un client. Ci-dessous les trois formations que j'ai entièrement mises en place :

- Défauts dans le silicium : Cette formation passe en revue les procédés de fabrication en microélectronique, ainsi que les défauts associés. Elle s'est tenue 2 fois pour le personnel de STMicroelectronics-Crolles et SOITEC. Elle a été le point d'amorce d'une thèse.
- Traitements thermiques dans les wafers : Cette formation se focalise sur les traitements thermiques et leurs effets sur les propriétés fonctionnelles des wafers de Si. Elle s'est tenue 3 fois pour le personnel de SOITEC.
- Les verres : concepts et applications : Cette formation passe en revue les grandes problématiques liées aux verres de silice : de l'élaboration aux propriétés fonctionnelles. Cette formation a été montée sur demande pour STMicroelectronics-Tours.

Dans le cadre du département FC, j'ai enseigné dans 10 formations montées sur demande (Caractérisations de dispositifs microélectroniques, Solidification du Silicium,...), ainsi qu'au CUEFA (Centre Universitaire d'Education et de Formation des Adultes).

### **4.3 - Volet « Formation » du labex CEMAM**

Le CEMAM (Centre of Excellence of Multifunctional Architected Materials), porté par Y. Bréchet, est un laboratoire d'excellence (Labex) dédié à la conception, la caractérisation et la compréhension de nouveaux multi-matériaux : **les matériaux architecturés**. Il s'agit de matériaux composites dont la distribution spatiale des phases est optimisée pour un cahier des charges complexe. L'intérêt de cette nouvelle famille de matériaux sera explicité au chapitre 6.

Ce Labex a été validé par l'ANR en 2011. Après avoir participé au montage de ce Labex, j'ai été en charge du volet « Formation » jusqu'en 2016. C'est dans ce cadre que j'ai développé et essayé de faire vivre une nouvelle forme de projets d'étudiants : les « Projets Intégrés CEMAM ». Il s'agit d'un cadre dans lequel des étudiants Phelma participent à un projet industriel au cours de leurs deux années de Master. L'objectif pour le Labex est d'amorcer (ou de soutenir) une collaboration de recherche avec une entreprise, en particulier si c'est une PME.



En pratique, ces projets impliquent de 1 à 3 étudiants, qui travaillent sur le sujet du « Projet Intégré CEMAM » sur une durée totale de 8-9 mois (Figure 4-12). Ils démarrent avec leur stage de Master 1, où ils travaillent à temps plein sur le sujet pendant les 4 mois du stage. A leur rentrée en Master 2, les étudiants continuent de travailler sur le sujet, mais seulement à mi-temps, jusqu'en février suivant : ils suivent les cours magistraux classiques de la filière « Matériaux », et le reste du temps est dédié à leur projet.

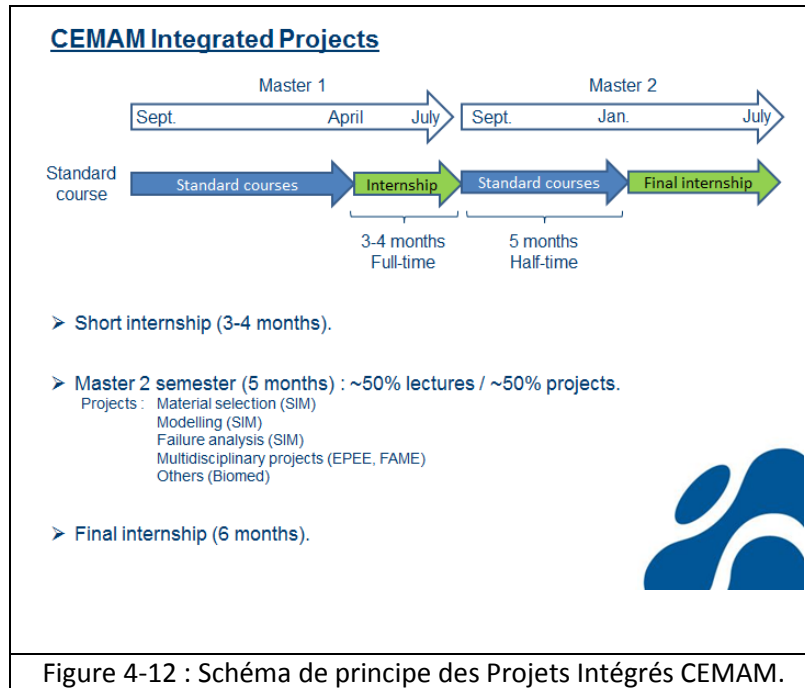


Figure 4-12 : Schéma de principe des Projets Intégrés CEMAM.

## 5 - Conclusion

La formation a tenu une place essentielle depuis mon recrutement. Deux phases distinctes peuvent être identifiées : les 10 premières années ont été dédiées à la mise en place pédagogique et à la gestion d'un cursus « Matériaux fonctionnels », puis une phase (~4 ans) où j'ai pu me consacrer à l'enseignement sans (trop) de responsabilités administratives. Lors de la première phase, la responsabilité de formations professionnalisantes m'a permis de les ajuster (tant dans le contenu que dans la forme) aux évolutions des besoins des futurs recruteurs. Dans ce domaine, une grande source de satisfaction provient essentiellement des retours positifs que l'on peut recevoir de la part de ces mêmes recruteurs.

## 6 - Références

- [1] C. Ternon, D. Constantin, A. Kaminski, L. Claudon, F. Volpi, Q. Rafhay, A. Bsiesy, Mise en place d'un TP de simulation, élaboration et caractérisation d'une cellule photovoltaïque de première generation, 11èmes Journées Pédagogiques du CNFM, pp 137-142, O. Bonnaud, H. Lhermite Eds, Université Rennes 1, ISBN 2-9522395-3-3 (2010)
- [2] A. Kaminski-Cachopo, C. Ternon, F. Volpi, D. Constantin, L. Vincent, Q. Rafhay, A. Bsiesy, Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques, 12èmes Journées Pédagogiques du CNFM, pp 59-64, T. Mohammed-Brahim, H. Lhermite Eds, Univ. Rennes 1, ISBN 2-9522395-4-1 (2012)

# 5 - Intégration de Matériaux Diélectriques pour la Microélectronique

## 1 - Introduction

Les matériaux à basse dimensionnalité sont au cœur de nombreux secteurs industriels : la microélectronique en premier lieu, les traitements de surface (barrières thermiques, revêtements anti-usure, multicouches optiques,...), la génération et le stockage d'énergie (cellules photovoltaïques, piles à combustible, batteries,...), les capteurs (caméras infra-rouge, jauges de déformation,...),...

Quel que soit le domaine applicatif, la fabrication de ces systèmes nécessite de rassembler plusieurs composants de base (ce qu'on appelle **l'intégration**), de les faire communiquer entre eux et avec le monde extérieur.

### 1.1 - Historique de l'intégration en microélectronique

D'un point de vue historique, c'est l'industrie de la microélectronique qui a été le moteur principal du développement scientifique et technique des films minces. Cette industrie a développé pendant près de 60 ans tout un ensemble de procédés qui ont permis la fabrication d'architectures multi-matériaux toujours plus complexes à des échelles toujours plus fines. Une revue très complète sur ces technologies peut être trouvée dans [Doering07]. Ces technologies, couramment désignées par l'appellation « **Technologies planaires** », ont permis la miniaturisation des composants depuis le centimètre jusqu'au nanomètre.

Le premier transistor (Figure 5-1) réalisé en 1946 par Bardeen, Schrockley et Brattain tient dans une boîte d'une dizaine de cm de côté. Près de 10 ans plus tard, le premier prototype de circuit intégré (proposé par Texas Instruments et seulement capable de réaliser des opérations élémentaires) faisait lui quelques centimètres de long. Par la suite, les dimensions des composants élémentaires n'ont cessé de décroître, en accord avec la

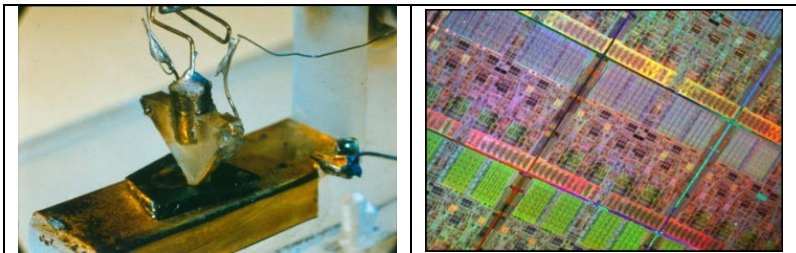


Figure 5-1 : Différentes générations de composants microélectroniques.

- A gauche: Réplique du premier transistor (1946).
- A droite : Vue d'un wafer de technologie Core i7 (~2012).

Les deux images sont sensiblement à la même échelle.

prédiction de Gordon Moore [Moore65]: une augmentation exponentielle de la complexité des circuits intégrés (Figure 5-2). Pendant plusieurs décennies, l'amélioration des performances des circuits a été obtenue par **simple réduction des échelles mais sans modifier les matériaux utilisés**. En 1997, l'introduction par IBM du cuivre (en remplacement de l'aluminium) pour les interconnexions métalliques a amorcé une toute nouvelle ère. A partir de là, l'éventail de matériaux intégrés n'a cessé de s'élargir (Figure 5-3). Chaque étape de ce développement est désignée comme un « nœud technologique » qui recouvre à la fois une famille de matériaux, une famille de procédés et un ensemble

de règles de conception (les « design rules »). Le nom de ce nœud technologique représente la taille caractéristique des plus petits composants pour cette génération de produits (Figure 5-4).

Depuis maintenant une dizaine d'années, les industriels de la microélectronique ont développé de nouvelles stratégies (Figure 5-5) : alors que certains poids lourds du domaine continuent la course à la miniaturisation (stratégie dite du « More Moore »), d'autres se sont engagés sur la voie de la diversification des fonctionnalités (stratégie dite du « More than Moore »). Cette dernière approche permet de travailler sur des marchés-niches (avec peu de clients, mais peu de concurrence) et donc avec une forte valeur ajoutée sur le développement de matériaux et procédés innovants (compatibilité avec le vivant [Karunwi13], conditions extrêmes [Raskin16],...). Toutes ces tendances sont annuellement reformulées par l'International Technology Roadmap for Semiconductors [ITRS15].

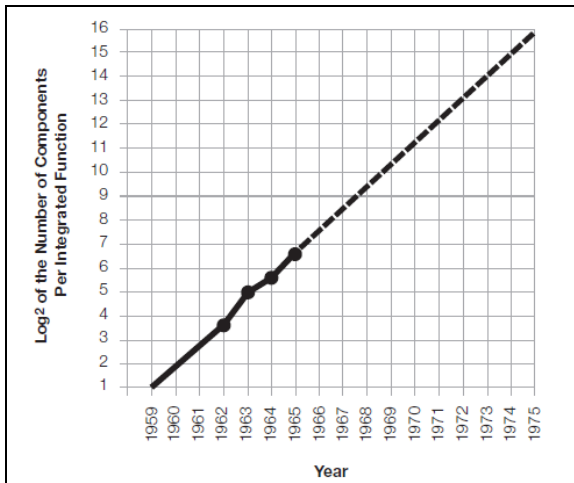


Figure 5-2 : Prédiction originelle de G.Moore [Moore65]

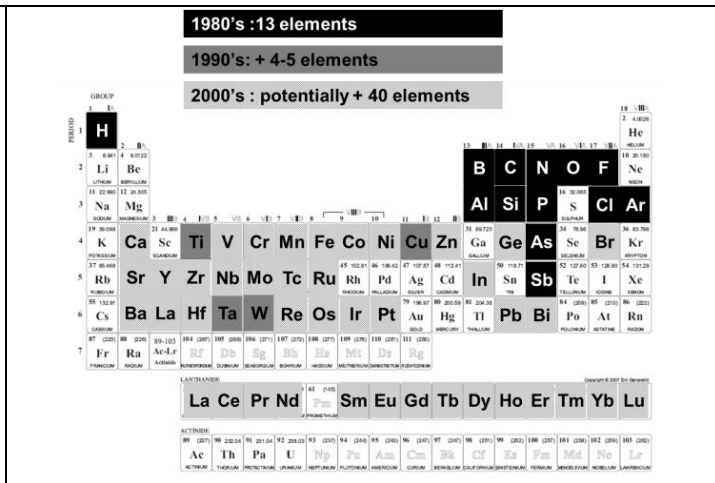


Figure 5-3 : Chronologie de l'intégration de nouveaux éléments en salle blanche. Inspiré de [Joubert09].

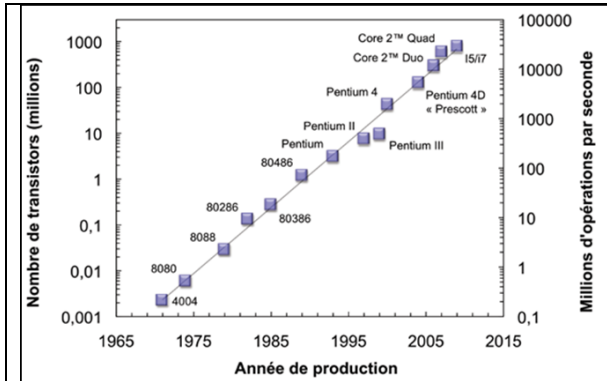


Figure 5-4 : Evolution de la densité d'intégration.

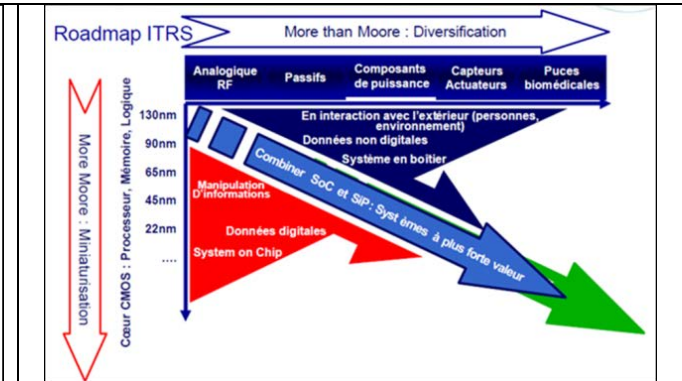


Figure 5-5 : « More Moore » contre « More than Moore ».

## 1.2 - L'intégration de nouveaux matériaux

Du point de vue « Matériaux », le fil conducteur historique de cette miniaturisation a été le compromis entre trois objectifs (Figure 5-6) :

### a - La performance pure

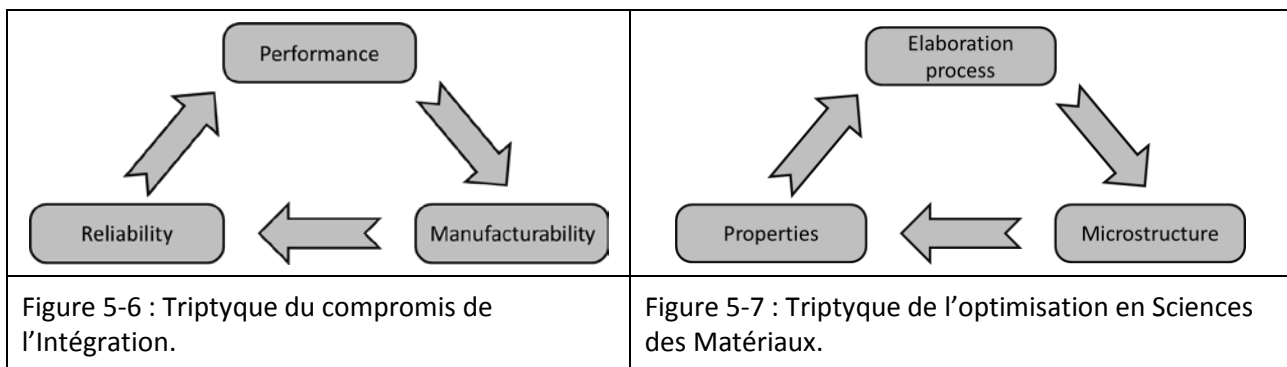
Un nouveau matériau ou un nouveau procédé sera intégré dans un produit industriel à condition qu'il permette un gain de performance : meilleure conductivité, moindre couplage capacitif, meilleure transparence optique,... Ce gain en performance doit déjà être clairement validé avant intégration dans un produit. Comme toujours en Sciences des Matériaux, l'optimisation de cette performance repose sur le triptyque : « Procédés d'élaboration » ↔ « Microstructure » ↔ « Propriétés » (Figure 5-7).

### b - La capacité d'intégrer ce matériau (la « manufacturability », en anglais)

L'industriel doit développer tout un processus (une succession de procédés) permettant d'intégrer ce nouveau matériau dans un produit, qui est lui-même une architecture complexe combinant d'autres matériaux. Ainsi, cette étape d'intégration ne doit pas trop affecter ni ce nouveau matériau, ni les autres environnants. Le dilemme typique est la limitation du budget thermique pour éviter la diffusion d'impuretés métalliques (typiquement 400°C pour quelques dizaines de minutes aujourd'hui). De plus les performances propres du matériau nouvellement intégré doivent rester suffisamment élevées malgré l'intégration (risque de dégradation de la conductivité par affinement de la microstructure, risque d'augmentation de la constante diélectrique d'un isolant d'interconnexions,...).

### c - La fiabilité

Si les deux éléments précédents sont validés, il faut ensuite s'assurer que les performances perdurent suffisamment longtemps pour ne pas devenir le cheval de Troie du produit industriel final. Il est donc essentiel à la fois d'étudier les mécanismes de dégradation des matériaux, mais aussi de prédire la durée de vie du système.



## 1.3 - Les niveaux technologiques « Front-End » et « Back-End »

Depuis l'intégration des premiers transistors à effet de champ (MOSFET) dans les années 70, et avec le développement des technologies Complementary-MOS (qui combinent des transistors MOSFET de types complémentaires), les puces électroniques présentent une structure globalement inchangée (Figure 5-8) : des **composants actifs** réalisés sur un substrat semiconducteur (MOSFET, diodes,...), le tout recouvert de toute une **architecture complexe de « filerie » métallique** permettant à ces composants de

communiquer les uns avec les autres et avec le monde extérieur. L'ensemble de cette filerie est aujourd'hui réalisé en cuivre, et elle constitue les **interconnexions** d'une puce.

D'un point de vue technologique, ces deux niveaux de couches dans la puce correspondent à des familles de procédés très différentes, dont les appellations font référence à leur situation dans la ligne de production :

- Le premier niveau est le « **Front-End** » (ou Front-End of Line, pour « Début de ligne de production »). Ce niveau correspond à l'ensemble des procédés de fabrication des composants actifs, depuis la réception du substrat vierge, jusqu'à la réalisation des contacts. Tous les matériaux intégrés à ce stade supportent des traitements thermiques sévères (jusqu'à 1200°C pour des durées très limitées). Toute source de contamination métallique (Cu, Al,...) y est interdite.
- Le second niveau est le « **Back-End** » (ou Back-End of Line, pour « Fin de ligne de production »). Il couvre tous les procédés à partir du moment où un métal a été intégré. Les traitements thermiques y sont très contraints (300-400°C pour des durées de l'ordre de la dizaine de minutes).

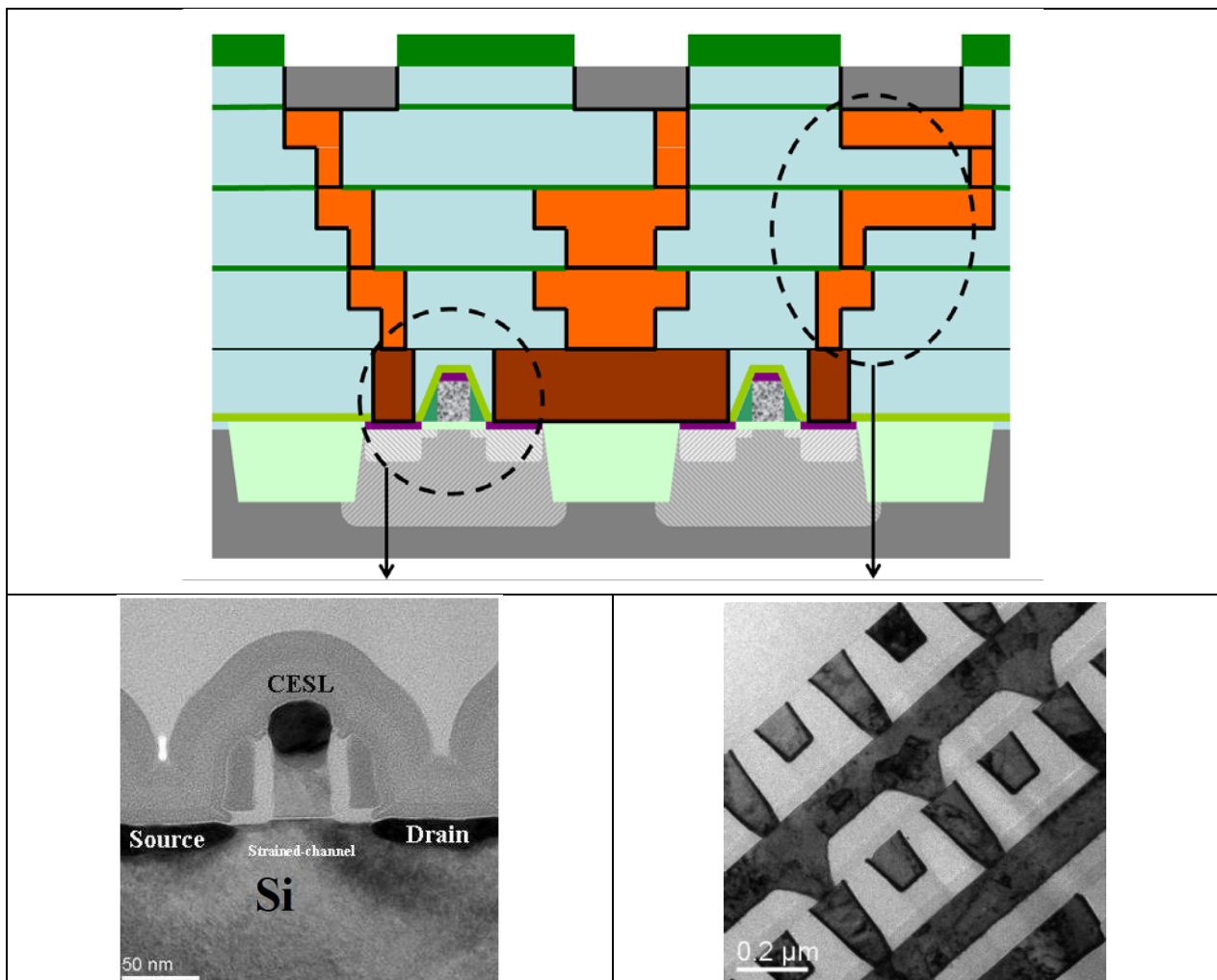


Figure 5-8 : Les différents niveaux d'une puce microélectronique.

- En haut, le schéma de la section transverse d'une puce.
- En bas à gauche, vue MET d'un transistor MOS. (Image : STMicroelectronics).
- En bas à droite, vue MET d'une structure d'interconnexions. (Image : STMicroelectronics).

## 1.4 - Performance et fiabilité des structures d'interconnexions

### 1.4.1 - Les critères de performance

Les deux critères permettant de mesurer la performance des puces électroniques sont (1) la vitesse de travail (fréquence d'horloge, Figure 5-9) et (2) la capacité de stockage par unité de surface (densité des composants, Figure 5-4).

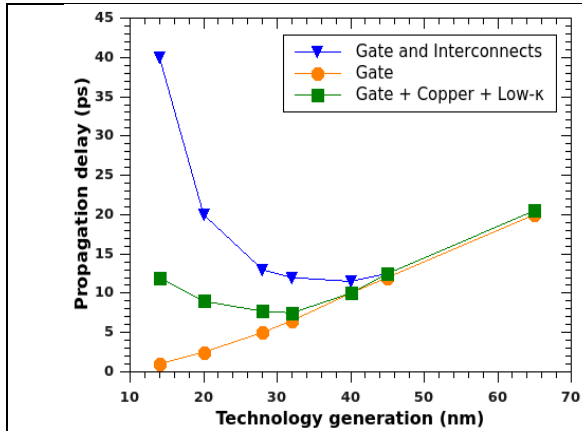


Figure 5-9 : Les retards à la propagation en fonction des nœuds technologiques.

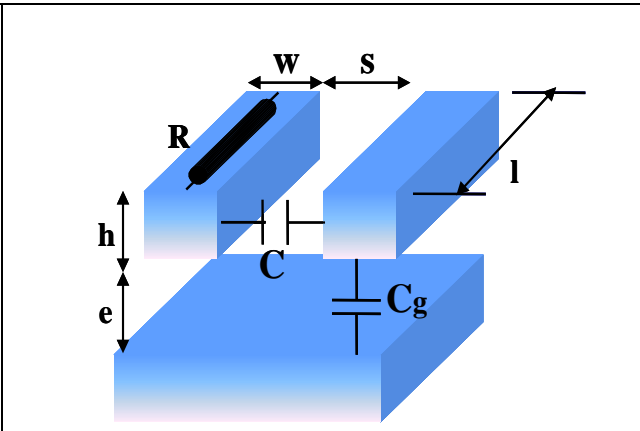


Figure 5-10 : Schéma électrique d'une structure d'interconnexions.

La miniaturisation des composants actifs (en Front-End) a permis d'améliorer la fréquence de travail des puces. Cette tendance se heurte aux délais de propagation dans les interconnexions : le rapprochement spatial des lignes d'interconnexion augmente le couplage capacitif entre ces lignes, et donc retarde la propagation des signaux. Ce retard  $\tau$  est très bien décrit par l'expression :

$$\tau = R \times C$$

La résistance  $R$  est celle des lignes métalliques, et la capacité  $C$  est celle du couplage capacitif entre lignes voisines (Figure 5-10). Au premier ordre, la résistance est proportionnelle à la résistivité  $\rho$  du métal constituant la ligne (nous verrons plus tard l'importance des couches d'encapsulation), et la capacité est proportionnelle à la constante diélectrique  $\epsilon_r$  de l'isolant. Ce qui nous amène à :

$$\tau \propto \rho \times \epsilon_r$$

#### a - Choix du métal et de la barrière de diffusion

Du côté des lignes métalliques, on voit clairement l'intérêt à remplacer l'aluminium ( $\rho = 2.8 \mu\Omega.cm$ ) par le cuivre ( $\rho = 1.7 \mu\Omega.cm$ ). C'est ce qui a été réalisé en 1997 par IBM. D'un point de vue industriel, ce simple changement a signifié un véritable saut technologique vers ce qu'on appelle la technologie Damascène : du fait du manque de procédés de gravure fiable pour le cuivre, il a fallu inverser l'ordre des procédés de fabrication.

Le cuivre étant un véritable poison électrique pour le silicium et la silice, il a fallu mettre en place des barrières de diffusion qui encapsulent ces lignes de cuivre. Le choix des matériaux s'est porté sur des nitrures : TaN, TiN, SiN,... Dans le cas des nitrures métalliques, il a été essentiel d'optimiser sa conductivité et son épaisseur. En effet, cette barrière occupe une part non négligeable de la section de la ligne dédiée à la circulation du courant. Or ce nitrure étant bien plus résistif que le cuivre (d'un facteur  $\sim 100$ ), on comprend que trop résistif ou trop épais il augmentera la résistance de la ligne, trop fin il ne

jouera plus son rôle de barrière de diffusion. On voit ici que ces critères sont antinomiques, il va donc falloir trouver des compromis entre propriétés intrinsèques et procédés d'élaboration.

b - Choix du matériau isolant

En terme de matériau isolant, il faut s'appuyer sur la relation de Clausius-Mosotti pour mieux appréhender le problème (Cf Chapitre 3 - §1.2) :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3}$$

Cette expression peut être réécrite comme suit :

$$\epsilon_r = \frac{3 + 2N\alpha}{3 - N\alpha}$$

On voit ici que **les deux facteurs permettant de diminuer la permittivité sont la polarisabilité des dipôles et la densité volumique de dipôles**. Depuis les débuts de la microélectronique, l'isolant utilisé était la silice (SiO<sub>2</sub>) pour son fort champ de claquage, sa compatibilité avec le silicium, et sa stabilité thermique,... Dans le cas d'un matériau iono-covalent comme la silice, la polarisabilité est essentiellement ionique (donc liée à la différence d'électronégativité entre les éléments). Avec l'intégration du cuivre en 1997, cette silice a d'abord été conservée avant que des silices dopées soient introduites dans les années 2000 : SiOF (silice dopée au fluor) puis SiOCH (silice avec des groupes méthyle) [Grill14]. Dans ces nouvelles générations de silice, certaines liaisons Si-O (à forte différence d'électronégativité) sont remplacées par des liaisons Si-C (à faible différence d'électronégativité) [Rouessac05], [Carey00] [Lide03] [Morgen00]. En application directe de la relation de Clausius-Mosotti, ces choix ont réduit la permittivité effective de la silice (Figure 5-11). Arrivée à la limite de solubilité de ces éléments, l'application de la relation de Clausius-Mosotti a requis la diminution de la densité de dipôles, ce qui a amené à introduire de **la porosité dans ces SiOCH** (au nœud 45nm) (Figure 5-11). Cette fois, c'est la diminution de la densité de dipôles qui a mené à la réduction de la constante diélectrique. L'introduction de groupes méthyle (-CH<sub>3</sub>) et de porosité a ainsi permis une nette amélioration des performances, mais aux dépens d'une dégradation de la fiabilité des produits.

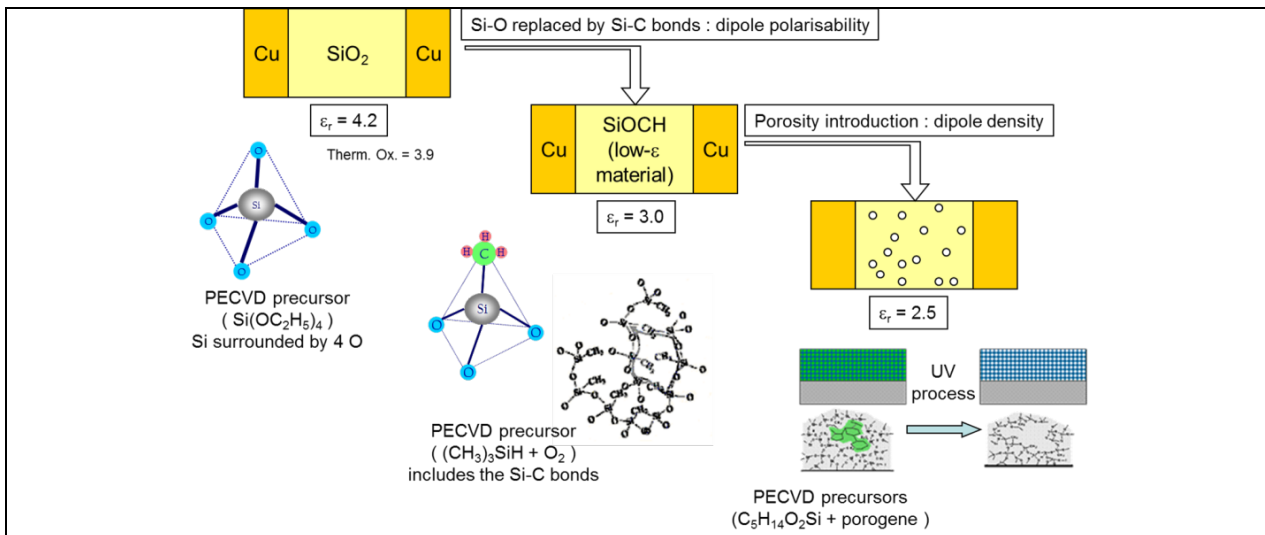


Figure 5-11 : Evolution des diélectriques d'interconnexion au regard de la relation de Clausius-Mosotti.



### 1.4.2 - Fiabilité

La fiabilité d'un composant peut être définie comme la probabilité qu'un dispositif remplisse sa mission dans un environnement donné pour une période de temps déterminée. L'évolution du taux de défaillance (c'est-à-dire le nombre de dispositifs défaillant par unité de temps) suit classiquement une courbe en forme de baignoire (Figure 5-12). Les trois stades de défaillance sont : les défaillances de jeunesse (1), une période de durée de vie utile (2) et enfin les défaillances correspondent au vieillissement dû aux contraintes électriques ou thermiques auxquelles est soumis le produit (3). Dans ce manuscrit, c'est cette dernière partie qui va nous intéresser. Le défi est de corrélater statistiquement cette défaillance à des mécanismes physico-chimiques.

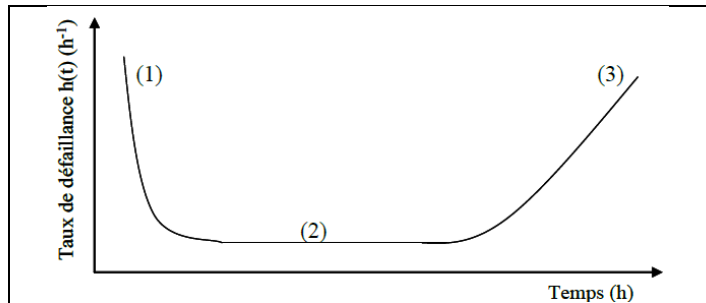
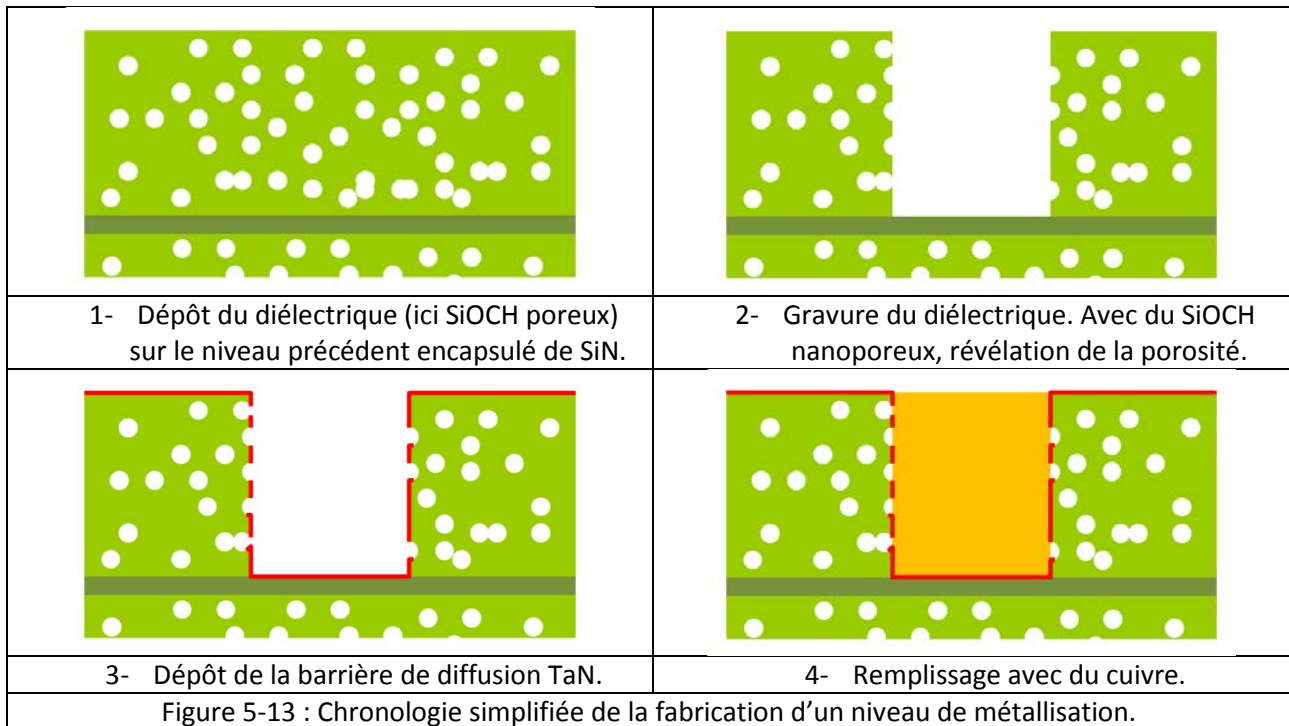


Figure 5-12 : Courbe de mortalité des puces microélectroniques.

### 1.5 - Objectif de l'étude : Maitrise de l'intégration du SiOCH nanoporeux

En technologie Damascène, la chronologie de la fabrication d'un niveau de métallisation peut se résumer en 4 grandes étapes « Procédé » (Figure 5-13) : le dépôt du diélectrique, sa gravure, le dépôt de la barrière de diffusion et le remplissage par du cuivre.



Pour comprendre les défis liés à l'intégration de ce SiOCH nanoporeux, il faut se resituer dans les années 2000, lorsque le diélectrique standard en production était un SiOCH dense. Dans les sections qui suivent,



**on va s'intéresser au SiOCH nanoporeux dont l'intégration n'avait pas encore la maturité industrielle qu'on lui connaît aujourd'hui.**

Dans le cadre de mes collaborations avec STMicroelectronics, j'ai donc travaillé sur les trois premières étapes de l'intégration du SiOCH nanoporeux : la caractérisation électrique 'En-Ligne' de ce diélectrique (thèse D. Fossati, 2009), la fiabilisation de l'interface diélectrique/barrière (thèse M. Aimadeddine, 2008) et enfin l'optimisation des dépôts de barrière sur ce diélectrique (thèse M. Aimadeddine et stage L. Cadix). En complément, j'ai travaillé sur l'aspect 'Fiabilité', en cherchant à prédire leurs durées de vie avec des modèles physiques (thèses M. Vilmay, 2010 et E. Chery, 2014).

Ce manuscrit présente une sélection de ces travaux. Je commence par montrer l'effet de l'introduction de porosité sur les mécanismes de fuite dans les SiOCH. Ensuite, je présente comment une fonctionnalisation de surface de ce SiOCH permet de minimiser cet effet, ainsi que les bénéfices de cette fonctionnalisation pour le dépôt de la barrière TaN. Enfin, je présente brièvement quelques résultats de nos études sur la fiabilité de ces structures. Pour toutes ces études, le fil conducteur reste **l'optimisation du procédé de fabrication en vue d'améliorer la performance électrique et la fiabilité du produit final.**

## **2 - Intégration du SiOCH nanoporeux : de la performance à la fiabilité**

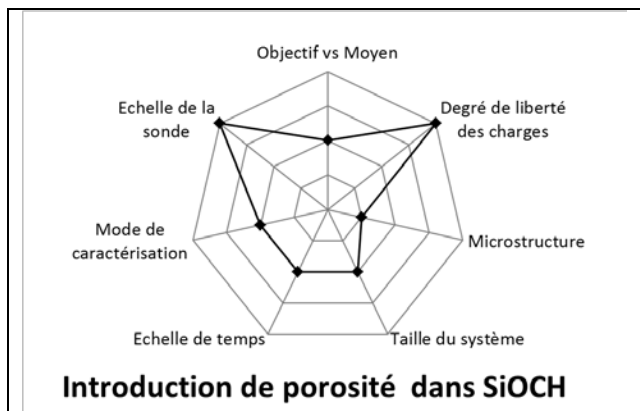
Production : 4 thèses – 1 stage au SIMaP - 8 articles ACL (+1 ACL soumis en Octobre 2017) – 9 proceedings – 4 projets d'étudiants Phelma

Collab. : M. Aimadeddine (Doct.), D. Fossati (Doct.), M. Vilmay (Doct.), E. Chery (Doct.), L. Cadix (Stag.), V. Arnal (STMicro.), A. Farcy (STMicro.), J. Torres (STMicro.), N. Jourdan (STMicro.), J.C. Royer (STMicro.), D. Roy (STMicro.), X. Federspiel (STMicro.), E. Blanquet (SIMaP), G. Berthomé (SIMaP).

Cette section est une sélection de plusieurs études réalisées en une dizaine d'années avec STMicroelectronics sur l'intégration de matériaux « Back-End », c'est-à-dire au cœur des interconnexions cuivre. Toutes les structures ont été fabriquées par STMicroelectronics. Certaines ont été caractérisées à STMicroelectronics, d'autres au SIMaP. Dans tout ce chapitre, la science des matériaux est au service des performances électriques.

### **2.1 - Effet de la porosité du SiOCH sur les mécanismes de fuite**

En quoi cette porosité peut-elle perturber les structures d'interconnexion ? La Figure 5-14 montre des profils RBS du tantale déposé sur différentes générations de SiOCH en pleine-plaque : SiOCH dense ( $k=3$ ), SiOCH poreux (26% de porosité,  $k=2.5$ ) et SiOCH poreux (30% de porosité,  $k=2.3$ ). On voit ici clairement que l'augmentation de la fraction volumique de pores favorise la migration des précurseurs métalliques pendant le dépôt ALD de la barrière TaN (Figure 5-15). Cette observation montre que la porosité amène au dépôt d'une barrière TaN plus diffuse, et donc moins efficace. Cela laisse aussi supposer que cet étalement de la barrière risque d'affecter l'injection de charges dans le diélectrique.



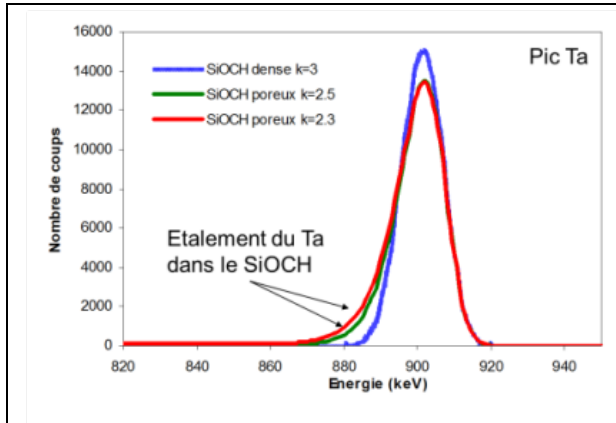


Figure 5-14 : Analyses RBS montrant l'étalement du Ta dans les SiOCH nanoporeux. De [Aimadeddine08b].

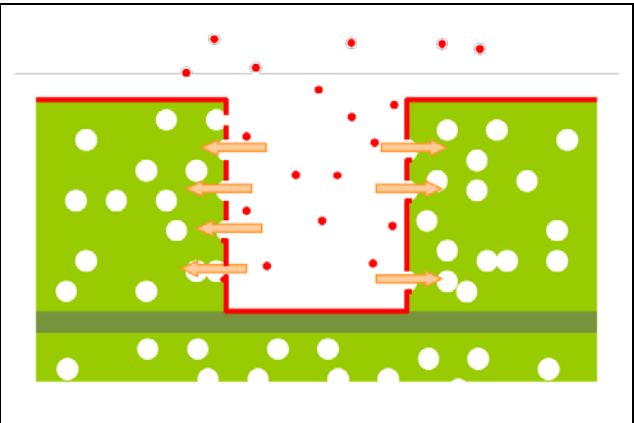


Figure 5-15 : Mécanisme de pénétration du TaN dans les SiOCH nanoporeux pendant le dépôt ALD.

Comme tout diélectrique, ces SiOCH présentent des courants de fuite. Les mécanismes de conduction ont été étudiés sur ces structures afin d'identifier l'origine de ces fuites. Un exemple typique de nos études sur le sujet est montré sur la Figure 5-16 [Aimadeddine08a]. On peut y voir d'abord les courbes courant-tension (I-V) à différentes températures, qui ont été comparées aux modèles de la littérature (cf Chapitre 3 - §3.2). On a identifié le mécanisme de type Poole-Frenkel comme le mécanisme dominant. A partir de là, la dépendance du courant avec la température pour différents champs électriques permet d'extraire la profondeur du piège électronique.

Le tableau récapitulatif (Figure 5-16-Bas-Droite) montre ainsi que **la porosité rend les pièges moins profonds** (i.e. ils se rapprochent du bord de la bande conduction). Ce phénomène n'a pas encore été clairement expliqué à notre connaissance dans la littérature (par DFT par exemple). L'origine de cette tendance peut être le changement de nature des sites de fuite, ou bien des effets purement stériques à l'échelle atomistique (confinement de liaisons pendantes). Nous y reviendrons dans le chapitre sur les perspectives.

En parallèle de cette dérive, **on observe à la fois la dégradation du courant de fuite** (ce qui est logique pour un phénomène thermiquement activé comme le mécanisme Poole-Frenkel) et **la dégradation de sa fiabilité** (champ de claquage, Figure 5-16-Bas-Droite). On peut donc se demander si ces deux phénomènes sont liés et si on peut les modérer en améliorant le procédé de fabrication.

Il est à noter qu'identifier le mécanisme Poole-Frenkel comme le mécanisme de fuite dominant signifie qu'il est le plus lent des mécanismes régissant la fuite. Or il repose sur le déplacement de charges déjà présentes dans le diélectrique. On peut en conclure que l'injection de charges depuis la ligne métallique est plus efficace que le transport dans le diélectrique. Ce dernier point signifie que **l'interface TaN/SiOCH est critique**.

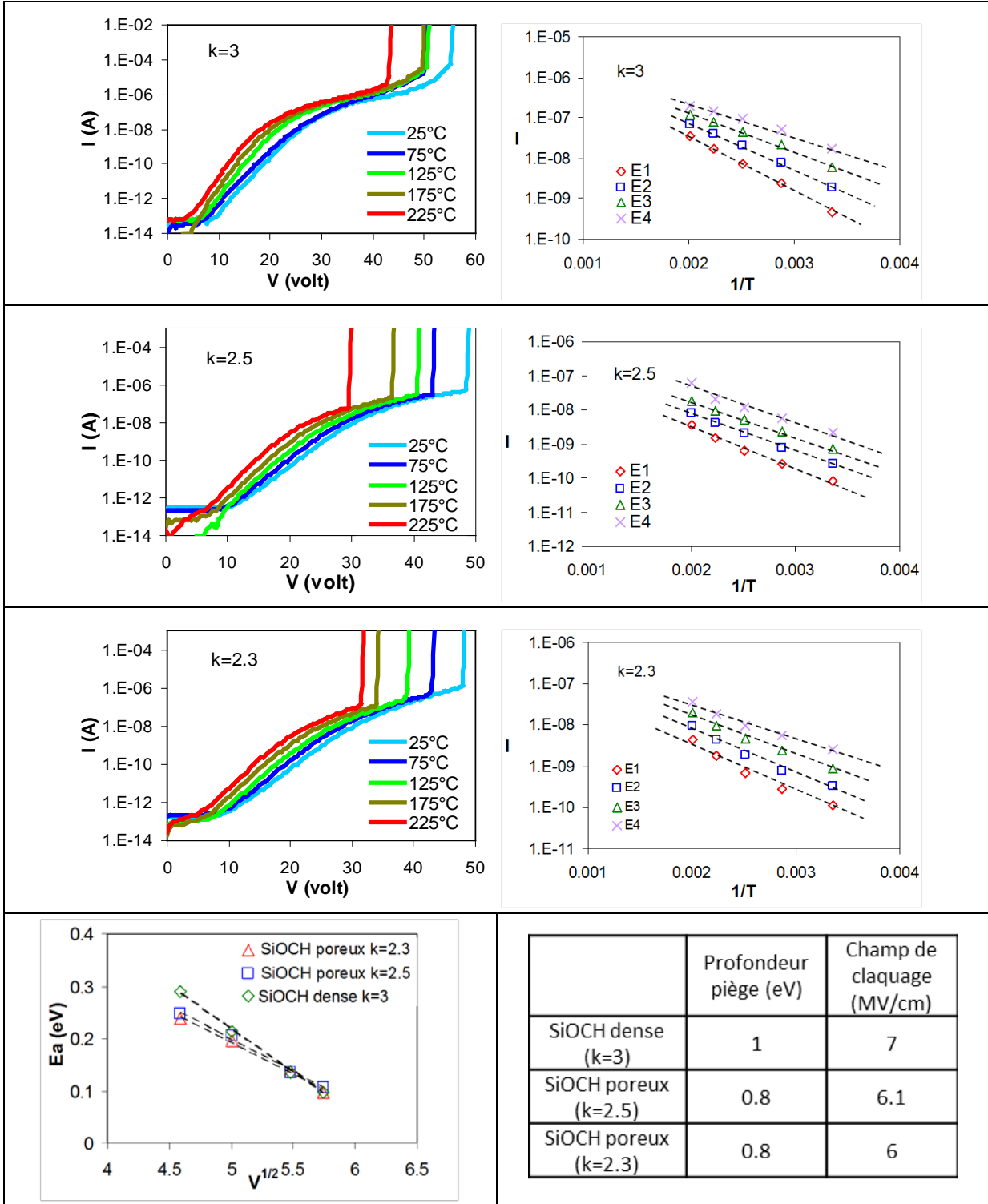


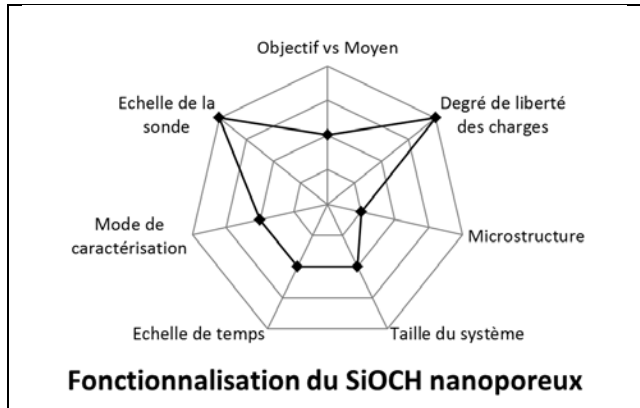
Figure 5-16 : Bilan des caractérisations sur différentes générations de SiOCH (SiOCH dense et deux générations de SiOCH nanoporeux). De [Aimadeddine08a].

- Les 3 premières lignes : courbes I-V et I-T sur les 3 générations.
- En bas à gauche : évolution de la barrière d'activation Poole-Frenkel avec la tension.
- En bas à droite : Profondeurs des pièges et champs de claquage.

## 2.2 - Dépôt d'un film de SiO<sub>2</sub> dense pour fermer la porosité dans les tranchées

On travaille ici à l'étape 2 de la Figure 5-13.

On vient de discuter du rôle critique de l'interface TaN/SiOCH. Ce film de SiOCH subit tout un ensemble de procédés qui sont connus pour y introduire des défauts (gravures plasma [King13], polissage mécano-chimique [Dubois10],...) Plusieurs pistes ont été explorées pour fiabiliser cette interface. Une première solution a consisté à optimiser la chimie de gravure des lignes (étape 2 de Figure 5-13). Nous avons ainsi montré comment des plasmas réducteurs permettent d'éviter la déplétion en groupes méthyles [Aimadeddine05]. Nous avons aussi étudié la possibilité de **fonctionnaliser la surface de ce SiOCH poreux en le recouvrant d'une fine couche de matériau dense** (Figure 5-18). L'objectif était donc de fermer la porosité qui est révélée sur les flancs de ligne lors de la gravure.



Les critères de sélection pour cette couche étaient assez contraignants : elle devait avoir une permittivité la plus faible possible afin de ne pas trop impacter la permittivité globale après intégration, elle devait être disponible en épaisseur très fine (max. 10nm) pour ne pas trop impacter la résistance de la ligne, et elle devait être compatible avec les procédés d'intégration Damascène. Ces critères ont porté vers une couche de SiO<sub>2</sub> (permittivité k=4.2) déposée par procédé chimique en phase vapeur (CVD).

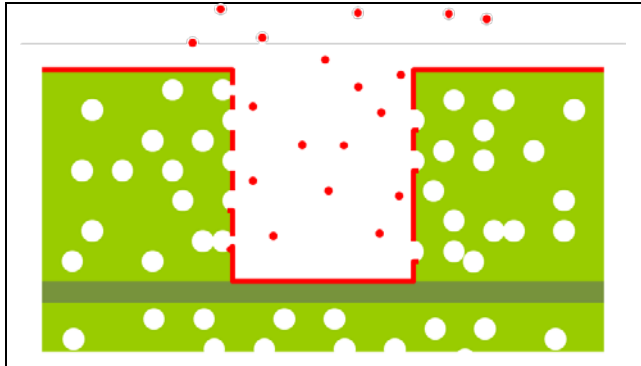


Figure 5-17 : Dépôt de TaN par ALD dans une tranchée de SiOCH nanoporeux.

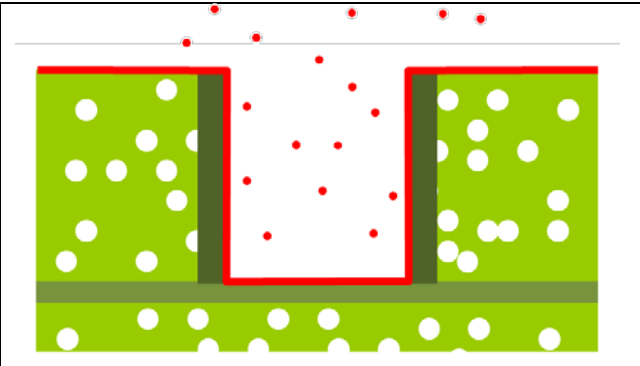
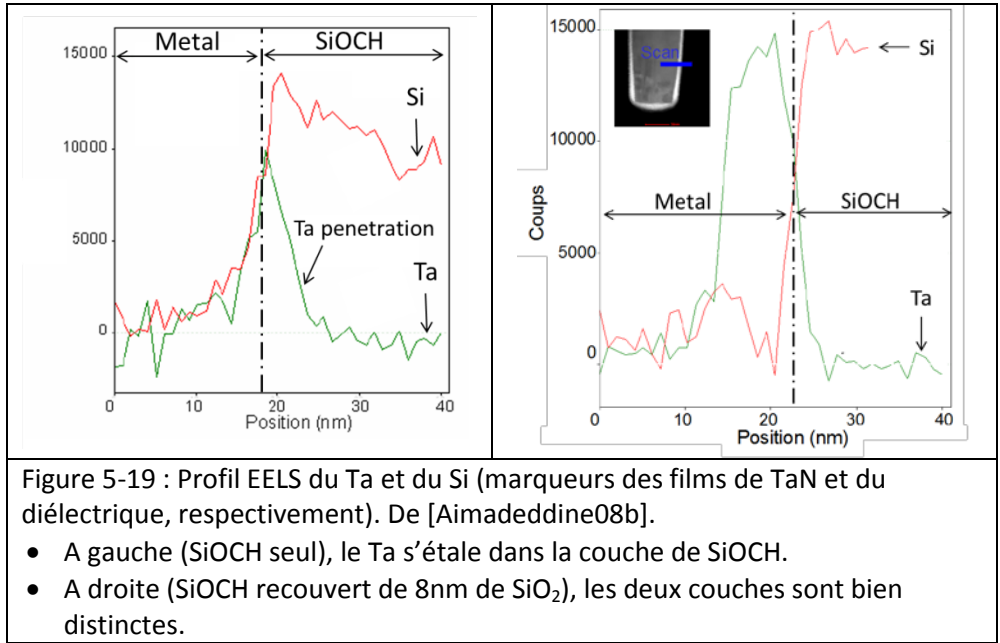


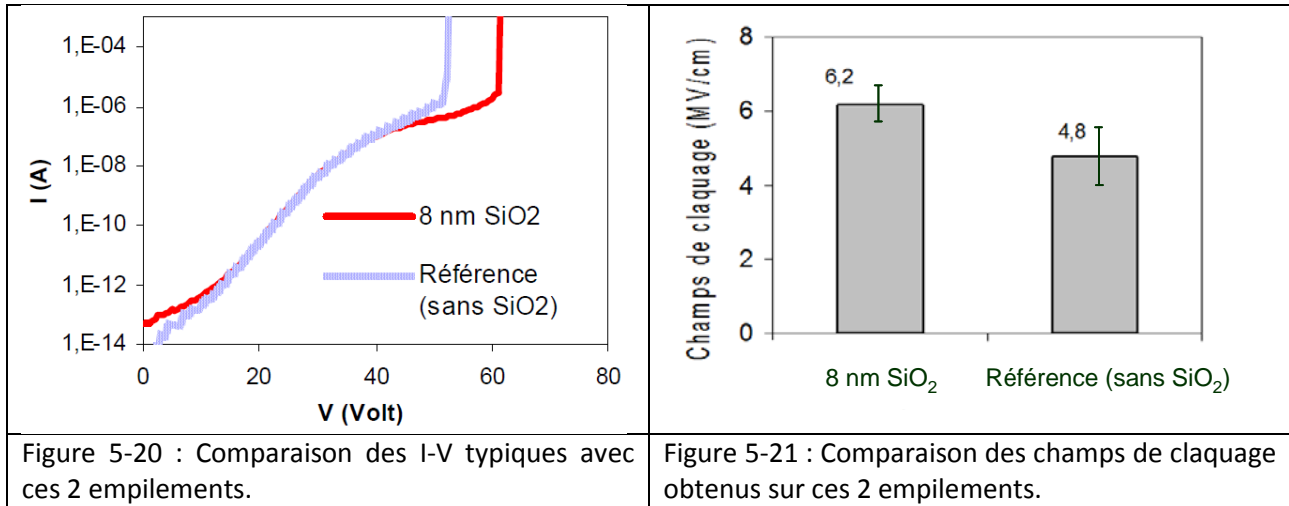
Figure 5-18 : Dépôt de TaN par ALD dans une tranchée de SiOCH nanoporeux encapsulé de SiO<sub>2</sub>.

La Figure 5-19 compare les profils de tantale sur les flancs des lignes obtenus sur des structures avec ou sans film de silice [Aimadeddine08b]. Sur l'échantillon de référence, le tantale s'étale dans le diélectrique, ce qui montre bien la pénétration des précurseurs à base de Ta pendant le dépôt de la couche TaN par ALD. En revanche, cette pénétration n'est pas observée lorsque la couche de silice est déposée en protection.



Les courants de fuite (Figure 5-20) semblent ne pas avoir été impactés par l'introduction de cette couche diélectrique. Ce résultat est en cohérence avec un mécanisme de fuite de type Poole-Frenkel dans le massif du diélectrique.

D'un point de vue 'Fiabilité', le champ de claquage a augmenté de 4.8 (+/-0.8) à 6.2 (+/-0.5) MV/cm (Figure 5-21) avec l'intégration de cette couche de silice dense. De même les distributions de durée de vie montrent une claire amélioration de la fiabilité avec cette couche.



Cette étude a clairement montré l'importance de l'intégrité de la barrière de diffusion TaN pour assurer une bonne fiabilité diélectrique. **En fermant la porosité des flancs de ligne, la couche SiO<sub>2</sub> a empêché toute pénétration de la barrière métallique dans le diélectrique poreux.** Cette étape assure la continuité et l'intégrité de la barrière TaN et prévient toute diffusion du cuivre de la ligne améliorant ainsi les champs de claquage diélectrique.

### 2.3 - Dépôt de la barrière TaN sur du SiOCH nanoporeux fonctionnalisé

On travaille ici aux étapes 2 et 3 de la Figure 5-13.

La solution de l'encapsulation du SiOCH par un film mince de silice dense impose que la barrière de diffusion TaN soit ensuite déposée sur une surface de silice (Figure 5-18). Nous devons donc étudier l'impact de la physico-chimie de cette nouvelle surface sur les propriétés de la barrière TaN déposée par ALD-CVD ([Volpi08], [VolpiXX]). Cette étude a été réalisée sur des diélectriques 'pleine-plaque' (pas d'intégration).

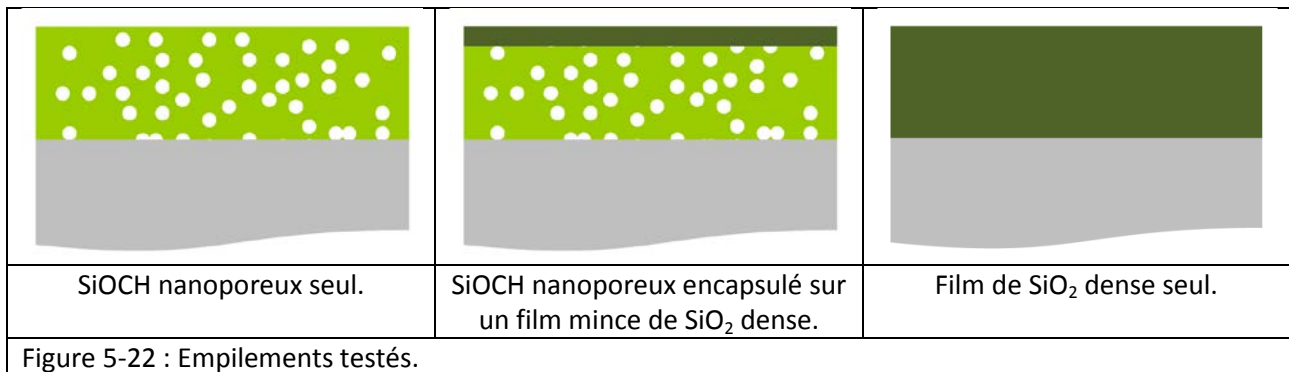
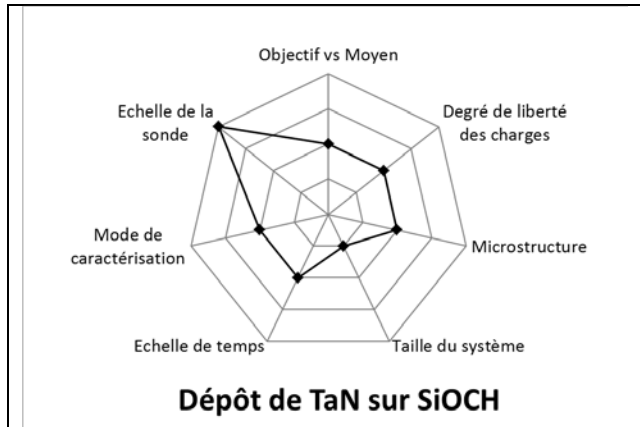


Figure 5-22 : Empilements testés.

Tout d'abord, on peut voir que la morphologie des films est drastiquement affectée par la physico-chimie de la surface (Figure 5-23) : alors qu'un film continu est obtenu sur la silice pure, c'est une croissance par ilots qui est observée sur SiOCH poreux.

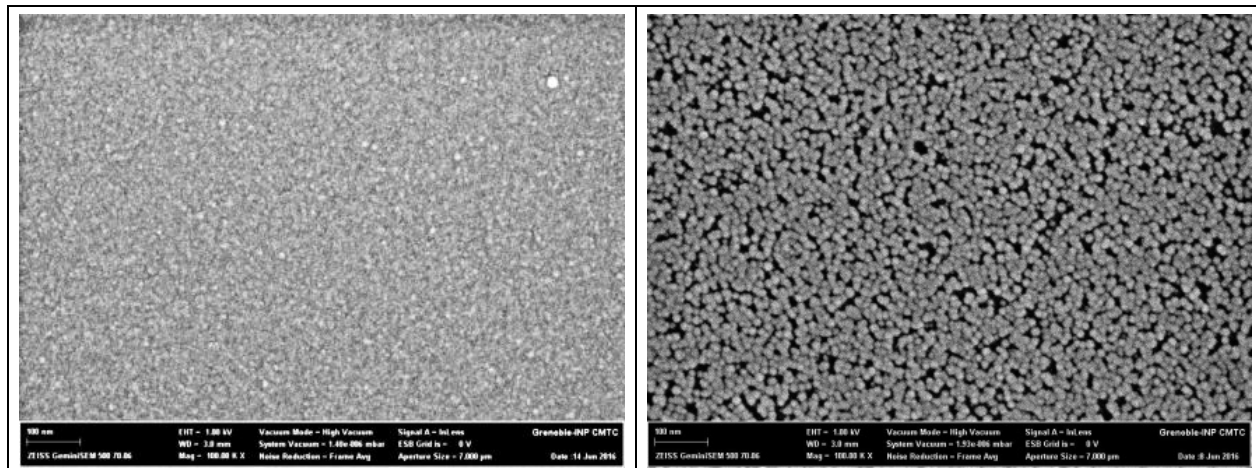


Figure 5-23 : Vues MEB des morphologies des films de TaN déposés sur substrat SiO<sub>2</sub> dense (gauche) ou SiOCH nanoporeux (droite).

Nous avons expliqué cette différence de comportement par des analyses XPS (Figure 5-24) qui ont montré la plus grande réactivité des surfaces SiO<sub>2</sub>, probablement grâce à une plus grande densité de sites actifs (groupes silanol) pour la germination du TaN. Nous avons ainsi montré que le film de silice

évite le temps d'incubation observé sur SiOCH (Figure 5-24-Milieu). Poussant l'étude plus loin, nous avons montré que la germination du TaN nécessite la présence d'îlots de TaO<sub>x</sub> : les premiers précurseurs de tantale réagissent d'abord avec les atomes d'oxygène de la silice/SiOCH, ce qui génère une surface de TaO<sub>x</sub> (Figure 5-25-Gauche) sur laquelle la germination de TaN est enfin possible. Nous avons aussi corrélé ce mécanisme aux différents chemins de diffusion des précurseurs adsorbés en surface (Figure 5-25-Droite).

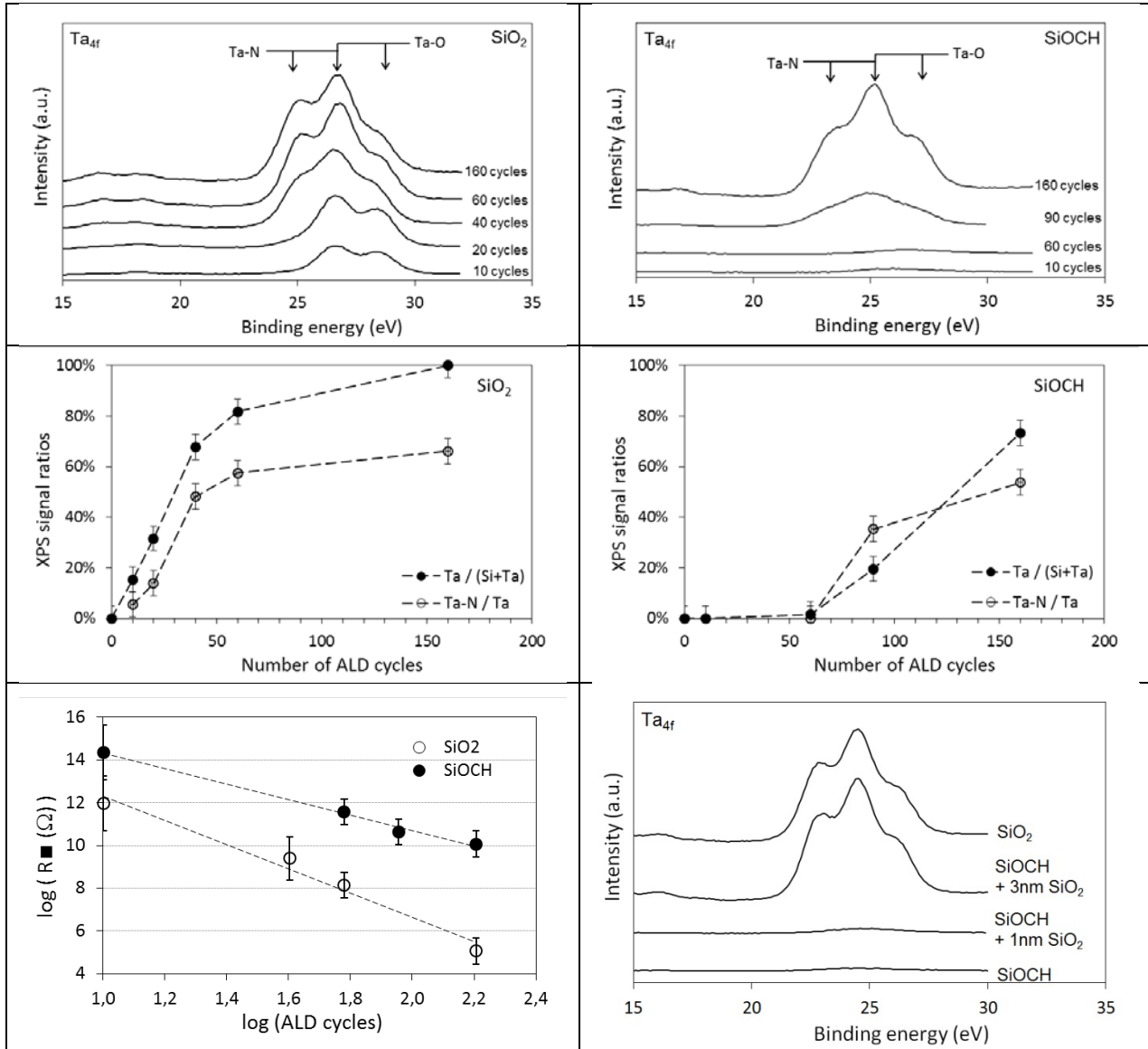


Figure 5-24 : Analyses XPS et électriques des films de TaN déposés sur SiO<sub>2</sub> dense et SiOCH.

- En haut : Suivi du pic de tantale à différentes étapes du dépôt ALD.
- Au milieu : Evolution de la stœchiométrie de la surface au cours du dépôt ALD.
- En bas à gauche : Evolution de la résistivité des films au cours du dépôt ALD.
- En bas à droite : Evolution du pic de tantale avec la fonctionnalisation de la surface.

Enfin, le suivi de la conductivité de ces films pendant les premiers stades de croissance ALD montre que le TaN déposé sur une silice dense est plusieurs décades plus conducteur que sur SiOCH (Figure 5-24-Bas-Gauche), et ce malgré la percolation sur SiOCH. Les mécanismes de conduction dans les films sont



compatibles avec des mécanismes de saut (Nearest Neighbour Hopping [Chen14], [Ningthoujam15]), avec des énergies d'activation de 85 et 265meV sur SiO<sub>2</sub> et SiOCH, respectivement.

Pour finir, on a montré que **le dépôt de 3nm seulement de SiO<sub>2</sub> suffisait à cacher la chimie du SiOCH**, et permettait donc le dépôt optimal de la barrière TaN (Figure 5-24-Bas-Droite).

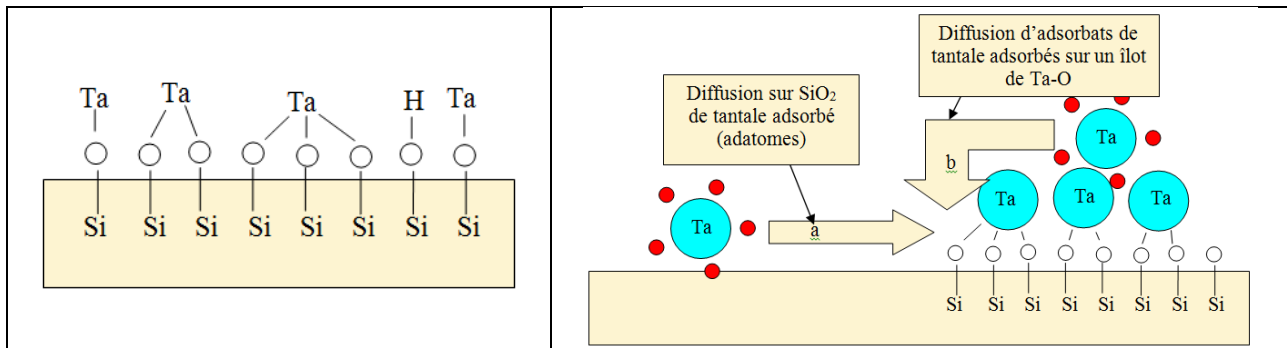


Figure 5-25 : Schémas du mécanisme de germination du TaN.

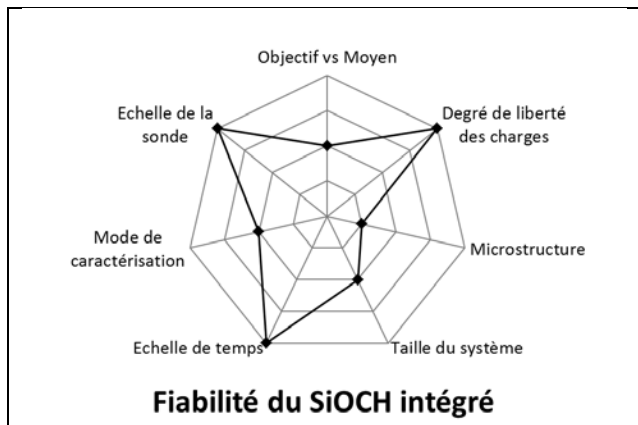
- A gauche : Formation d'une couche de germination de TaO<sub>x</sub> sur la surface de silice.
- A droite : Chemins de diffusion de surface pour les précurseurs adsorbés.

## 2.4 - Fiabilité des structures avec SiOCH nanoporeux

En microélectronique, les industriels garantissent couramment des durées de vie minimales de 10 ans. Il est donc évident qu'il est impossible de mesurer la fiabilité de ces produits dans les conditions réelles de fonctionnement. La durée de vie de ces produits est donc extraite de tests dans des **conditions accélérées** (forte température et/ou fort champ électrique) puis par une extrapolation du résultat vers les conditions d'utilisation. **Cette prédiction est obtenue par des modèles de prédiction de durée de vie.**

L'introduction des diélectriques SiOCH poreux a considérablement dégradé la durée de vie des interconnexions (plusieurs décades par nouveau nœud technologique). La question de **la crédibilité des modèles de prédiction de durée de vie a fini par se poser**. En effet, les modèles utilisés historiquement ont toujours été très pessimistes [Croes10], [Zhao11] : ils prévoient une durée de vie plus faible que celle observée en conditions réelles. Or avec l'introduction des SiOCH poreux, ces prédictions pessimistes annonçaient des durées de vie sous la barre des 10 ans. Dans ces conditions, les industriels étaient amenés à ne pas qualifier des produits qui étaient pourtant potentiellement qualifiables.

L'origine du claquage des diélectriques d'interconnexion est encore sujette à controverse. Certaines études ont souligné l'importance du cuivre [Chen12] [Lloyd06], mais nous avons montré par des vieillissements avec temps de relaxation que le cuivre n'est pas nécessaire à un claquage prématuré [Chery12]. Indépendamment du cuivre, la création de défauts sous l'impact de charges qui traversent le diélectrique a été largement étudiée [O'Dwyer69], [DiStefano74], [DiStefano75], et différents modèles proposés [Chen09], [Croes10], [Zhao11]. En particulier, Loyd et al [Lloyd05] ont proposé un modèle



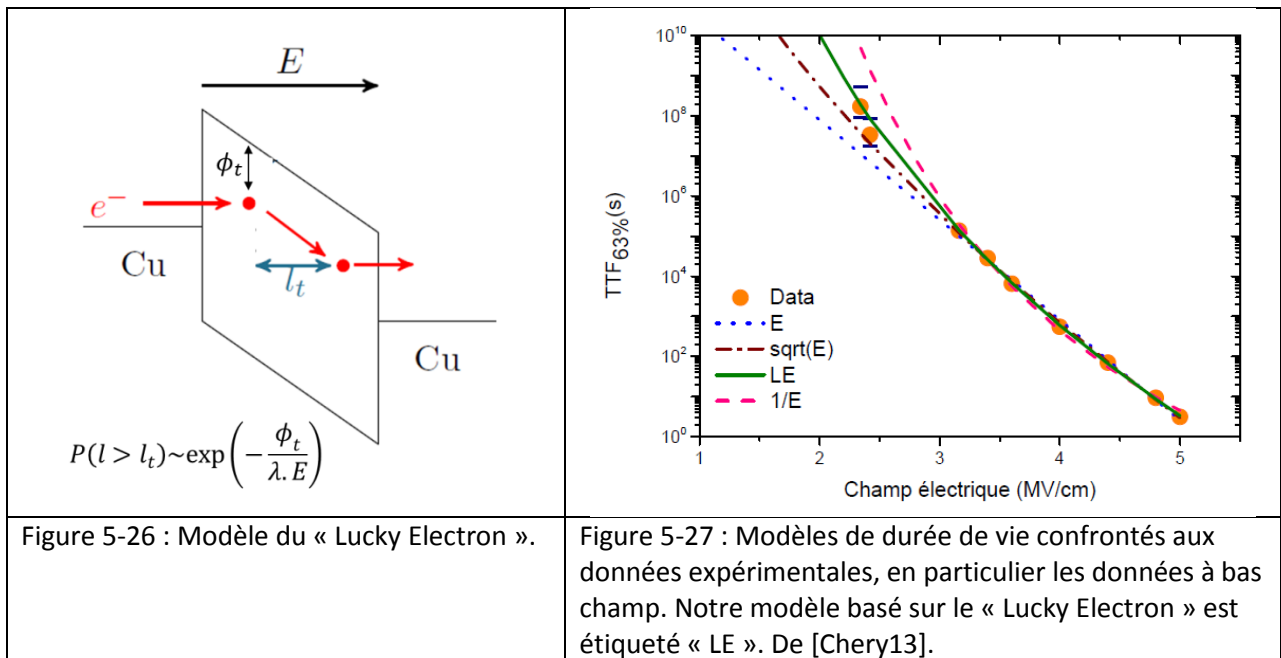


d'impact dit du « Lucky-Electron » (Figure 5-26). Dans ce modèle, la probabilité de créer un défaut s'exprime comme la probabilité qu'un électron ait l'énergie suffisante pour le créer quand il impacte un site 'germe'.

Une partie du travail que nous avons réalisé sur ce sujet a porté sur la validation de nouveaux modèles de durée de vie qui soient plus réalistes (ni trop pessimistes, ni trop optimistes) et qui s'appuient sur des mécanismes physiques.

Nous avons d'abord montré que **la création de défauts n'est pas activée thermiquement** (dans la gamme de températures testée), et que **les paramètres qui pilotent la dégradation du diélectrique sont le courant de fuite et le champ électrique** [Vilmay10]. Nous avons aussi montré comment **la variabilité des procédés de fabrication** (la photolithographie en particulier) peut exacerber les mécanismes de défaillance [Vilmay09].

Dans un second temps, nous avons **combiné le modèle de création de défauts dit du « Lucky-Electron » à la conduction de type Pool-Frenkel** pour proposer un nouveau modèle de durée de vie [Chery13]. Dans les gammes standards de vieillissement, ce modèle ne se différencie pas des autres utilisés dans la littérature. C'est pourquoi il a été confronté à des vieillissements très faiblement accélérés (faible champ électrique jusqu'à 2.3MV/cm) qui ont duré plus d'une année (Figure 5-27). Ce travail a montré que **ce nouveau modèle apporte des prédictions bien plus réalistes que les modèles utilisés précédemment dans la littérature**. De plus, les simulations des durées de vie expérimentales ont permis de retrouver les paramètres physiques associés au claquage par « Lucky-Electron », ce qui conforte notre hypothèse.



## 2.5 - Résumé de nos contributions sur le sujet

L'intégration du SiOCH nanoporeux sur les lignes de productions de STMicroelectronics a été effectuée dans un contexte de sévère concurrence internationale. Dans ces conditions, nos contributions sur le sujet ne peuvent être qu'une modeste pierre à l'édifice. La force de notre contribution repose sur une

approche relativement complète des problèmes : de la physico-chimie des interfaces jusqu'à l'étude de fiabilité de composants finaux, en passant par des études exploratoires sur films en 'pleine-plaque'.

Les principaux résultats des études présentées dans ce manuscrit peuvent se résumer ainsi :

- Le mécanisme de fuite dans le SiOCH nanoporeux a été identifié comme un mécanisme de Poole-Frenkel, en accord avec de nombreuses autres études. La conduction est donc limitée par des mécanismes de volume.
- En s'appuyant sur une compréhension fine de la physico-chimie des interfaces, nous avons validé des solutions technologiques pour fiabiliser l'interface critique Ta/SiOCH : la chimie des plasmas de gravure et la fonctionnalisation de la surface de SiOCH par un film de SiO<sub>2</sub> dense.
  - Les plasmas de gravure fiabilisent l'interface en agissant à la fois sur la chimie de la surface du SiOCH poreux et sur sa densification avant le dépôt de la barrière TaN.
  - La fonctionnalisation par un film dense de SiO<sub>2</sub> permet de créer un support pour le dépôt de TaN, dont la chimie et la densité sont mieux contrôlées.
- La physico-chimie du dépôt ALD de la barrière TaN a pu être décrite finement sur SiOCH et sur SiO<sub>2</sub> dense. La densité surfacique de groupements silanol (Si-O-H) semble être le paramètre clé pour amorcer le dépôt. De plus, nous avons montré l'existence d'une couche de germination (en oxyde de tantale) qui est nécessaire pour la croissance du film de TaN.
- Nous avons aussi montré que quelques nm de SiO<sub>2</sub> dense sur SiOCH suffisent à optimiser le dépôt de la barrière de TaN, en enterrant la chimie du SiOCH.
- Sur le plan de la fiabilité, nous avons proposé un modèle s'appuyant sur la physique de création de défauts qui apporte des prédictions bien plus réalistes que les modèles utilisés précédemment dans la littérature. Cette validation s'est appuyée sur de longs tests de vieillissement (plus d'une année).

### **3 - Conclusions et perspectives**

Afin de ne pas alourdir ce chapitre, certains travaux connexes à ces études (toujours en collaboration avec STMicroelectronics) n'ont pas été présentés : Etude du comportement mécano-chimique de films de SiN:H nanoporeux (thèse de G.Raymond, 2009), intégration de diélectriques à forte permittivité (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, thèse de L. Pinzelli et ZrO<sub>2</sub>, thèse de D. Monnier), prédiction de la durée de vie des structures d'interconnexions (thèses de M.Vilmay, 2010 et E.Chery, 2014).

Ce chapitre a illustré que l'intégration de matériaux dans des systèmes aussi contraignants que des puces microélectroniques repose sur **les optimisations concomitantes du matériau et de son procédé d'intégration**. La tendance au « More than Moore » (diversification des produits) laisse à penser que les challenges de l'intégration vont encore rester majeurs pour les décennies à venir. Cependant, il semble tout aussi clair que la réussite de cette diversification passera surtout par la conception et le développement de **matériaux de rupture**. Ces matériaux vont devoir répondre à des cahiers de charges de plus en plus contraignants : critères antinomiques (comme pour les matériaux transparents conducteurs), ou des attentes multifonctionnelles (matériaux multiferroïques,...).

La performance du matériau présenté dans ce chapitre (SiOCH) repose sur sa nanoporosité, qui en est aussi le talon d'Achille sur le plan de la fiabilité. Quel avenir peut-on prédire à cette nanoporosité ? Un matériau de rupture pouvant assurer la succession des diélectriques basse-permittivité pourrait être **la famille des Metal-Organic Frameworks (MOF)** (Figure 5-28). Ces matériaux présentent des porosités mesoscopiques parfaitement contrôlées en taille et en topologie. La possibilité de fonctionnaliser les MOF pour répondre à divers stimuli physiques (optiques, magnétiques,...) les positionne aussi pour des applications plus spécifiques comme des interrupteurs en optique guidée,... Comme déjà mentionné, la réussite de leur intégration repose sur une approche globale de leur optimisation : le matériau, son procédé de synthèse, ses procédés de gravure, ses mécanismes de dégradation,... Le numérique sera au cœur de ce développement. Je reviendrai sur ce sujet dans les perspectives générales de ce manuscrit (Chapitre 8 – ‘Perspectives’).

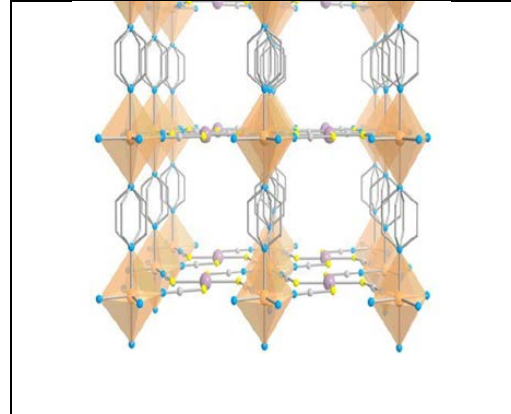


Figure 5-28 : Vue numérique d'un MOF.

## 4 - Références

- [Aimadeddine05] M. Aimadeddine, V. Arnal, A. Farcy, C. Guedj, T. Chevolleau, N. Posseme, T. David, M. Assous, O. Louveau, F. Volpi, J. Torres, *Micro. Eng.*, 82, 341–347 (2005)
- [Aimadeddine08a] M. Aimadeddine, V. Arnal, F. Volpi, J. Torres, *MRS Conf. Proc.*, 23, 427-432 (2008)
- [Aimadeddine08b] M. Aimadeddine, « Intégration et caractérisation de diélectriques poreux à très basse permittivité pour les interconnexions des circuits cmos sub-45nm », thèse, Grenoble-INP (2008)
- [Carey00] F.A. Carey, *Organic Chemistry*, 4th Edition, McGraw-Hill (2003)
- [Chen09] F. Chen et M. Shinosky, *IEEE Tran.on Electron Dev.*, 56 (1), 2–12 (2009)
- [Chen12] F. Chen, J. Gambino, M. Shinosky, J. Aitken, E. Huang, S. Cohen, C.-c. Yang, et D. Edelstein, in *International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, 1–9 (2012)
- [Chen14] H-R. Chen, Y-C.Chen, T-C. Chang, K-C. Chang, T-M. Tsai, T-J. Chu, C-C. Shih, N-C. Chuang, K-Y. Wang, *Nanoscale Res. Lett.*, 9, 177 (2014)
- [Chery12] E. Chery, X. Federspiel, G. Beylier, F. Volpi, J.-M. Chaix, *Proc. 2012 IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. (IRPS)*, 15-19 (2012)
- [Chery13] E.Chery, X.Federspiel, D.Roy, F.Volpi, J.-M.Chaix, *Micro. Eng.*, 109, 90–93 (2013)
- [Colinge88] J.P. Colinge, *Electr. Dev. Lett. IEEE*, 9 (2), 97-99 (1988)
- [Croes10] K. Croes, Z. Tökei, in *International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, no. 32, 543–548 (2010)
- [DiStefano74] T. DiStefano et M. Shatzkes, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, no. 12, 685–687 (1974)
- [DiStefano75] T. DiStefano et M. Shatzkes, *J. of Vac. Sc. and Tech.*, vol. 12, no. 1, 37–46 (1975)
- [Doering07] R. Doering, Y. Nishi, *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology*, 2nd ed., CRC Press (2007)

- [Dubois10] C.Dubois, A.Sylvestre, H.Chaabouni, A.Farcy, *Micro. Eng.*, 87 (3), 333-336 (2010)
- [Gibson99] *Cellular Solids: Structure and Properties*, L.J. Gibson, M.F. Ashby, Cambridge University Press (1999)
- [Grill14] A. Grill, S.M. Gates, T.E. Ryan, S.V. Nguyen, D. Priyadarshini, *Appl. Phys. Rev.*, 1, 011306 (2014)
- [ITRS15] <http://www.itrs2.net/>
- [Joubert09] O. Joubert, MAM Conférence (2009)
- [Karunwi13] O. Karunwi, AN. Wilson, C. Kotanen, A. Guiseppi-Elie, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (4), B60-B65 (2013)
- [King13] S.W. King, B. French, E. Mays, *J. Appl. Phys.*, 113, 044109 (2013)
- [Lide03] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed, CRC Press (2003)
- [Lloyd05] J. R. Lloyd, E. Liniger, et T. M. Shaw, *J. of Appl. Phys.*, vol. 98, no. 8, 1–6 (2005)
- [Lloyd06] J. R. Lloyd, C. E. Murray, S. Ponth, S. Cohen, et E. Liniger, *Microelec. Reliab.*, 46, 1643–1647 (2006)
- [Moore65] G. E. Moore, *Electronics*, Vol. 38 (8),114-117 (1965)
- [Morgen00] M. Morgen, T.E. Ryan, J.H. Zhao, C. Hu, T. Cho, P.S. Ho, “Low dielectric constant materials for ULSI interconnects”, *Annual Review of Materials Science*, Vol.30, 645-680 (2000)
- [Nguyen10] LP Nguyen, CF Beranger, G. Ghibaudo, T. Skotnicki, S. Cristoloveanu, *Solid-State Electron*, 54 (2), 123–30 (2010)
- [Ningthoujam15] R.S. Ningthoujam, N.S. Gajbhiye, *Prog. Mater. Sc.*, 70 (2015) 50–154
- [O’Dwyer69] J. O’Dwyer, *J. of the Electrochem. Soc.*, 116 (2), 239–242 (1969)
- [Raskin16] J.-. Raskin, *Int. J. Hi. Spe. Ele. Syst.*, 25, 1640004 (2016)
- [Rouessac05] V.Rouessac, “Precursor chemistry for ULK CVD”, *Microelec. Eng.*, Vol.82, 330-340 (2005)
- [Vilmay09] M. Vilmay, D.Roy, C.Monget, F.Volpi, J.-M.Chaix, *IEEE Trans. Dev. and Mat. Reliab.*, 9 (2), (2009)
- [Vilmay10] M. Vilmay, « Fiabilité des diélectriques intermétalliques à faible permittivité pour les technologies avancées de la microélectronique », thèse, Grenoble-INP (2010)
- [Volpi08] F. Volpi, L. Cadix, G. Berthome, E.Blanquet, N.Jourdan, J.Torres, *Micor. Eng.*, 85 (10), 2068-2070 (2008)
- [VolpiXX] F. Volpi, L. Cadix, G. Berthomé, S. Coindeau, T. Encinas, N. Jourdan, Elisabeth Blanquet, Soumis à *Applied Surface Science*.
- [Zhao11] L. Zhao, Z. Tökei, K. Croes, C. J. Wilson, M. Baklanov, G. P. Beyer, et C. Claeys, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98 (3), 98–100 (2011)

# 6 - Matériaux conducteurs – Du monolithe aux matériaux architecturés

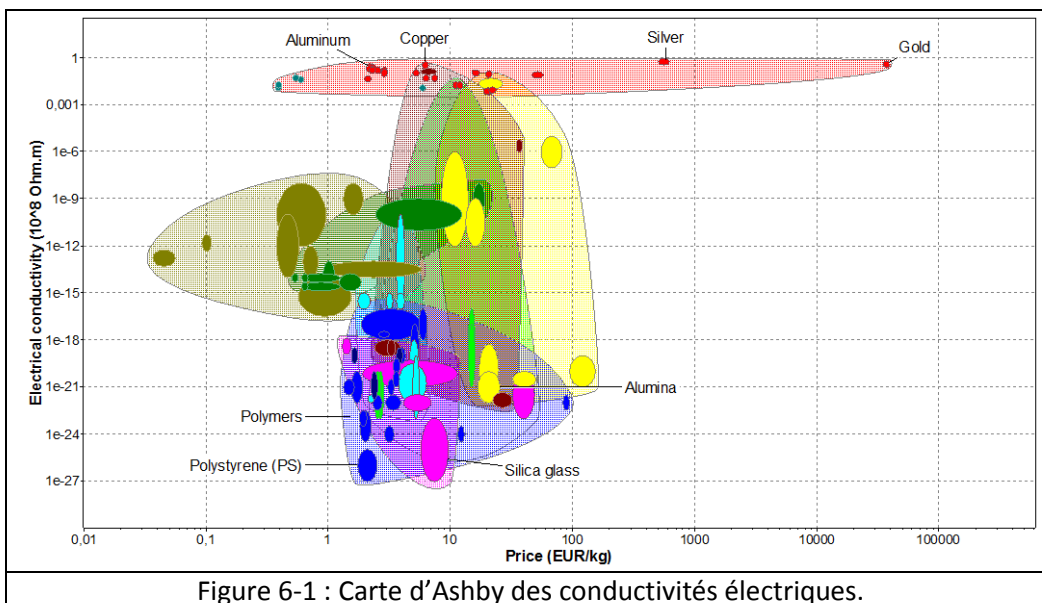
## 1 - Introduction

Le chapitre précédent s'est focalisé sur des matériaux diélectriques à basse dimensionnalité. Nous allons maintenant changer d'échelle en discutant de matériaux aux dimensions macroscopiques. La diversité des sujets abordés dans ce chapitre est à l'image de la diversité des activités d'élaboration au SIMaP.

### 1.1 - Du matériau monolithique au matériau architecturé

Les performances électriques des matériaux massifs peuvent sembler aujourd'hui parfaitement connues et maîtrisées. La Figure 6-1 présente une carte d'Ashby des conductivités électriques de matériaux monolithiques. Sur le seul critère de la conductivité électrique, les choix semblent relativement faciles à arrêter : pour un besoin de forte conductivité, il faudra choisir entre l'or, l'argent, le cuivre et l'aluminium. Les autres critères de sélection pourront être le prix et la noblesse du métal. A l'opposé, pour un besoin de forte isolation, le choix se fera entre un verre de silice et un polymère. Les autres critères de sélection pourront être la durée de vie, la facilité de mise en forme, la tenue en température et le prix.

Ce chapitre va se focaliser sur le **comportement électrique de métaux**, pour lesquels la littérature est pourtant pléthorique : leurs conductivités ont été étudiées sous tous leurs états de déformation, à toutes les températures, sous toutes tailles de microstructure,... : [Ho83] [Meaden65] [Rossiter87] [Schroder83] [Wissmann07].



Il est vrai que les paramètres influençant les propriétés électriques des matériaux monolithiques sont plus restreints que pour les films minces : pas d'effet de la rugosité de surface, pas d'effet des oxydes de surface (la question se pose surtout au moment de la mise en forme), la dimension du système n'affecte pas le libre parcours moyen électronique,... Cependant la complexité des cahiers des charges croît constamment, avec des critères parfois antinomiques : on demande des matériaux toujours plus rigides mais de plus en plus légers (aéronautique), des matériaux transparents mais conducteurs électriques (photovoltaïque), des matériaux conducteurs thermiques mais isolants électriques (microélectronique),... Cette complexité croissante a amené les matériaux à évoluer depuis les monolithes vers des matériaux architecturés combinant des phases aux propriétés complémentaires. Par « matériau architecturé », on entend un matériau composite dont la distribution spatiale des phases a été optimisée pour un cahier des charges complexe.

## **1.2 - Apport des caractérisations électriques et organisation du chapitre**

La caractérisation fine de ces nouveaux matériaux est souvent rendue complexe par l'inhomogénéité de leurs propriétés (mécaniques ou fonctionnelles). Même si leur performance électrique n'est pas un objectif en soi, on fait souvent **appel aux caractérisations électriques comme un moyen indirect d'accéder à d'autres grandeurs pertinentes** (propriétés thermiques, tortuosité de porosités,...) ou bien comme **un outil de validation d'un modèle** (composition d'un alliage multiphasé, modélisations multifonctionnelles,...). Mon parcours au LTPCM, puis au SIMaP, m'a ainsi amené à participer à un grand nombre d'études de ce type, où la caractérisation électrique vient compléter la compréhension globale d'un matériau ou de son procédé d'élaboration. Il ne serait évidemment pas pertinent de présenter toutes ces études ici. Dans cette section, **je vais donc présenter brièvement quelques exemples de cet apport des caractérisations électriques à la science des matériaux au sens large**. Cette section est à coup sûr la plus disparate de ce manuscrit, la raison en est surtout la richesse et la diversité des activités de recherche au SIMaP.

Ce chapitre est constitué de deux parties. Dans un premier temps, je présente deux études sur le cuivre, où la science des matériaux est au service des performances électriques : une étude quantifie l'impact de la mise en forme industrielle du cuivre sur ses performances de conduction, une seconde présente comment l'architecturation du cuivre avec du niobium permet de combiner performances électriques et mécaniques. La deuxième section de ce chapitre est constituée d'études plus exotiques où la caractérisation électrique est un outil permettant une meilleure compréhension globale des matériaux : des alliages composites d'aluminium-magnésium, des laines d'acier, la fonctionnalisation d'une mousse métallique pour des applications photovoltaïques. Dans la plupart des cas, ces études « électriques » n'étaient qu'un volet du travail global du projet.

## 2 - Le cuivre : du monolithe à l'architecture

### 2.1 - Mise en forme de fils de cuivre pour des bobines de démarreur

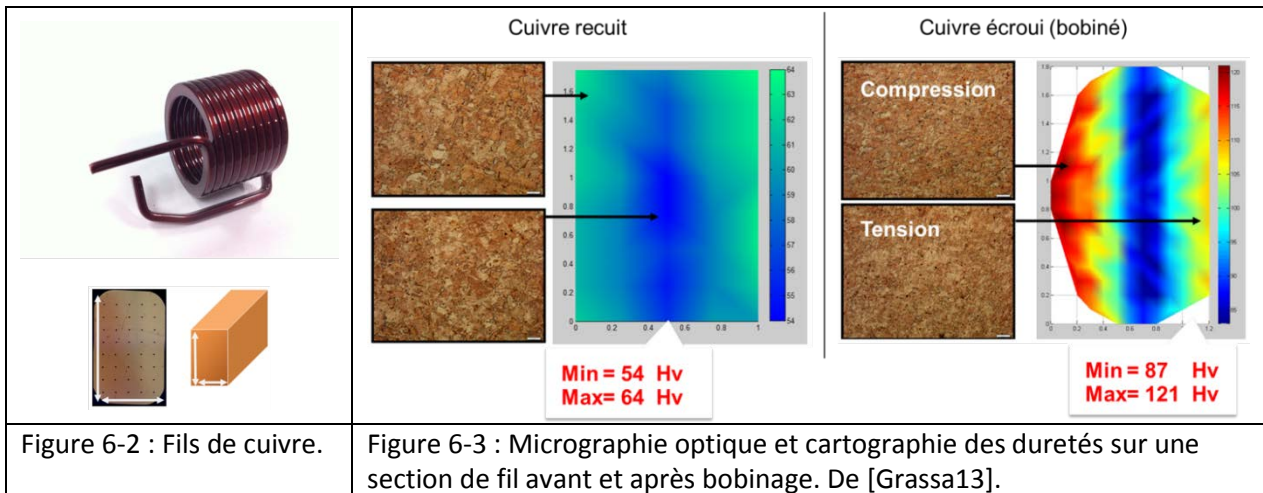
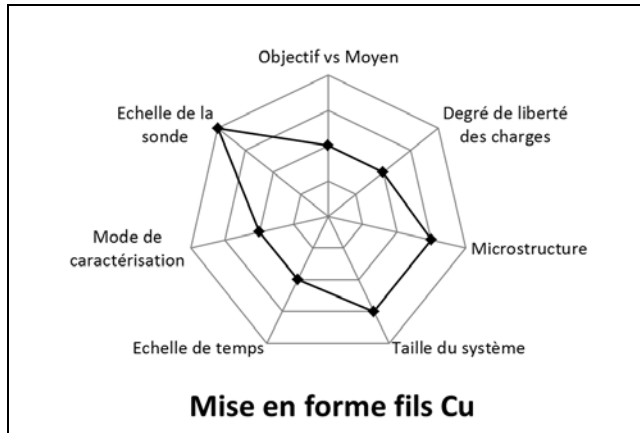
Production : 1 stage au SIMaP – 3 projets d'étudiants Phelma

Collab. : M.Grassa (stag.), N. Labbe (Valeo), J.-S. Metral (Valeo)

#### 2.1.1 - Le contexte et le matériau utilisé

Le groupe Valéo (équipementier automobile) nous a sollicités pour une étude sur la **mise en forme de fils de cuivre** qui constituent l'inducteur des démarreurs automobiles. Le cuivre est le métal le plus utilisé pour confectionner des fils électriques : il présente le meilleur compromis entre conductivité électrique, facilité de mise en forme et prix.

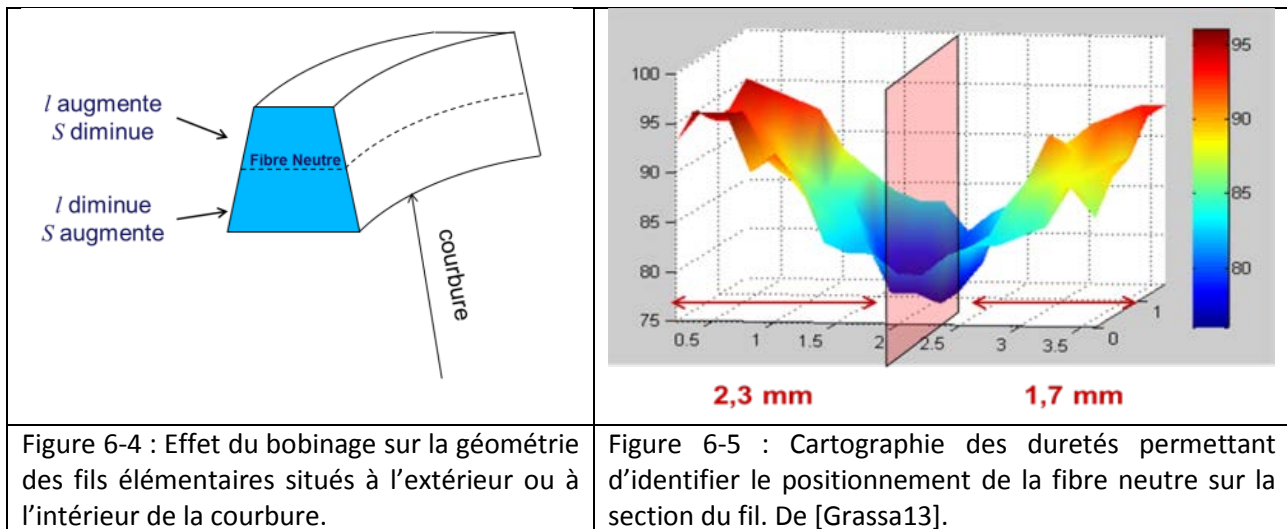
Suite à un changement de technologie sur leur ligne de production, une dégradation inattendue et peu reproductible de la résistance électrique (de quelques pourcents) était observée lors du procédé de bobinage des fils de cuivre (Figure 6-2). Attribuant cette dégradation à l'augmentation de la résistivité par effet d'érouissage, ils cherchaient à quantifier le problème et si possible à retrouver la performance d'avant bobinage. Le cuivre utilisé était un cuivre commercial obtenu par affinage électrolytique. Avec une teneur en cuivre supérieure à 99,90 %, sa conductivité électrique à l'état recuit est de l'ordre de 101 % IACS.



#### 2.1.2 - Erouissage du fil lors d'un bobinage

Le bobinage du cuivre induit un fort taux d'érouissage, fortement inhomogène sur la section du fil. La littérature [Arnaud85] rapporte que l'érouissage fait baisser la conductivité du cuivre pur jusqu'à 3% par modification de la microstructure. C'est l'ordre de grandeur de ce qui était observé chez Valéo. Nous avons observé l'érouissage des fils bobinés en cartographiant la dureté Vickers (HV) sur la section de ces

fils (Figure 6-3). Ces cartographies montrent que le bobinage induit de très forts taux d'écroissage, fortement inhomogènes.



### 2.1.3 - Conductance des fils bobinés et discrimination des différentes contributions

La conductance des fils a été mesurée pour différentes courbures du fil, c'est-à-dire pour différents taux d'écroissage. Chaque mesure de résistance a été ramenée à sa résistance équivalente à 20°C.

En revenant aux bases de la mesure de conductance électrique ( $G = \sigma \times \frac{S}{l}$ ), nous avons montré dans cette étude que **le procédé de bobinage affectait dans les mêmes ordres de grandeur la géométrie et la microstructure des fils**. Cette expression nous rappelle que la conductance  $G$  est la signature d'une propriété intrinsèque du matériau (la conductivité  $\sigma$ ) et de la géométrie de ce matériau (longueur et section  $S, l$ ). Cette expression peut être extrapolée à la configuration où des fils de longueur et section diverses sont mis en parallèle :  $G = \int \sigma \times \frac{dS}{l}$ . Or, lorsque le fil est bobiné, les parties extérieure et intérieure à la fibre neutre sont déformées différemment (Figure 6-4) :

- la partie extérieure à la courbure est déformée en tension (sa longueur  $l$  augmente et sa section  $S$  diminue)
- la partie intérieure à la courbure est déformée en compression (sa longueur  $l$  diminue et sa section  $S$  augmente).

Ces deux parties sont séparées par la fibre neutre. Ainsi, **les variations de conductance de ces deux parties présentent des tendances opposées sans même faire appel à une quelconque variation de conductivité**. Au premier ordre, si la fibre neutre est centrée sur la section du fil, les effets de la géométrie peuvent se compenser, mais si la fibre neutre n'est pas centrée, la géométrie peut dominer la conductivité intrinsèque. Dans notre cas, l'observation de la cartographie des duretés (Figure 6-5) montre clairement cette dissymétrie.

Nous avons donc cherché à discriminer les contributions géométriques des contributions des défauts aux variations de conductance. Différents jeux de traitements thermiques ont permis de montrer que :

- lors du bobinage, la conductance est affectée à la fois par la dégradation de la conductivité et par la modification de la géométrie
- lors d'un recuit ultérieur, la géométrie est inchangée, mais on restaure la microstructure du cuivre, et donc sa conductivité.



Ainsi, la combinaison de ces trois états permet d'identifier le poids relatif de chaque contribution aux variations de conductance des fils bobinés (Figure 6-6). Comme on peut le voir, la géométrie de la déformation peut travailler dans les deux sens : augmentation ou diminution de la conductance. C'est le **positionnement de la fibre neutre qui impose cette tendance**.

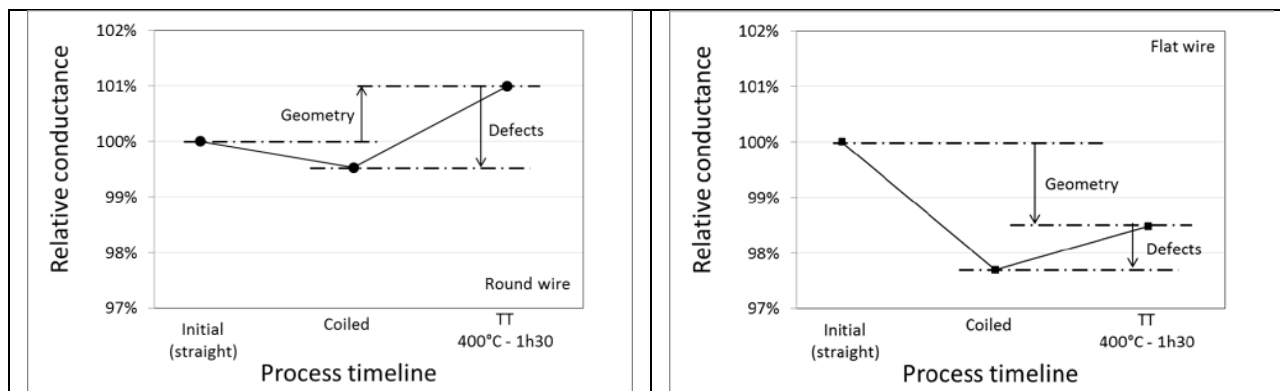


Figure 6-6 : Evolution de la conductance au cours du procédé de mise en forme (bobinage + traitement thermique). De [Grassa13].

- A gauche : Sur les fils à section ronde, la géométrie travaille dans le sens d'une augmentation de conductance.
- A droite: Sur les fils à section rectangulaire, la géométrie travaille dans le sens d'une diminution de conductance.

#### 2.1.4 - Apport de l'étude

**Malgré la simplicité du système** (cuivre pur, fil à section millimétrique), cette étude a été un véritable défi expérimental à cause de la grande sensibilité requise pour les mesures électriques. Du côté industriel, cette étude a permis de **quantifier des phénomènes qui étaient historiquement négligés** [Grassa13]. Elle a ainsi permis d'expliquer et de quantifier des observations contre-intuitives faites en condition de production industrielle. Nous avons ainsi pu proposer des familles de solutions techniques :

- Microstructure : Restauration par traitement thermique. Malheureusement la gamme de température nécessaire n'est pas compatible avec la filière de production.
- Géométrie : Changement du procédé de mise en forme avec l'ajout d'une force de traction au procédé d'enroulement pour contrôler le positionnement de la fibre neutre sur la section du fil bobiné.

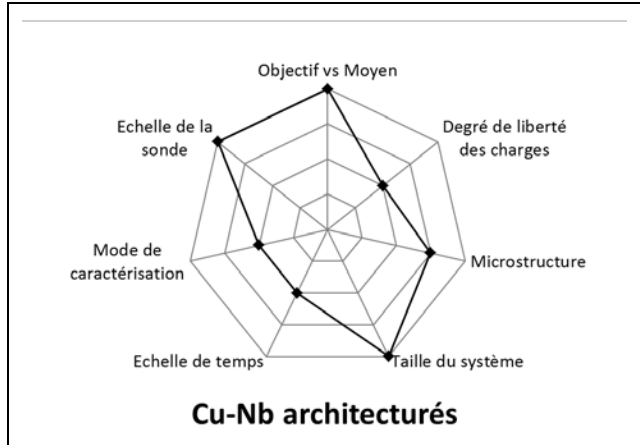
## 2.2 - Composites architecturés de Cu-Nb pour aimants pulsés

Production : 2 thèses – 1 article ACL

Collab. : J.R. Medy (Doct., Univ. Poitiers), T. Gu (Doct., Mines Paristech), L. Thilly (Institut. P' - Poitiers)

### 2.2.1 - Le contexte

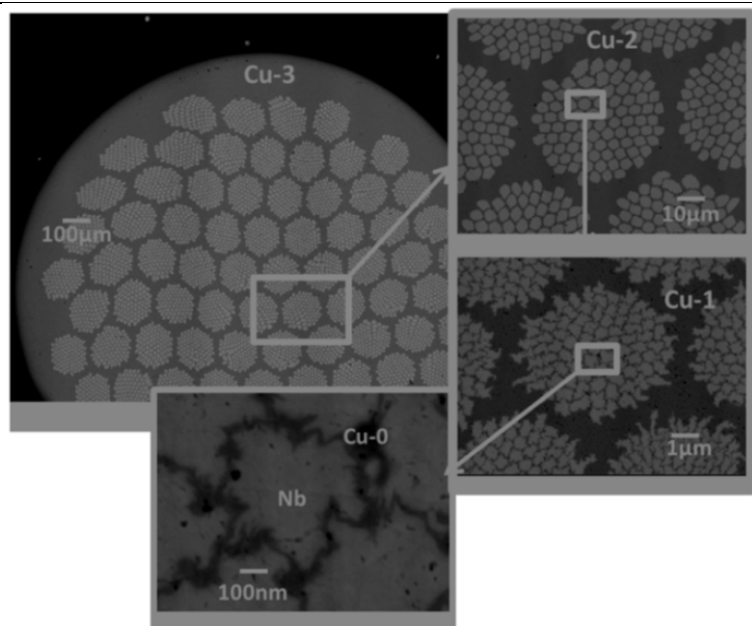
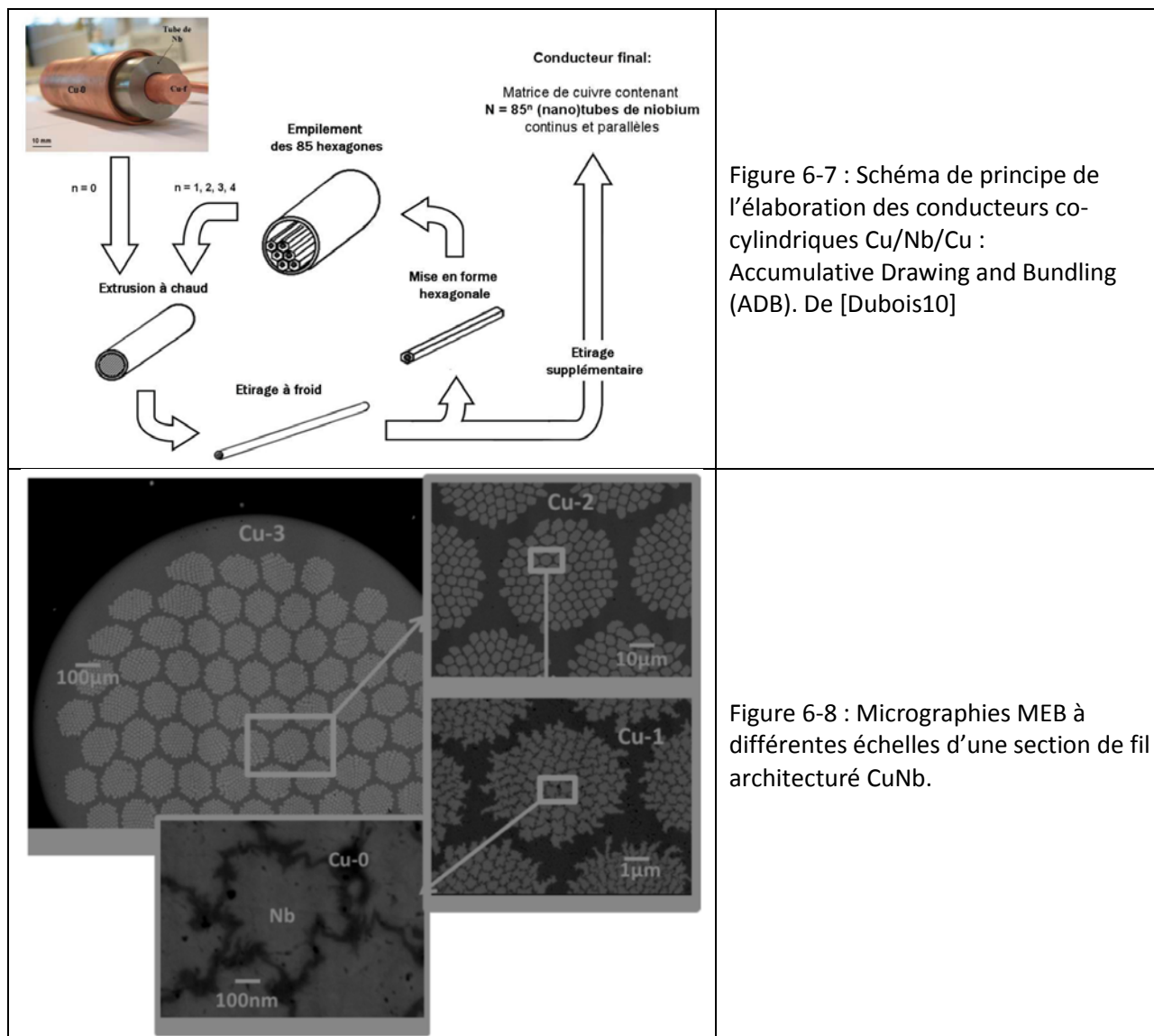
De nombreux domaines scientifiques font aujourd'hui appel à des champs magnétiques intenses : biologie, chimie et biochimie, géologie, matière condensée,... [Frydman14]. Pour cela, il faut fabriquer des bobines capables de générer des champs pulsés intenses, de longue durée et non-destructifs (pour la bobine). L'indice de performance couramment utilisé pour qualifier une bobine est la durée d'impulsion [Thilly00]. Cet indice combine (1) des paramètres propres à la géométrie de la bobine, (2) l'énergie magnétique libérée et (3) l'intégrale d'action magnétique qui est proportionnelle au produit 'chaleur spécifique × conductivité électrique'.



Une démarche 'Sélection de matériaux' montre que le cuivre est un des matériaux idéaux pour répondre à ce 3<sup>ème</sup> critère. En revanche, l'aspect 'non-destructif' requiert que les contraintes mécaniques (forces de Lorentz) développées pendant l'impulsion ne dépassent pas la limite d'élasticité du matériau de bobinage. Un calcul de contraintes de Von Mises montre que la contrainte maximale appliquée au matériau de bobinage évolue linéairement avec la puissance magnétique [Askénazy95]. A titre indicatif, un champ magnétique de 60 T nécessite une limite d'élasticité de 1 GPa, ce qui est bien au-delà de celle du cuivre ou ses alliages (30 à 500 MPa).

Le défi a donc été de **développer des matériaux composites combinant une forte conductivité (proche du cuivre) à une grande limite d'élasticité (quelques GPa)**. A ces deux contraintes s'ajoute celle de la dimension des fils de ce bobinage : afin de limiter la tension appliquée, une section minimale du fil doit être de l'ordre de quelques mm<sup>2</sup>. Les nano-composites continus de Cu-Nb, développés en particulier au LNCMI (Toulouse), ressortent comme une architecture idéale pour cette application. Le choix du Nb repose en partie sur des contraintes liées au procédé d'extrusion à chaud : il fallait un élément présentant un faible domaine de solution solide, une élasticité proche de celle du Cu (pour éviter un effet de 'curling' lors de la codéformation). De plus, il fallait un élément présentant un durcissement par contrainte de Peierls à basse température (température de fonctionnement de la bobine).

Le procédé d'élaboration [Thilly00] est basé sur la réduction des dimensions par des étirages et empilements successifs (Figure 6-7). Un barreau initial de niobium est inséré dans une matrice de cuivre, avant d'être extrudé à chaud puis étiré jusqu'à l'obtention d'un long fil. Ce dernier est alors tronçonné en segments qui sont empilés dans une nouvelle matrice de cuivre, etc... Une vue MEB en section transverse du produit final est montrée Figure 6-8. La prédiction du comportement de ces composites repose sur une bonne description de l'interaction entre les différentes phases et leur architecturation.



### 2.2.2 - Apport des caractérisations électriques à cette étude

Les caractérisations électriques de ces fils ont été réalisées en longitudinal (par le LNCMI) et en transversal (au SIMaP, Figure 6-9) [Gu17]. L'intérêt des mesures longitudinales est évidemment de quantifier la performance brute de la mise en forme. En revanche, les mesures transversales n'ont pas d'intérêt direct pour la performance de l'aimant final : **cette caractérisation électrique est le seul moyen de valider expérimentalement la méthodologie numérique multi-échelle** mise en place pour la description électrique de ces composites. Ces mesures transversales réalisées au SIMaP sont parfaitement ajustées par les simulations numériques (Figure 6-9). **C'est la première fois dans la littérature qu'une telle correspondance est rapportée sur des structures aussi fractales.** Les perspectives de travail sur ce sujet seront discutées dans le chapitre 7 - « Développements instrumentaux ».

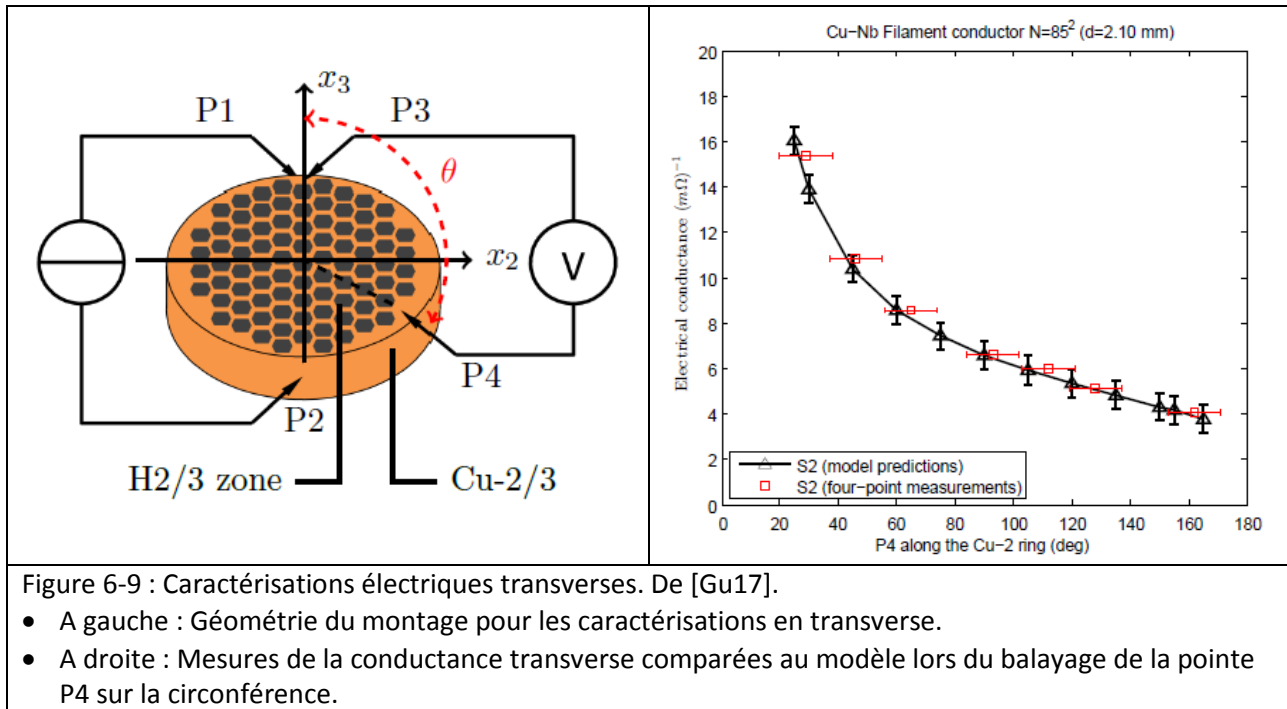


Figure 6-9 : Caractérisations électriques transverses. De [Gu17].

- A gauche : Géométrie du montage pour les caractérisations en transverse.
- A droite : Mesures de la conductance transverse comparées au modèle lors du balayage de la pointe P4 sur la circonférence.

### 3 - Matériaux multiphasés, composites ou architecturés

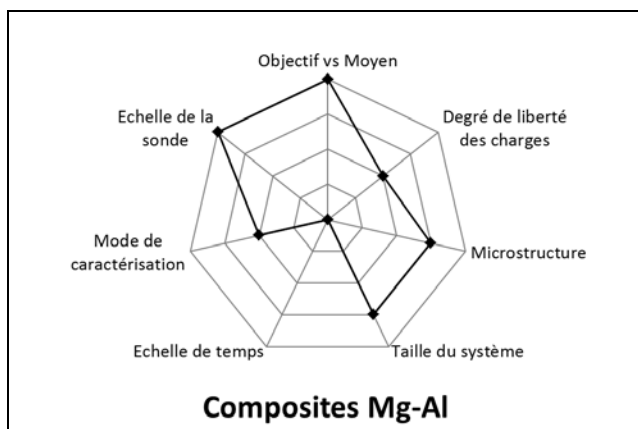
#### 3.1 - Etude de cas : Matériaux composites de Mg-Al

Production : 1 thèse – 1 article ACL

Coll. : S. Benrhaïem (Doct.), P. Donnadiou (SIMaP), C. Tassin (SIMaP)

##### 3.1.1 - Le contexte

Les alliages métalliques complexes (CMA) sont des cristaux périodiques à grand paramètre de maille [Dubois11]. Dans ces alliages, la périodicité n'est plus forcément une grandeur pertinente pour décrire les propriétés du matériau puisqu'elle est grande devant les distances caractéristiques d'interaction (distances inter-atomiques, libres parcours moyens électroniques et phononiques,...). Par conséquent les propriétés physiques peuvent différer considérablement de celles de métaux plus conventionnels : bien que très ductiles à haute température, les phases CMA deviennent très dures et fragiles à température ambiante [Bresson88], [Giacometti01], [Machon96]. La possibilité de renforcer mécaniquement des alliages légers avec des CMA a déjà été montrée sur le système Mg-Al en métallurgie des poudres [Scudino09], [Singh07], [El Kabir08]. La thèse de S. Benrhaïem (au SIMaP, encadrée par P.Donnadiou, C.Tassin et J.J.Blandin, [Benrhaïem14]) portait sur l'étude de composites 'alliage simple' / 'alliage



complexe' du système Mg-Al élaborés in-situ (Figure 6-10). L'étude a porté en particulier sur le comportement mécanique des alliages eutectiques ou hypo-eutectiques Mg/ $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, et sur le design des microstructures de ces composites. Une micrographie typique d'un composite est montrée Figure 6-11.

### 3.1.2 - Apport des caractérisations électriques à cette étude

Afin de compléter les études microstructurales, nous avons réalisé des mesures de résistivité sur une large gamme de compositions [Donnadieu17]. Ces composites étaient constitué de **trois phases** : la phase CMA  $\gamma$ , des dendrites primaires de Mg-Al (solidifiées au-dessus de la température eutectique, et dont la composition varie radialement) et un alliage Mg-Al secondaire (formé à l'eutectique et à composition fixée par l'eutectique). Nous avons donc **proposé un modèle analytique qui combine les fractions volumiques de chaque phase, leurs résistivités relatives et surtout les gradients de composition dans ces phases** (obtenus expérimentalement par analyse chimique WDMS). Les détails du modèle sont dans [Donnadieu17]. Ainsi en s'appuyant uniquement sur des données expérimentales et sans le moindre paramètre ajustable, nous avons pu retrouver avec un excellent accord l'évolution de la résistivité du composite (Figure 6-12). Dans un premier temps, ces caractérisations électriques ont montré que **la CMA massive élaborée est beaucoup plus conductrice que rapporté par la littérature** ( $27\mu\Omega\cdot\text{cm}$  au lieu de  $45\mu\Omega\cdot\text{cm}$  [Vrtnik13]). Ceci peut s'expliquer par un effet de la composition (la phase  $\gamma$  a un large domaine d'existence), ce qui suggère que l'élaboration de cette phase peut être considérablement optimisée. Cette phase présente ici un comportement conducteur très loin du comportement isolant observé classiquement sur les phases quasicristallines [Rosenbaum04]. De plus, le **bon accord entre modèle analytique (sans aucun paramètre ajustable) et données expérimentales** permet de valider le modèle proposé, ainsi que les hypothèses avancées : modèle à 3 phases, pas d'effet de résistivité spécifiques des joints de grain, faible gradient de composition devant le libre parcours moyen électronique,...

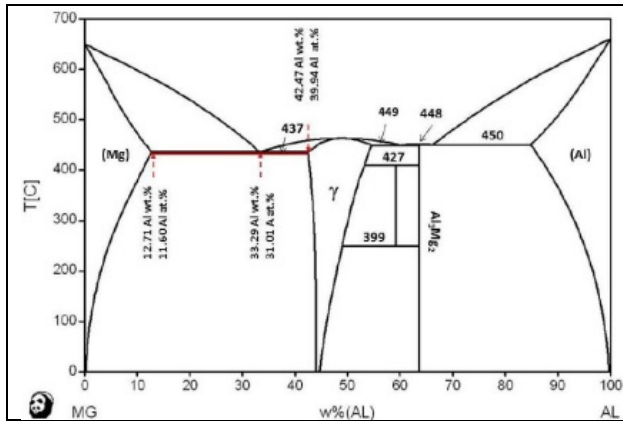


Figure 6-10 : Diagramme de phase Mg-Al.

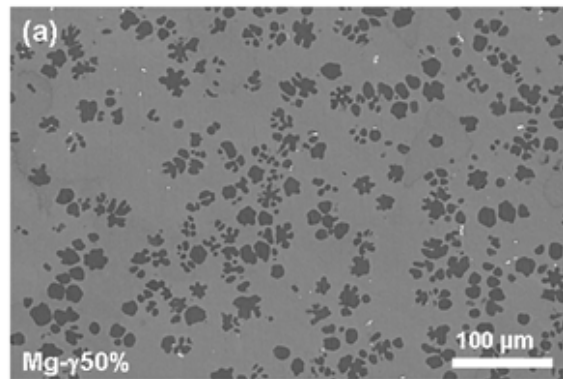
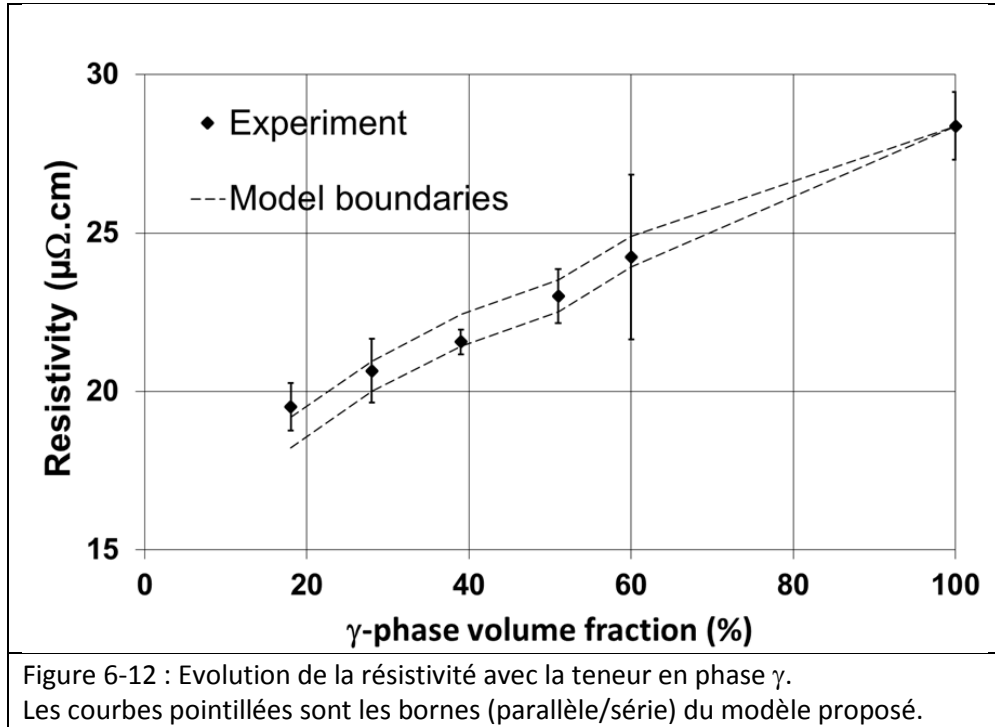


Figure 6-11 : Micrographie MEB typique d'un composite Mg/ $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>



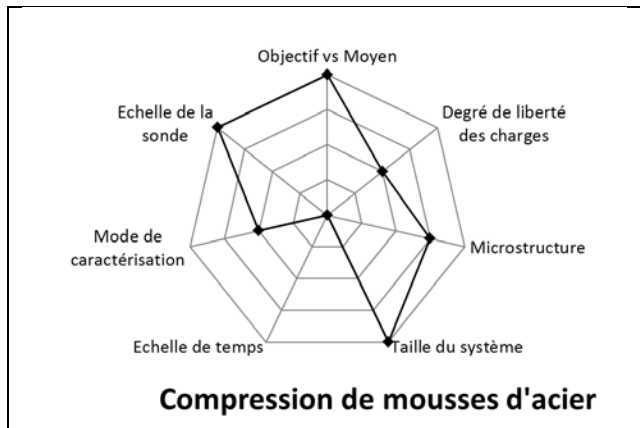
### 3.2 - Suivi électrique *in-situ* de la compression mécanique de mousses d'acier

Production : 1 thèse – 1 proceeding

Coll. : J.P.Masse (Doct.), L. Salvo (SIMaP), Y. Bréchet (SIMaP).

#### 3.2.1 - Le contexte

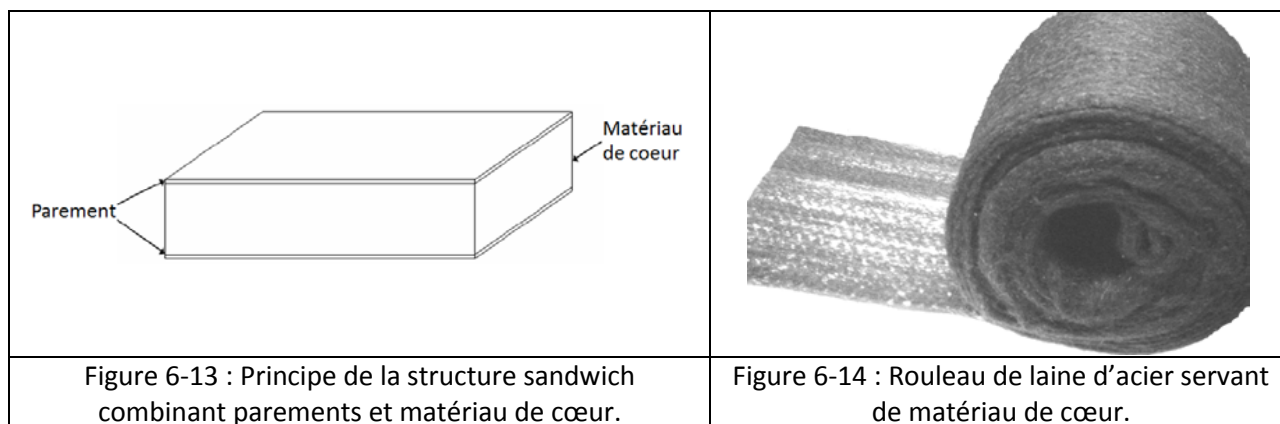
Le contexte de cette étude était l'allègement des structures pour l'automobile, le bâtiment, l'aéronautique,... Une des voies suivies par les industriels du secteur est l'utilisation de matériaux sandwichs (Figure 6-13) : ces structures sont composées de deux tôles de matériaux rigides (les parements) entre lesquels est inséré un matériau léger (le cœur). La thèse de J.P. Masse (encadrée au SIMaP par L. Salvo et Y. Bréchet) portait spécifiquement sur l'architecture des matériaux du cœur : la laine d'acier et son polymère d'enrobage (Figure 6-14).



#### 3.2.2 - Apport des caractérisations électriques à cette étude

Quel est l'intérêt de mesures électriques dans ce projet ? Avant intégration dans la structure sandwich finale, la laine doit être frittée. Dans cette étude (où les densités de fibre étaient très supérieures à celles du seuil de percolation) le premier objectif des caractérisations électriques était de **mieux connaître la conductivité de la laine pour optimiser le procédé de frittage par soudage résistif**. Le second objectif,

plus fondamental, était **d'utiliser cette mesure in situ pour un meilleur suivi de l'évolution des contacts en cours de compression**. En effet, le suivi électrique d'un enchevêtrement de fibres est une méthode potentielle de dénombrement des contacts mécaniques.



La bibliographie sur ce dénombrement dans les enchevêtrés est limitée. La mesure de ce paramètre s'avère difficile (pas de transposition du 2D vers le 3D). Cependant, la résistance locale de contact est un enjeu important dans la compréhension de cette conductivité effective. La littérature ne rapporte que peu d'expériences réalisées sur des densités de fibre éloignées du seuil de percolation (les mesures de conductivité sur les matériaux enchevêtrés ont souvent pour but de détecter ce seuil [Dalmás07]). Seules quelques études ont étudié la conductivité en cours de compression, mais avec comme objectif de remonter à l'organisation de la structure [Poquillon05]. La littérature rapporte de nombreuses simulations numériques dont certaines (comme celles de [Beil02] et [Barbier08]) qui prennent en compte le frottement entre fibres permettent de retrouver l'hystérèse observé.

Notre travail sur les laines (caractérisées avant frittage) a montré que les courbes de conductivité électrique présentent deux domaines principaux :

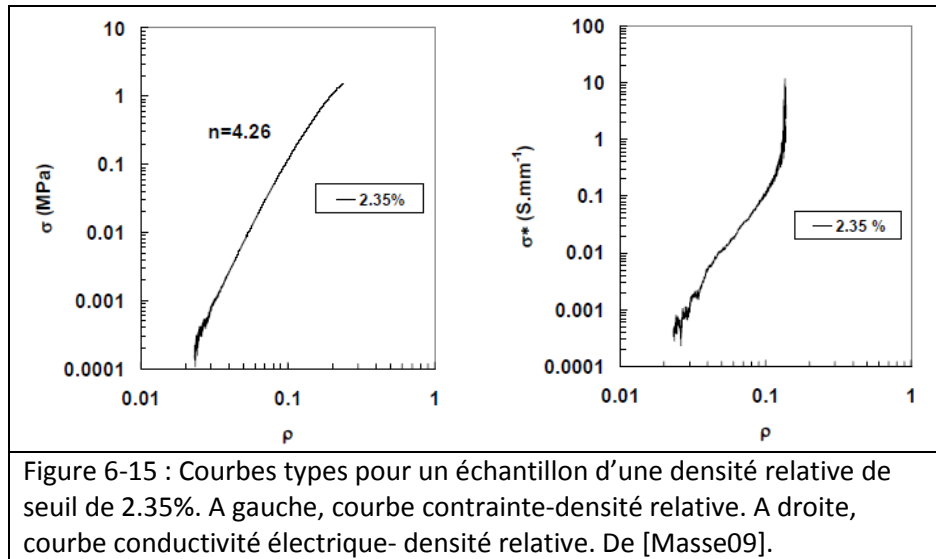
- Un premier stade de mise en contact entre les fibres de surface et le mors de compression
- Un second domaine dans lequel la conductivité est décrite par une loi puissance de la fraction volumique de fibres (c'est le domaine d'intérêt).

Dans le domaine d'intérêt, nous avons montré [Masse07] **la relation entre conductivité électrique, contrainte mécanique et densité massique des fibres** :

$$\sigma_{Electrique} = \frac{\sigma_{Mécanique}}{\rho_{Massique}}$$

Avec  $\sigma_{Electrique}$  la conductivité électrique,  $\sigma_{Mécanique}$  la contrainte mécanique et  $\rho_{Massique}$  la densité massique.

Nous avons aussi proposé [Masse09] une explication phénoménologique de l'hystérèse observée entre charge et décharge. Pour cela, nous avons défini différents types de contacts : les stables et les instables, qui sont formés de la même manière en cours de charge mais dont l'élimination suit une chronologie différente à la décharge (immédiatement pour les instables). Nous avons pu identifier sur nos courbes expérimentales les points particuliers associés à ces types de contacts (Figure 6-15).



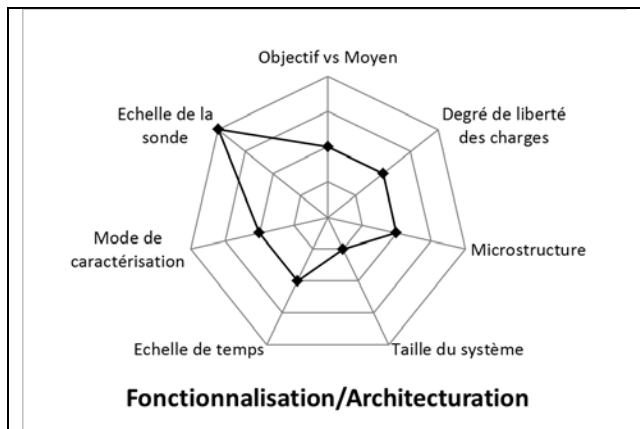
### 3.3 - Fonctionnalisation d'une mousse métallique 3D par un film mince pour applications photovoltaïques

Production : 1 Post-Doc – 1 ACL (+1 ACL en cours de rédaction) – 1 proceeding - 1 projet d'étudiants Phelma

Collab. : L.Tian (Post-Doc.), A. Soum-Glaude (Post-Doc.), E. Blanquet (SIMaP).

#### 3.3.1 - Contexte

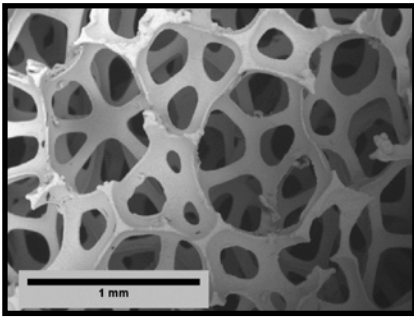
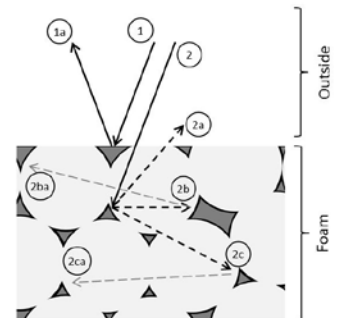
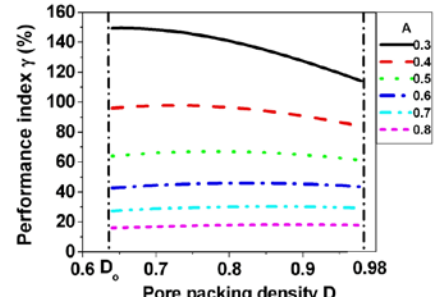
La dernière étude présentée dans ce chapitre permet d'illustrer une thématique émergente en sciences des matériaux : **l'architecture multi-échelle**. Le contexte de cette étude est l'optimisation des structures complexes dédiées aux applications photovoltaïques. L'industrie du photovoltaïque a vu différentes générations technologiques se succéder. La première génération repose sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs massifs, essentiellement le silicium. La deuxième génération s'est développée autour de matériaux en films minces (inorganiques ou organiques), avec pour objectif d'augmenter le rendement des cellules. La troisième génération vise à augmenter les rendements en combinant des composants multiples (concentrateurs, cellules-tandem,...) et des architectures. Dans cette dernière dynamique, plusieurs pistes originales **combinant des matériaux de structure à des matériaux fonctionnels** ont été proposées par des équipes grenobloises (SIMaP et LMGP en particulier). Par exemple, le dépôt de silicium sur acier via l'utilisation d'un nitrure (TiN, AlN,...) comme barrière de diffusion [Gelard11]. Parmi ces différentes explorations, je présente ici une étude que j'ai initiée qui consiste à **fonctionnaliser une mousse métallique aux porosités millimétriques avec un film nanométrique aux propriétés photovoltaïques** (Figure 6-16). L'idée ici est évidemment de profiter de la capacité de piégeage optique des porosités pour maximiser l'absorption photovoltaïque. Dans cette étude nous avons abordé plusieurs aspects du problème, en particulier





l'optimisation de la porosité ouverte de la mousse, la physico-chimie du dépôt et les propriétés fonctionnelles du dépôt.

Le choix du matériau a porté sur le  $TiO_2$  pour plusieurs raisons : pour des applications photovoltaïques, ce matériau peut servir d'électrode en face avant (c'est un matériau transparent conducteur, TCM), il est résistant à la photo-corrosion et eco-compatible. Les principaux défis à relever sont les suivants : optimisation du recouvrement des structures 3D, contrôle de la phase déposée, obtention d'un film de type p avec une bonne conductivité (les TCM de type p sont rarement de bons conducteurs à cause de la faible mobilité des trous).

|   |   |  |
|---|---|--|
|  |  |    |
| <p>Figure 6-16 : Micrographie MEB d'une mousse de Ni. De [Tian15].</p>            | <p>Figure 6-17 : Principe du modèle des réflexions successives. De [Tian15].</p>  | <p>Figure 6-18 : Evolution de l'indice de performance avec la densité de la mousse et l'absorption optique intrinsèque du film. De [Tian15].</p> |

### 3.3.2 - Apports de l'étude : 1 - Optimisation de la porosité de la mousse

Une optimisation nécessite déjà la définition d'un **indice de performance**. Pour cette étude, nous avons construit cet indice comme étant le gain en absorption de lumière quand on utilise une surface architecturée plutôt qu'une surface plane [Tian15] (Figure 6-17). Nous avons exprimé ce gain analytiquement en fonction du taux d'absorption du film photovoltaïque et des caractéristiques géométriques de la mousse :

$$\gamma = 1 - D + \frac{D}{1 - (1 - A)(1 - P_{Out})}$$

Avec  $\gamma$  l'indice de performance (rapport entre la lumière absorbée par la mousse et la lumière absorbée par une surface plane de même surface projetée),  $D$  la densité d'empilement des pores,  $A$  l'absorption de la couche et  $P_{Out}$  la lumière réfléchi qui s'exprime comme :

$$P_{Out} = \frac{D D - D_0}{4 (1 - D_0)}$$

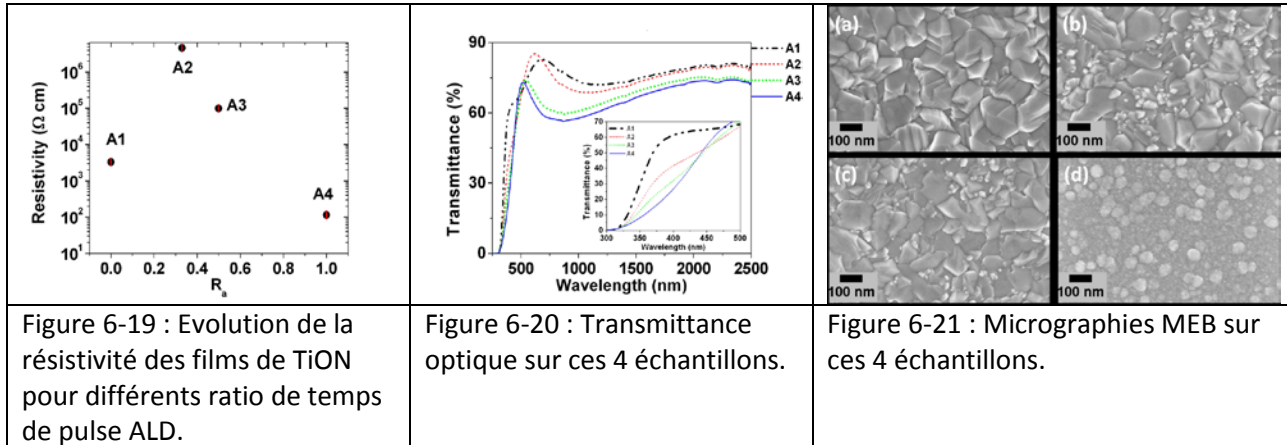
Avec  $D_0$  la densité d'empilement de référence (=0.64).

Tous les détails des calculs sont accessibles dans [Tian15].

La Figure 6-18 montre l'évolution de cet indice de performance en fonction de ces deux paramètres. On peut d'abord voir que le gain est d'autant plus important que le taux d'absorption est faible. En d'autres termes, **moins le film absorbe, plus on a intérêt à maximiser les multi-réflexions sur les parois des porosités**. De plus, **on voit que plus ce taux est faible, plus il est intéressant d'optimiser la porosité**. Cette approche permet donc d'optimiser la porosité de la mousse en fonction de la performance intrinsèque du film PV.

### 3.3.3 - Apports de l'étude : 2 - Physico-chimie et propriétés électriques du film de TiO<sub>2</sub>

Le premier objectif étant de fonctionnaliser les parois de la mousse métallique, le choix du procédé s'est évidemment porté vers un dépôt CVD de type ALD-CVD. Le dopage du film de TiO<sub>2</sub> a été assuré par l'introduction d'azote dans le film [Tian15]. Nous avons donc travaillé à optimiser les conditions de dépôt pour : maximiser sa conductivité (Figure 6-19), sa transparence optique (Figure 6-20) et sa continuité morphologique (Figure 6-21).

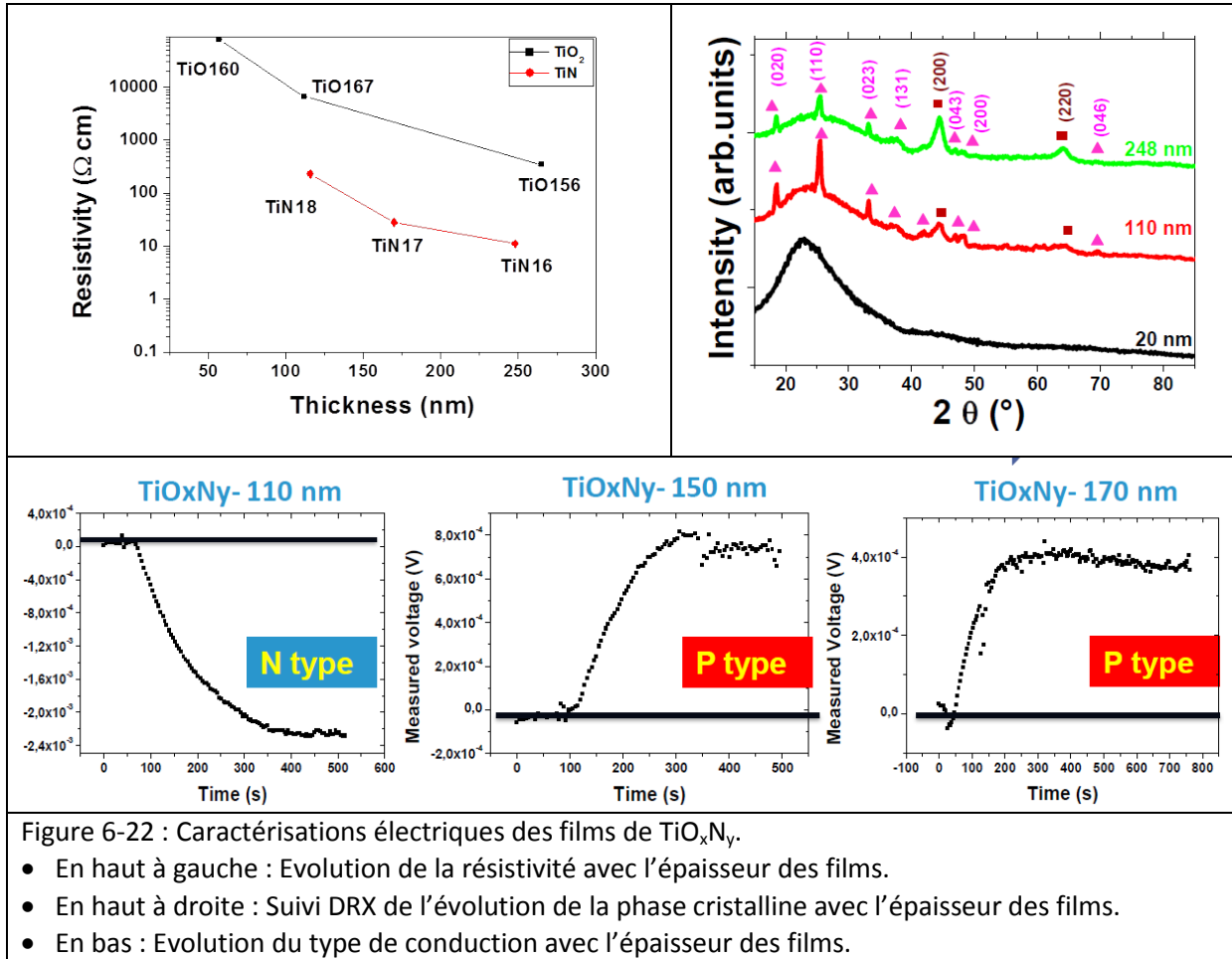


### 3.3.4 - Apports de l'étude : 3 - Effet Seebeck

Le second aspect de ce projet portait sur la réalisation de films TCM très conducteurs de type p, ce qui est rare chez les TCM du fait de la forte dispersion de la bande de valence [Facchetti10]. TiO<sub>2</sub> est essentiellement un semiconducteur de type n, à cause de la sous-stœchiométrie en oxygène (les lacunes d'oxygène et le titane interstitiels se comportent comme des défauts donneurs [Blumental67], [Nowotny07]). L'obtention de films de type p [Nowotny10] a été expliquée dans la littérature par la présence de lacunes de titane (dépôt dans un environnement fortement oxydant). Indépendamment de cela, l'incorporation d'azote par ALD a déjà été montrée avec l'utilisation de précurseur NH<sub>3</sub> [Pore06], [Cheng08]. Dans ce projet, une des idées a été de réaliser des films hybrides alternant des films ultra-minces de TiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (précurseurs TiCl<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O pour TiO<sub>2</sub> et TiCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> pour TiN).

Les mesures de résistivité (Figure 6-22) ont montré un net **effet de l'épaisseur du film sur sa résistivité** : le matériau était d'autant plus conducteur que le film est épais. Cette observation s'explique par une meilleure cristallinité des films épais, probablement liée à une cristallisation dynamique au cours du dépôt. L'identification du type de conduction n'a pu être faite par effet Hall à cause de la trop faible mobilité des porteurs dans ces films (~1 cm<sup>2</sup>/Vs). Pour ce projet, nous avons spécialement développé un banc de mesures par effet Seebeck. Nous avons donc pu clairement **montrer que les films les plus minces (110nm) étaient de type n, et les films épais (150 et 170nm) étaient de type p** (Figure 6-22), en accord avec les prévisions initiales. Ces films présentaient des résistivités de 1-10 Ohm.cm.

La rédaction d'un ACL est en cours pour rapporter ces résultats qui n'ont jamais été publiés précédemment, à notre connaissance.



### 3.3.5 - Conclusions et perspectives

Dans ce projet, nous avons montré l'intérêt et la faisabilité de la fonctionnalisation d'une structure métallique 3D macroscopique par un film TCM nanométrique. De plus, nous avons montré la possibilité de fabriquer des films  $TiO_2$  de type p par ALD avec une méthode originale (choix des précurseurs + couches hybrides). La réalisation d'un démonstrateur n'est pas à l'ordre du jour.

## 4 - Conclusions et perspectives

Ce chapitre a montré la grande diversité des problématiques « Matériaux » qui peuvent faire appel à des caractérisations électriques. Dans certains cas, c'est bien la performance électrique qui est visée, mais nous avons montré comment la caractérisation électrique peut devenir un outil de validation d'autres hypothèses (expérimentales ou numériques). De plus, le développement des matériaux architecturés signe le retour de caractérisations aux échelles macroscopiques qui viendront alimenter les études multi-échelles.

Nous avons aussi illustré l'intérêt de modélisations analytiques simples pour décrire proprement des structures parfois complexes (alliages à trois phases, mousses métalliques,...). Il est bon de rappeler le mérite de ces approches analytiques qui peuvent parfois identifier les mécanismes dominants, sans passer par de lourds calculs numériques.

Enfin, la diversité des propriétés intrinsèques ou des géométries est aussi à l'origine de certains défis techniques qu'il est toujours motivant de relever. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre « Développements instrumentaux ».

## 5 - Références

[Arnaud85] D. Arnaud, J. Barbery, R. Biais, B. Fargette, P. Naudot, Propriétés du cuivre et de ses alliages, Tech. Ingé., M4640 (1985)

[Askénazy95] S. Askénazy, Physica B, 211, (1995)

[Barbier08] C. Barbier, « Modélisation numérique du comportement mécanique de systèmes enchevêtrés », thèse, Grenoble-INP (2008)

[Beil02] N.B. Beil, W.W. Roberts, Textile Res. J., 72, 31-351 (2002)

[Benrhaïem14] S. Benrhaïem, « Composites eutectiques et hypo-eutectiques Mg/ $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> : microstructures et comportement mécanique », thèse, Université Grenoble-Alpes (2014)

[Blumental67] RN Blumenthal, J. Baukus, WM Hirthe, J Electrochem Soc, 114:172 (1967)

[Bresson88] L. Bresson, M. Harmelin, Y. Calvayrac, Zeitschrift Physik-Chemie, 157, 189–193 (1988)

[Cheng08] H. E. Cheng, W. J. Lee, C. M. Hsu, M. H. Hon, and C. L. Huang, Electrochem. Solid-State Lett. 11, D81 (2008)

[Dalmas07] F. Dalmas, J-Y Cavaille, C. Gauthier, L. Chazeau, R. Dendievel, Composites Sc. and Tech., 67 (5) 829-839 (2007)

[Donnadieu17] P. Donnadieu, S. Benrhaïem, C. Tassin, F. Volpi, J.-J. Blandin, J. of Alloys and Compounds, 702, 626-635 (2017)

[Dubois10] J.-M. Dubois, « Conducteurs nanocomposites métalliques élaborés par déformation plastique sévère : formation et stabilité thermo-mécanique des nanostructures, propriétés induites », thèse, Université de Poitiers (2010).

[Dubois11] J.-M. Dubois, E. Belin-Ferré, Complex metallic alloys: fundamentals and applications, Wiley-VCH, Weinheim (2011)

[El Kabir08] T. El Kabir, A. Joulain, V. Gauthier, S. Dubois, J. Bonneville, D. Bertheau, J. Mater. Res. 23, 904-910 (2008)

[Facchetti10] A. Facchetti, T. Marks, « Transparent Electronics », Wiley ed., (2010)

[Frydman14] L. Frydman, J. Magnetic Resonance 242, 256-264 (2014)

[Gelard11] I. Gelard, G. Chichignoud, E. Blanquet, HN. Xuan, R. Cruz, C. Jimenez, E. Sarigiannidou, K. Zaidat, J. of Nanosc. and Nanotech., 11, 8318–8322 (2011)

[Giacometti01] E. Giacometti, P. Guyot, N. Baluc, J. Bonneville, Mater Sc. Eng. A, 319-321, 429-433 (2001)

[Grassa13], M. Grassa, « Caractérisations électriques de fils de cuivre bobinés pour applications automobiles », Rapport de stage industriel, Phelma/Grenoble-INP (2013)

[Gu17] T. Gu, J.-R. Medy, F. Volpi, O. Castelnau, S. Forest, E. Hervé-Luanco, F. Lecouturier, H. Proudhon, P.-O. Renault, L. Thilly, Acta Materialia, 141, 131-141 (2017)

[Machon96] L. Machon, G. Sauthoff, Intermetallics 4, 469-481 (1996)

- [Masse07] J.P. Masse, F. Volpi, L. Salvo, Y. Bréchet, O. Bouaziz, F. Pinard, Proc. Congrès Français de Mécanique (2007)
- [Masse09] J.P. Masse, « Conception optimale de solutions multimatériaux multifonctionnelles : l'exemple des structures sandwich à peaux en acier - choix des matériaux et développement de nouveaux matériaux de cœur », thèse, Grenoble-INP (2009)
- [Meaden65] G.T. Meaden, Electrical resistance of metals, Springer Sc. (1965)
- [Nowotny07] J. Nowotny, T.Bak, M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, Int J Hydrogen Energy, 32:2630–43 (2007)
- [Nowotny10] M.K. Nowotny, P. Bogdanoff, T. Dittrich, S. Fiechter, A. Fujishima, H. Tributsch, Mater. Lett., 64 (8), 928-930 (2010)
- [Poquillon05] D. Poquillon, B. Viguier, E. Andrieu, J. of Mater. Sc., 40, 5963–5970 (2005)
- [Pore06] V. Pore, M. Heikkila, M. Ritala, M. Leskelä, and S. Areva, J. Photochem. Photobiol. A 177, 68 (2006)
- [Rosenbaum04] R. Rosenbaum, T. Murphy, B. Brandt, C.-R. Wang, Y.-L. Zhong, S.-W. Wu, S.- T. Lin, J.-J. Lin, J. Phys. Condens. Matter 16, 821-831 (2004)
- [Rossiter87] P.L. Rossiter, The electrical resistivity of metals and alloys, Cambridge Univ. Press (1987)
- [Schroder83] K. Schroder, Handbook of electrical resistivities of binary metallic alloys, CRC Press (1983)
- [Scudino09] S. Scudino, G. Liu, M. Sakaliyska, K.B. Surreddi, J. Eckert, Acta Mater., 57, 4529–4538 (2009)
- [Singh07] A. Singh, H. Somekawa, T. Mukai, Scr. Mater. 56, 935–938 (2007)
- [Thilly00] L. Thilly, « Exploration théorique et expérimentale de fils nanocomposites continus présentant des propriétés extrêmes de conductivité électrique et de limite élastique », thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2000)
- [Tian15] L.Tian, A.Soum-Glaude, F.Volpi, L.Salvo, G.Berthomé, S.Coindeau, A.Mantoux, R. Boichot, S.Lay, V.Brizé, E. Blanquet, G. Giusti, D. Bellet, J. of Vac. Sc. Tech A, 33, 01A141 (2015)
- [Vassal08] J-P Vassal, “Contribution à la modélisation des propriétés physiques et rhéologiques des milieux fibreux”, thèse, Université Grenoble-Alpes (2008)
- [Vrtnik13] S. Vrtnik, S. Jazbec, M. Jagodič, A. Korelec, L. Hosnar, Z. Jagličić, P. Jeglič, M. Feuerbacher, U. Mizutani, J. Dolinšek, J. Phys. Condens. Matter. 25, 425703 (2013)

## 7 - Développements Instrumentaux

Ce chapitre passe en revue les développements instrumentaux que j'ai réalisés au LTPCM-SIMaP depuis mon recrutement en 2003. La première section présente rapidement la plateforme de caractérisations électriques que j'y ai mise en place. Dans une deuxième section, je présente trois développements instrumentaux originaux qui couplent en particulier mesures électriques et mécaniques. Ces développements instrumentaux sont aujourd'hui au cœur de mes activités de recherche, et mes perspectives de recherche reposent sur leurs extensions.

### 1 - La plateforme de caractérisations électriques du SIMaP

#### 1.1 - Le contexte et les moyens

A mon arrivée au LTPCM (futur SIMaP), les caractérisations électriques étaient quasi-inexistantes. Il a donc fallu s'équiper, et mettre en place une plateforme de caractérisations assez versatile pour répondre à la diversité des besoins du laboratoire. Entre la recherche de financements et la mise en place expérimentale, il a fallu près de 10 ans pour stabiliser et fiabiliser une plateforme capable de répondre à la diversité des demandes. C'est en parallèle de cette démarche que j'ai porté les projets de développement instrumental présentés dans la deuxième section de ce chapitre.

Depuis 2003, j'ai donc conduit le développement et l'optimisation de cette plateforme. Du fait de la diversité des matériaux caractérisés (des isolants aux métaux, des films minces aux matériaux massifs, des alliages aux composites, des rubans aux mousses métalliques,...), cette activité a essentiellement consisté à mettre en place des « moutons à cinq pattes ». Pour cela, les équipes techniques du laboratoire ont été essentielles. Je remercie donc chaleureusement (par ordre d'apparition) : **Alain Lemoulec, Pierre Chollat, Jean-Louis Chemin, Alain Domeyne, Jean-Jacques Franciosi, Laurent Artaud, Charles Josserond, Magalie Morais, Roman Reboud, Colin Parlier, Stéphane Massucci, Bruno Mallery, Nadine Vidal et Edouard Wagner**. Pour l'interfaçage avec les instruments, j'ai développé moi-même tous les programmes de pilotage via le logiciel Labview®.

L'essentiel des études a porté sur des matériaux bruts d'élaboration, plutôt que sur des composants. Dans de nombreux cas, il a fallu passer par des étapes de fabrication complémentaire en salle blanche. Pour cela, j'ai été pendant plusieurs années le seul relai du laboratoire vers la plateforme PTA (Plateforme Technologique Amont, plateforme 'salle blanche' commune CEA-CNRS-UGA), où j'ai assuré de nombreuses actions de fabrication pour divers projets.

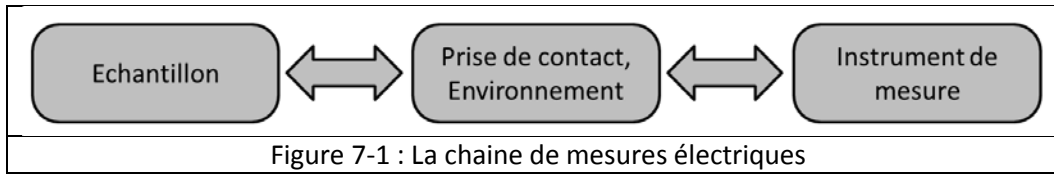
#### 1.2 - La chaîne de mesures en caractérisations électriques

De manière générale, la chaîne de mesure des caractérisations électriques est constituée de trois maillons inter-indépendants (Figure 7-1).

➤ L'échantillon

**La propriété d'intérêt** doit être clairement identifiée en amont : conductivité, densité de porteurs, mobilité des porteurs, dépendance de ces grandeurs avec la température, constante diélectrique,... La géométrie de l'échantillon (film sur substrat, conductivité longitudinale ou

transversale dans un fil, mousse macroscopique,...) va imposer des contraintes sur le mode de prise de contact.



➤ L'instrument de mesure

Le choix de l'instrument de mesure est évidemment dicté par **la propriété à extraire et son ordre de grandeur**. En général, des mesures fines (bas signaux, faible bruit,...) nécessitent l'utilisation d'équipements de type SMU (Source Measure Unit). Une SMU est un instrument de mesure électrique doté d'une alimentation de précision (typ. 1mV en tension et 1µA en courant), combiné à une fonction de détection déportée (principe des mesures à 4 fils). Une SMU permet un travail sur quatre quadrants (source ou puits de puissance). Ci-dessous, les instruments commerciaux de la plateforme et leurs spécifications :

| Famille              | Condition   | Instrument                     | Gamme   |
|----------------------|---|--------------------------------|---|
| Sources de courant   | Faibles courants  | Keithley 6221                  | 100fA→100mA   |
|                      | Forts courants  | Keithley 2200                  | 0.1mA→5A  |
| Ampèremètre          | Faibles courants  | Keithley 6430                  | 1fA→100mA   |
| Voltmètres           | Forte impédance d'entrée  | Keithley 6514 et 6517          | 10µV→200V   |
|                      | Faibles signaux   | Agilent 34420                  | 10nV → 100V   |
| Mesure de résistance | Variations rapides (kHz) sur 10 décades (10 <sup>2</sup> -10 <sup>12</sup> Ohm) | ResiScope II (de CSI-Scientec) | 10 <sup>2</sup> -10 <sup>12</sup> Ohm                   |
| Impédance-mètre      |   | Agilent 4980                   | 20Hz → 2MHz<br>10 <sup>-18</sup> Ω → 10 <sup>18</sup> Ω |

➤ La prise de contact et l'environnement de l'échantillon

**La prise de contact de l'instrument sur l'échantillon est le point crucial pour réaliser une bonne caractérisation électrique.** L'environnement local de l'échantillon doit être optimisé : **blindage** contre les perturbations électromagnétiques, **système de garde** pour limiter les fuites sur les échantillons à forte impédance,... **L'atmosphère et la température** peuvent aussi introduire des contraintes techniques : mesures à l'air ambiant ou bien sous vide, sous air sec, sous balayage de gaz neutre, mesures à température ambiante (parfois corrigée des quelques °C d'écarts à l'ambiante, cf Chapitre 6 - §2.1 sur le cuivre bobiné), mesures à hautes températures (risques d'oxydation, contraintes mécaniques liées aux différences de coefficient de dilatation thermique,...), mesures cryogéniques (fortes contraintes mécaniques,...). Le contact en lui-même doit être adapté au cas par cas : simple laque argent, bille de mercure ou dépôt de métal en salle blanche (or et nitrure de titane par exemple), pointe de micromanipulateur ou fil de cuivre permanent,... Le cas ultime est la prise de contact par un instrument de type « champ proche » (AFM, Nanoindenteur,...). Les principaux montages de la plateforme sont présentés sur les figures suivantes.



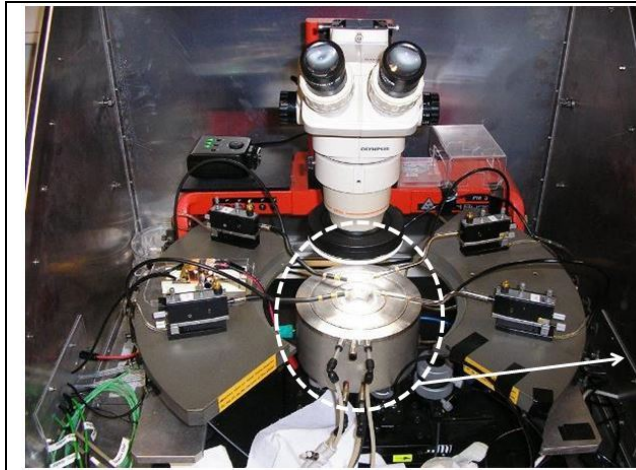


Figure 7-2 : Banc de test Karl Suss PM5 modifié 'maison', pour mesures de bas courants (~femto-Ampère) et en température (ambiante - 450°C) sous flux de gaz.

⇒ Mesures résistives fines (faible niveau).

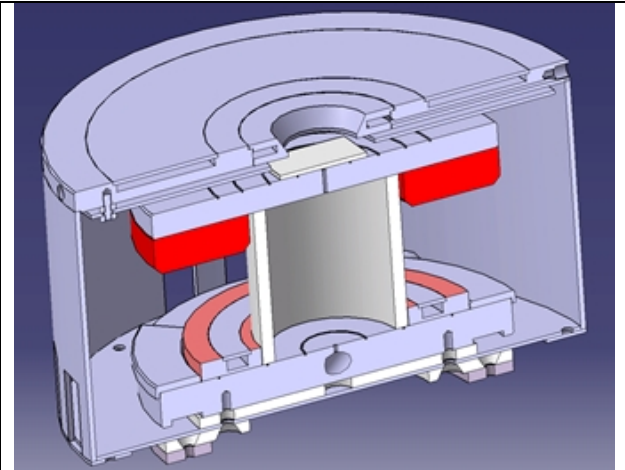


Figure 7-3 : Eclaté de la platine chauffante développée 'maison' pour les mesures en température. Les terminaux électriques de masse et de garde ne sont pas notés.

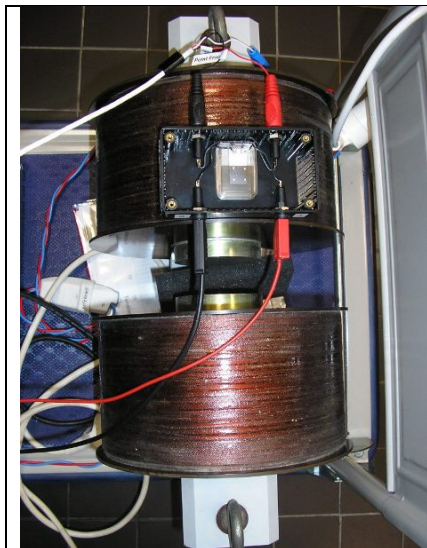


Figure 7-4 : Banc 'maison' de mesures par effet Hall. Electroaimant montant à ~0.7 T.

⇒ Extraction des densités et mobilités de porteurs.

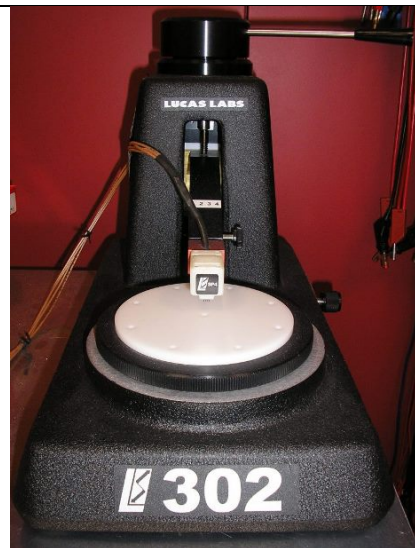


Figure 7-5 : Banc de mesures 4-pointes. Fournisseur MicroWorld.

⇒ Extraction du  $R_{\square}$  de films.

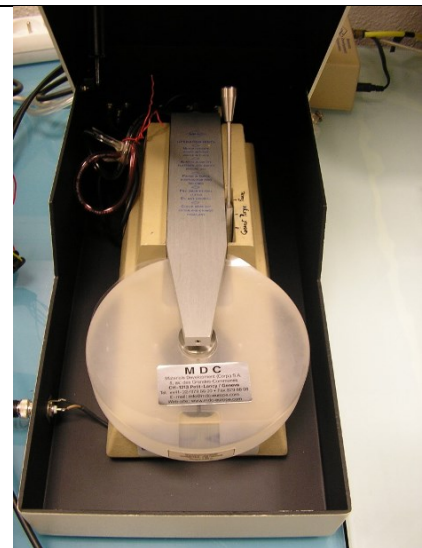


Figure 7-6 : Banc de mesures capacitives par bille de mercure. Fournisseur MDC.

⇒ Extraction de constante diélectrique ou de propriétés de fuite de diélectrique.



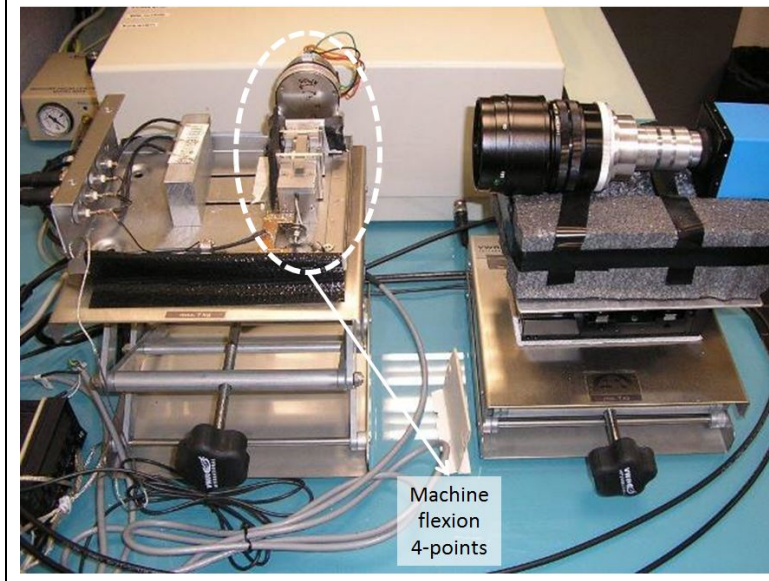


Figure 7-7 : Banc de flexion mécanique de type « 4-points », modifié pour un couplage avec des mesures capacitatives.

⇒ Suivi en temps réel de la propagation de fissure. (cf. § 2.1).  
Collab. M. Braccini.

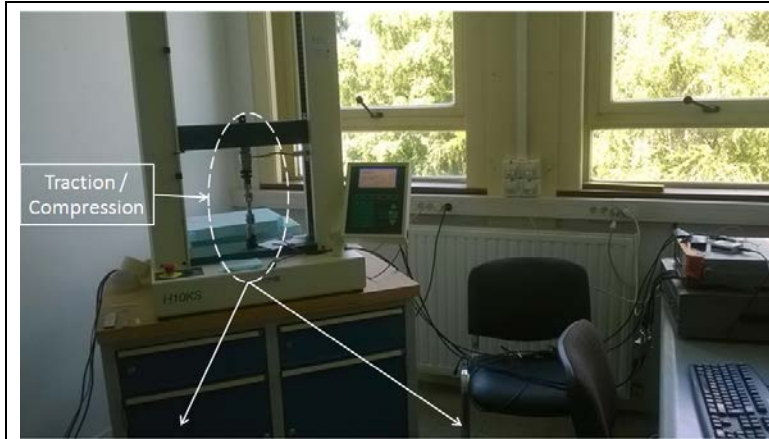


Figure 7-8 : Machine de traction/compression, modifiée pour un couplage avec des mesures capacitatives.

⇒ Réalisation de tests de fatigue (initiation de fissure + cyclages de déformations).  
Collab. M. Braccini.

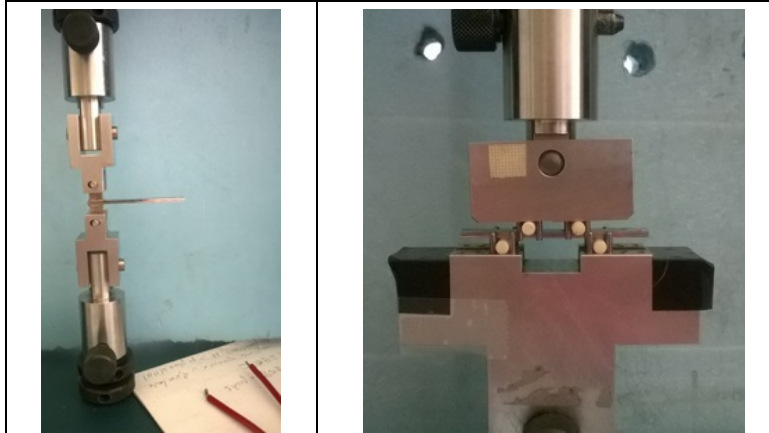


Figure 7-9 : Les deux dispositifs de test mis en place sur la machine de la Figure 7-8) : DCB (à gauche) ou flexion « 4-points » (à droite).

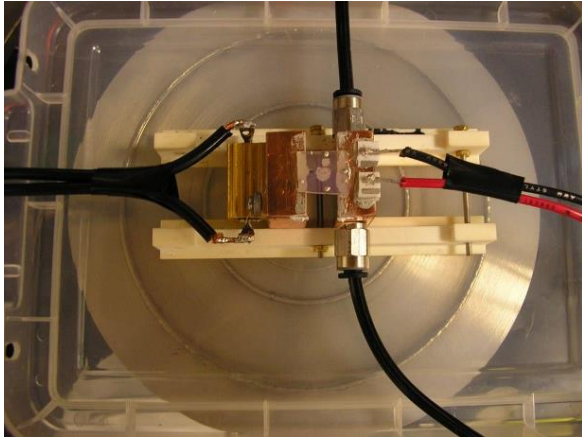


Figure 7-10 : Banc de mesures de coefficient Seebeck.

- ⇒ Extraction des types de porteurs (semiconducteurs et isolants). (cf. Chapitre 6 - §3.3).
- ⇒ Extraction de la densité de porteurs (métaux).

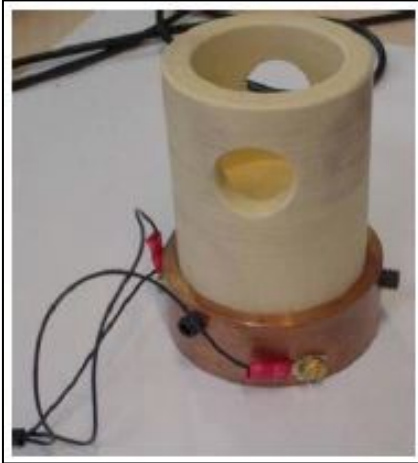
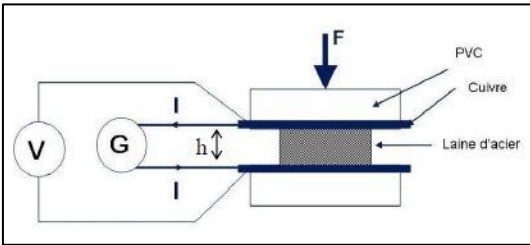


Figure 7-11 : Montage pour mesures résistives sur machine de compression.

- ⇒ Suivi électrique de la compression de laines d'acier (cf. Chapitre 6 - §3.2).

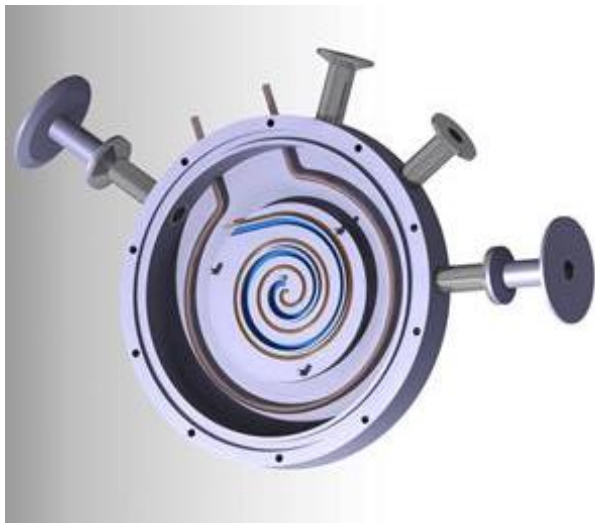


Figure 7-12 : Projet d'enceinte pour mesures Van der Pauw et effet Hall en température sous atmosphère contrôlée.

Une version pour hautes températures et une version pour basse température (77K).

Projet encore en gestation.

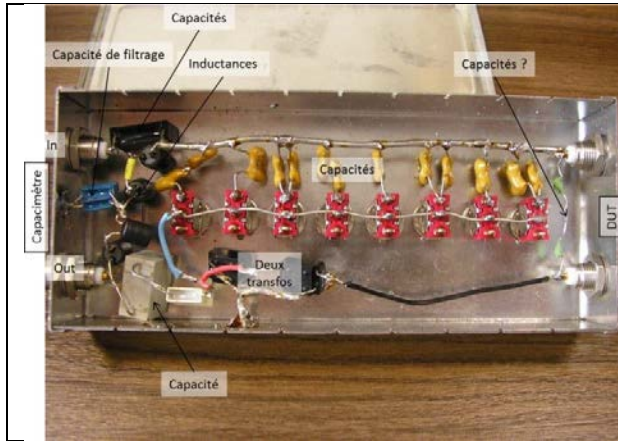


Figure 7-13 : Module de soustraction capacitive. Inspiré des capacimètres Boonton, ce module permet de retirer une capacité fixe ( $C_{DC}$ ) à la capacité d'un échantillon. Si le résiduel variable de capacité ( $\Delta C(t)$ ) est plusieurs ordres de grandeur plus faible que  $C_{DC}$ , il peut être mesuré sur un calibre beaucoup plus sensible que celui nécessaire à mesurer  $C_{DC}$ .

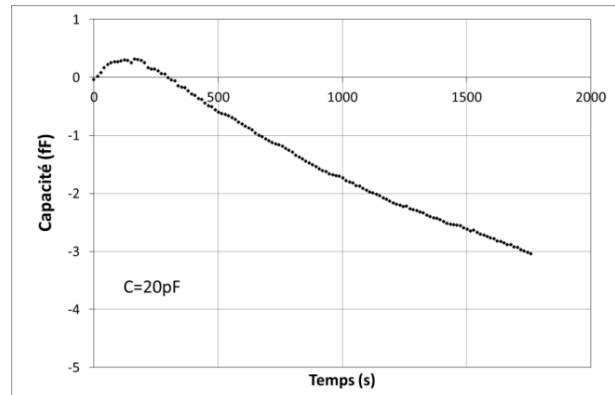


Figure 7-14 : Exemple de transitoire de capacité mesuré avec le module de la Figure 7-13 sur un condensateur de 20pF.

L'amplitude du transitoire est de  $\sim 3\text{fF}$ , et la sensibilité de  $\sim 0.2\text{fF}$  (i.e.  $10^{-5}$  de la valeur nominale).

## 2 - Développements instrumentaux spécifiques

Cette section présente trois dispositifs expérimentaux que j'ai développés au SIMaP avec, en particulier, deux collègues CNRS : M. Braccini et M. Verdier. Sur le principe, ces dispositifs sont relativement simples. Même si la mise en œuvre est toujours un peu plus compliquée que sur le papier, leurs développements ont reposé en grande partie sur de l'assemblage de briques de LEGO® : association d'équipements commerciaux, montages électroniques extraits de la littérature, usinage 'maison' de pièces mécaniques dédiées, interfaçage 'maison' par Labview®,... L'originalité de ces dispositifs repose plus sur le type d'association des instruments que sur le développement d'instruments sophistiqués.

### 2.1 - Couplage de mesures capacitives à une machine de caractérisation mécanique de type « flexion 4-points ».

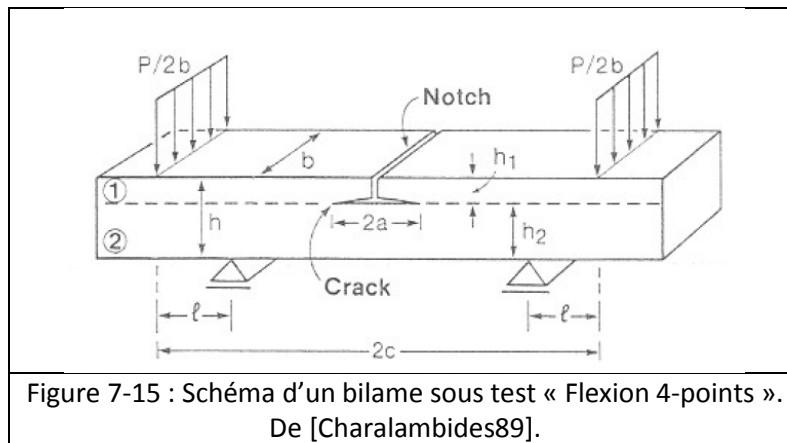
Production : 2 stages – 3 projets d'étudiants Phelma – 1 article ACL

Collab. : S. Fournier (stag.), A.A. Nawaz (stag.), M. Braccini (SIMaP).

#### 2.1.1 - Le contexte

Depuis le travail de Charalambides et al. [Charalambides89], les tests de flexion 4-points ont été largement utilisés pour la mesure d'adhérence d'interfaces [Snodgrass98], [Toivola04] et de structures multimatériaux [Hofinger98], [Dauskardt98], [Yamazaki06]. Dans ce cas, l'échantillon ressemble à une poutre sandwich avec d'un côté le substrat et de l'autre côté un raidisseur avec une encoche perpendiculaire en son centre (Figure 7-15). Quand l'échantillon est soumis à une contrainte mécanique,

une fissure s’amorce et se propage à l’interface la plus faible. Charalambides et al. ont montré comment extraire l’énergie d’adhérence de l’interface avec les plateaux de charge.



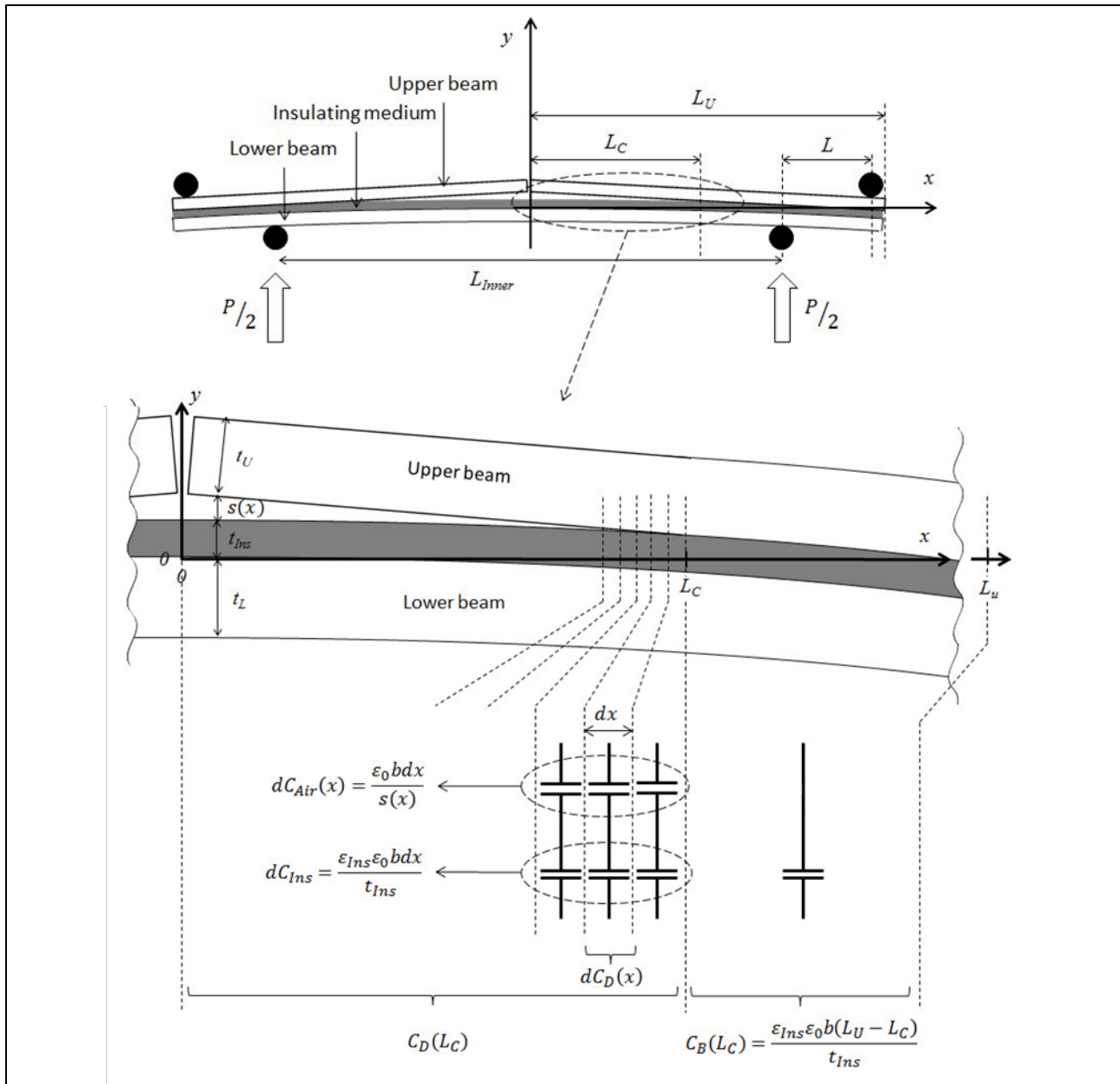
En pratique, de nombreux artefacts peuvent biaiser les mesures : fissure asymétrique, plasticité du substrat,... Il est donc important d’avoir une mesure directe de la longueur de fissure. Cette grandeur est couramment obtenue par microscopie optique en transverse, ou par une mesure de la complaisance de la poutre.

### 2.1.2 - Notre contribution sur le sujet

M. Braccini et moi avons proposé une **méthode originale pour faire le suivi en temps réel de la propagation de cette fissure avec un capacimètre** [Volpi17]. Le principe est simple : dans la plupart des cas, l’échantillon sandwich peut être ramené à un empilement métal/isolant/métal. Or d’un point de vue électrique, cet empilement est un condensateur. Donc le suivi de la capacité de ce condensateur est un moyen de suivre la propagation de la fissure pendant le test mécanique. Partant de ce principe, nous avons développé un **modèle tout analytique reliant de manière bi-univoque la longueur de la fissure à la capacité électrique et à la charge mécanique**. L’idée du modèle repose sur la discrétisation de l’empilement complet en des capacités élémentaires en série ou en parallèle (Figure 7-16). Tous les détails sur la discrétisation du système sont décrits dans [Volpi17]. Le dispositif expérimental a été présenté Figure 7-7.

$$C_{Norm}(L_C) = 1 - \frac{L_C}{L_U} + \frac{1}{L_U} \sqrt{\frac{2t_{Ins}}{A\epsilon_{Ins}}} \times \arctan\left(\frac{2L_C}{\sqrt{\Delta}}\right)$$

La confrontation de ce modèle aux données expérimentales (Figure 7-17) a parfaitement validé notre approche : depuis le concept jusqu’au modèle analytique. Nous avons par la suite discuté des avantages et des limitations de ce dispositif pour des systèmes aux dimensions millimétriques. Les avantages principaux de ce dispositif sont : la possibilité de suivre en temps réel la propagation de la fissure, la grande sensibilité aux variations de longueur de fissure et enfin la possibilité de suivre les deux fissures (gauche et droite) indépendamment l’une de l’autre. La plus grande contrainte pour l’utilisation de ce modèle repose sur la nécessaire homogénéité de la couche isolante tout le long de la poutre.





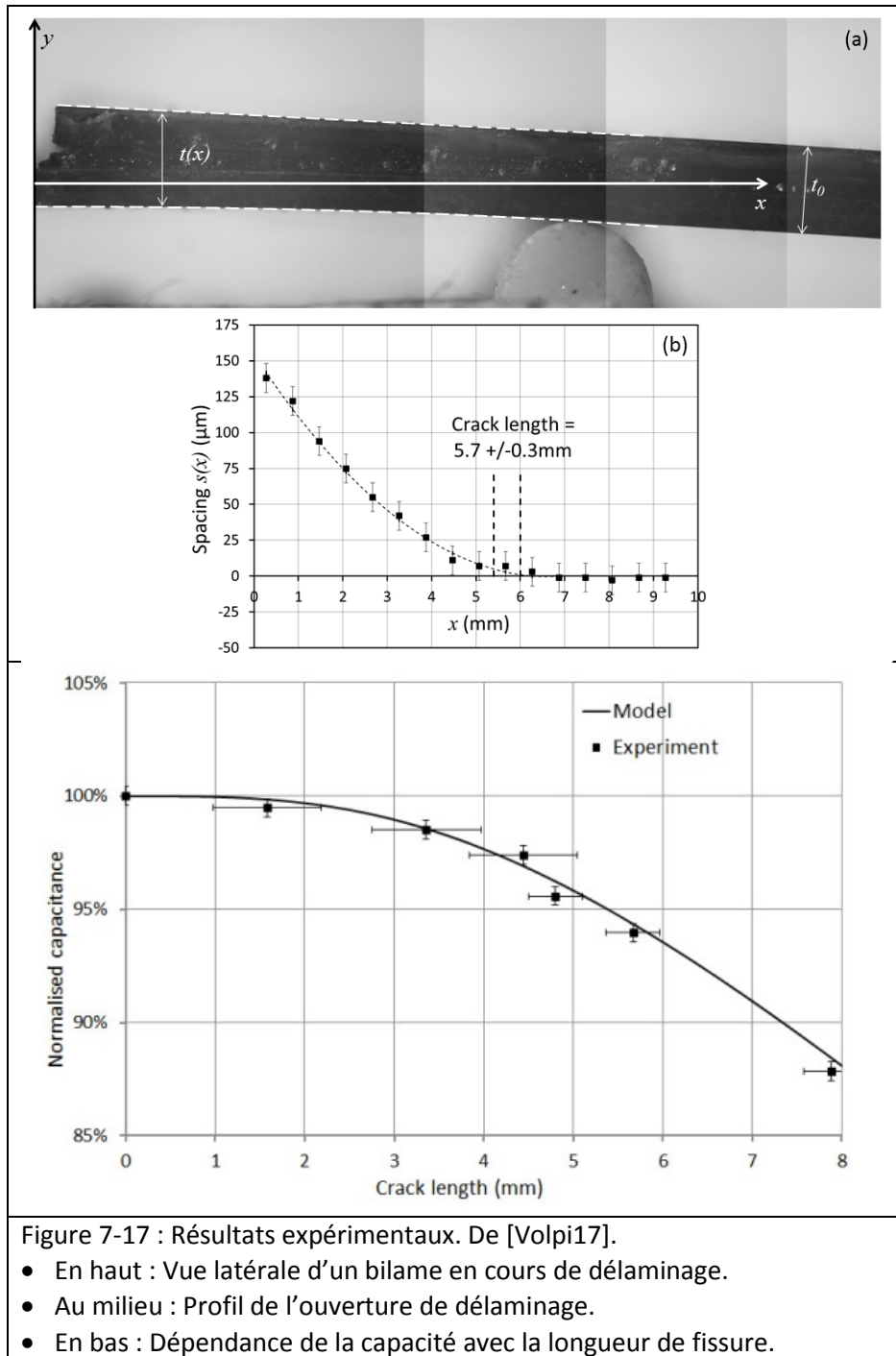


Figure 7-17 : Résultats expérimentaux. De [Volpi17].

- En haut : Vue latérale d'un bilame en cours de délaminage.
- Au milieu : Profil de l'ouverture de délaminage.
- En bas : Dépendance de la capacité avec la longueur de fissure.

### 2.1.3 - Les perspectives

Les perspectives de ce travail se présentent sous deux axes :

- L'application aux empilements de films minces. Notre approche se prête parfaitement au suivi de la délamination de films minces. Plusieurs raisons travaillent en ce sens : la parfaite homogénéité des films minces (ce qui était une contrainte pour les structures macro devient une force pour les structures micro-nano), la difficulté à faire des suivis optiques pour ces systèmes à basse dimensionnalité.

- **Le cyclage mécanique.** Nous proposons de faire le suivi capacitif d'un empilement lors de cyclages mécaniques. L'idée est ici de s'appuyer sur la grande sensibilité de notre méthode pour mesurer la propagation de la fissure pendant des tests de fatigue. Nos tests exploratoires ont clairement montré la faisabilité de la méthode. A cette occasion, nous avons identifié quelques effets parasites, en particulier les dérives thermiques et mécaniques du montage. Ces dérives peuvent induire des dérives capacitives comparables à celles de l'échantillon. Nous sommes actuellement en phase de fiabilisation d'un système optimisé (isolation thermique, fixation des connectiques,...) pour une analyse quantitative de nos données. Des structures de type DCB ou flexion 4-points sont testées (Figure 7-9).

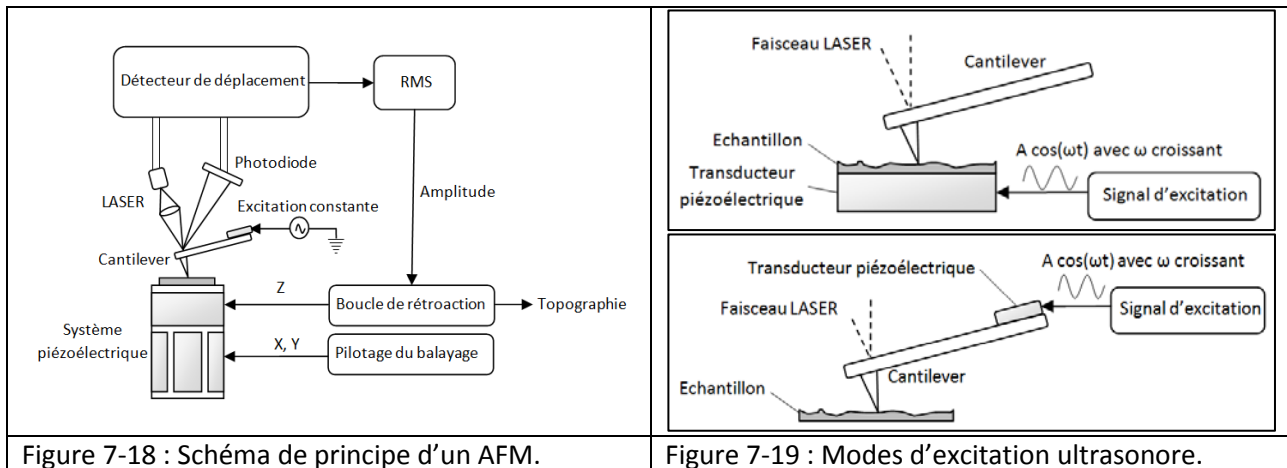
## 2.2 - Microscopie à Force Atomique et à Résonance de Contact (ou CR-AFM)

Production : 1 thèse – 1 stage – 2 projets d'étudiants Phelma - 1 article ACL (+1 article ACL en cours).

Collab. : F. Mège (Doct.), M. Dupraz (stag.), M. Verdier (SIMaP), G. Parry (SIMaP).

### 2.2.1 - Le contexte

La caractérisation des surfaces a bénéficié de progrès phénoménaux dans les années 1980 avec le développement de la microscopie par effet tunnel (STM, pour Scanning Tunneling Microscope) [Binnig82] et la microscopie à force atomique (AFM, pour Atomic Force Microscope) [Binnig86]. Ce dernier repose sur la mesure de la déflexion d'un levier (ou « cantilever ») dont la pointe nanométrique est en interaction avec la surface d'un échantillon (Figure 7-18). Initialement destinée à cartographier la topographie d'une surface, la microscopie AFM s'est depuis enrichie d'une large palette de caractérisations fonctionnelles : électrochimique (EC-AFM), électrique (KFM, PFM, C-AFM, SSRM, EFM,...), magnétique (MFM), mécanique (CR-AFM, AFAM,...), AFM en milieu liquide, en température,... Une revue assez complète de ces techniques pourra être trouvée dans [Kalinin07] et [Kalinin10]. Pour cela, la pointe de l'AFM doit être « fonctionnalisée » afin d'optimiser sa force d'interaction avec la surface. Les microscopes AFM ainsi fonctionnalisés permettent alors de cartographier différentes propriétés des surfaces à des échelles nanométriques.



C'est au début des années 90, que les premiers instruments couplant la microscopie en champ proche et les ondes acoustiques ont vu le jour [Kolosov93], [Yamanaka94]. En intégrant un générateur d'onde acoustique à un AFM, il est devenu possible de réaliser des cartographies ultrasonores et des analyses des rigidités mécaniques. Suivant la méthode de génération d'onde acoustique, plusieurs montages ont été proposés tel que l'UAFM (Ultrasonic Atomic Force Microscope) [Yamanaka99] ou l'AFAM (Atomic Force Acoustic Microscope) [Rabe00].

Avec M. Verdier, nous avons fait le choix de nous concentrer sur une approche où **la pointe est en contact permanent avec l'échantillon**. Ce mode de travail exploite les fréquences de résonance de ce contact, comme proposé initialement par Rabe et al [Rabe94]. **C'est l'AFM à résonance de contact** (ou **CR-AFM** pour Contact Resonance-AFM). Les deux modes de génération de l'onde ultrasonore que l'on retrouve dans la littérature sont décrits sur la Figure 7-19 : avec un transducteur piézoélectrique sous l'échantillon ou intégré dans le porte-cantilever. En CR-AFM, la force statique appliquée par le cantilever est suffisamment élevée pour que la pointe reste en contact permanent avec la surface (si possible sans « trop » plastifier l'échantillon, ce point sera adressé plus loin) et l'amplitude de la vibration est maintenue suffisamment faible pour que l'interaction pointe-échantillon reste dans le domaine linéaire. Ici, c'est la fréquence de l'excitation ultrasonore qui est balayée (de 100 Hz à 2 MHz dans notre cas). Le spectre de résonance du cantilever est ensuite enregistré. Nous avons exploré **deux variantes expérimentales** : (1) celle où la fréquence d'excitation reste fixe pendant le balayage de l'échantillon (Figure 7-20) et (2) nous avons mis en place une technique où un spectre complet est enregistré pour chaque pixel de l'image AFM, ce qui permet de reconstruire une image en décalage de fréquence (Figure 7-21).

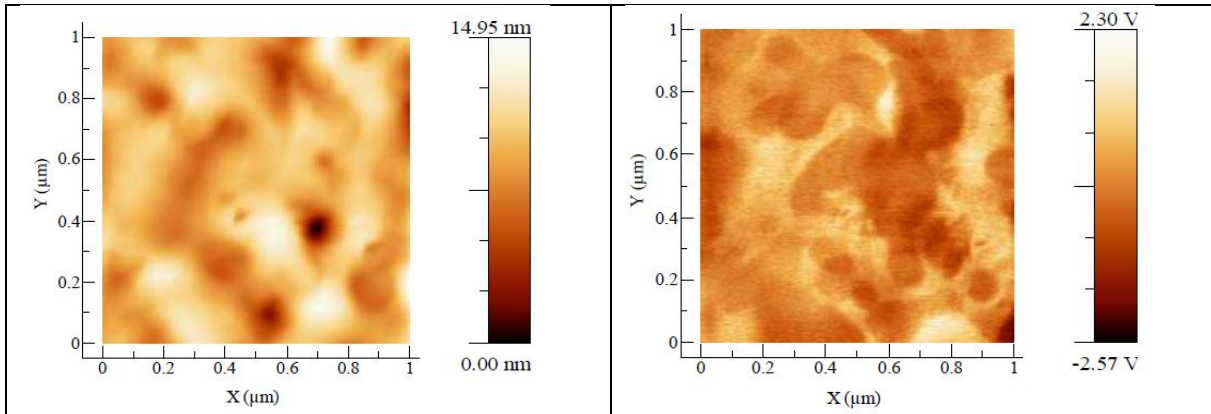


Figure 7-20 : Caractérisation CR-AFM d'une silice mesoporeuse. De [Mege11].

- A gauche : Topographie AFM.
- A droite : Cartographie CR-AFM à fréquence fixe (525 kHz). La cartographie CR-AFM révèle clairement des porosités sous-jacentes non détectées en topographie.

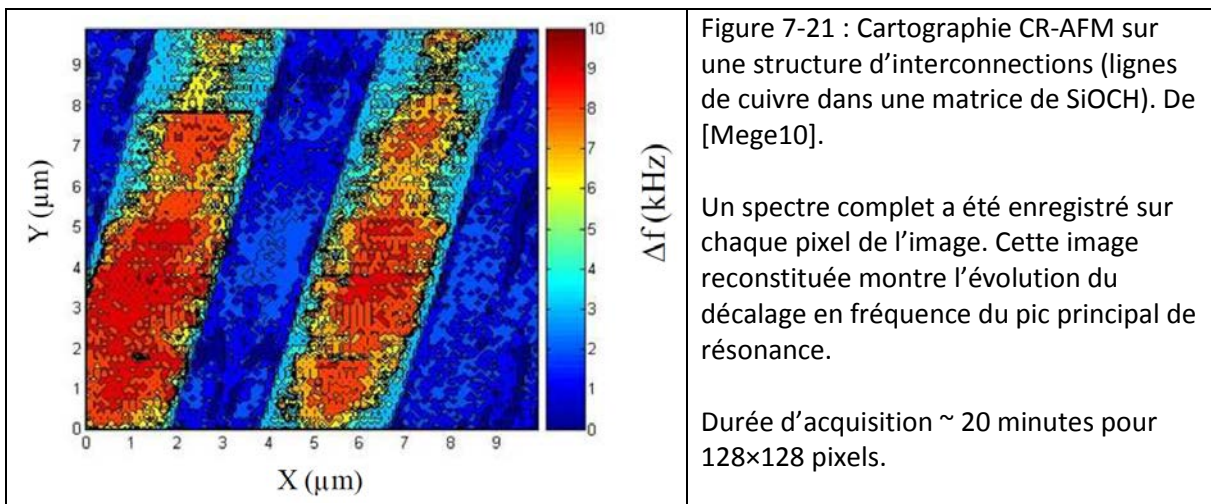


Figure 7-21 : Cartographie CR-AFM sur une structure d'interconnexions (lignes de cuivre dans une matrice de SiOCH). De [Mege10].

Un spectre complet a été enregistré sur chaque pixel de l'image. Cette image reconstituée montre l'évolution du décalage en fréquence du pic principal de résonance.

Durée d'acquisition ~ 20 minutes pour 128×128 pixels.



Le CR-AFM essaye de répondre à deux problématiques récurrentes sur la mécanique des systèmes à basse dimensionnalité : **la cartographie fine des rigidités élastiques locales** et **l'extraction du module élastique de films minces** (épaisseurs inférieures à ~100-150nm). Cet outil vient compléter des caractérisations par nanoindentation qui sont limitées pour la caractérisation de films trop minces. La question de **la relation entre fréquences de résonance et interaction pointe-échantillon est au cœur de l'analyse quantitative des réponses en CR-AFM**.

Pour ce faire, la relation essentielle (à laquelle on revient toujours) est **l'équation de Sneddon** [Sneddon65] :

$$k_C = 2 \cdot E^* \cdot r_C$$

Avec  $k_C$  la raideur du contact,  $E^*$  le module réduit et  $r_C$  le rayon de contact. Cette équation relie la rigidité du contact pointe-échantillon (mesurable expérimentalement) au module réduit (représentatif de l'élasticité du matériau) et au rayon de contact (représentatif de la rhéologie du matériau).

Le contact lui-même peut être modélisé de manière plus ou moins sophistiquée : modèle de Hertz [Hertz81], modèle DMT [Derjaguin75] [Tabor77], modèle JKR,... Une revue complète sur le sujet peut être trouvée dans « Contact mechanics » de Johnson [Johnson87].

L'extraction de la raideur de contact  $k_C$  à partir des fréquences de résonance reste le point délicat de cette technique. Les publications de référence sur le sujet sont [Dupas00] et [Rabe06], où le système cantilever-pointe-échantillon est traité analytiquement dans son intégralité, avec de nombreux degrés de liberté raisonnablement ajustables (géométries du cantilever et de la pointe, angle d'incidence de la pointe, amortissement, raideur latérale,...).

### 2.2.2 - Notre contribution sur le sujet

A partir d'un AFM commercial (Veeco Dimension 3100), nous avons développé un dispositif CR-AFM en s'appuyant sur l'état de l'art bibliographique [Dupas01], [Rabe06], [Hurley07] (en particulier pour la réalisation des boîtiers électroniques [Kos08]). Les principales améliorations que nous avons apportées à cette technique sont :

- **Optimisation du mode d'excitation.** Nous avons mis en place un mode d'excitation ultrasonore très propre, qui repose sur une sollicitation purement électrostatique du cantilever (Figure 7-22 et Figure 7-23) [Mege10].

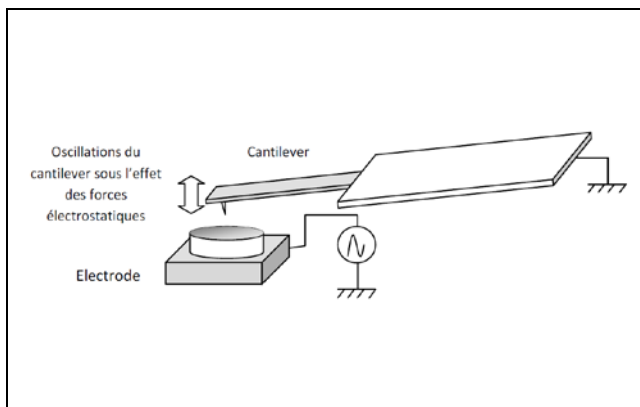


Figure 7-22 : Schéma du mode d'excitation réalisé : excitation électrostatique du cantilever via un support-échantillon diélectrique.

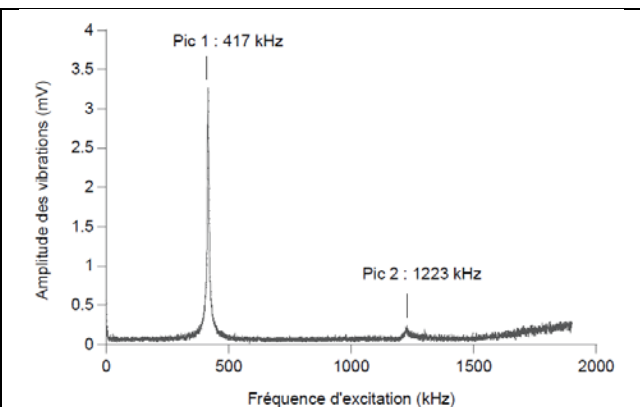
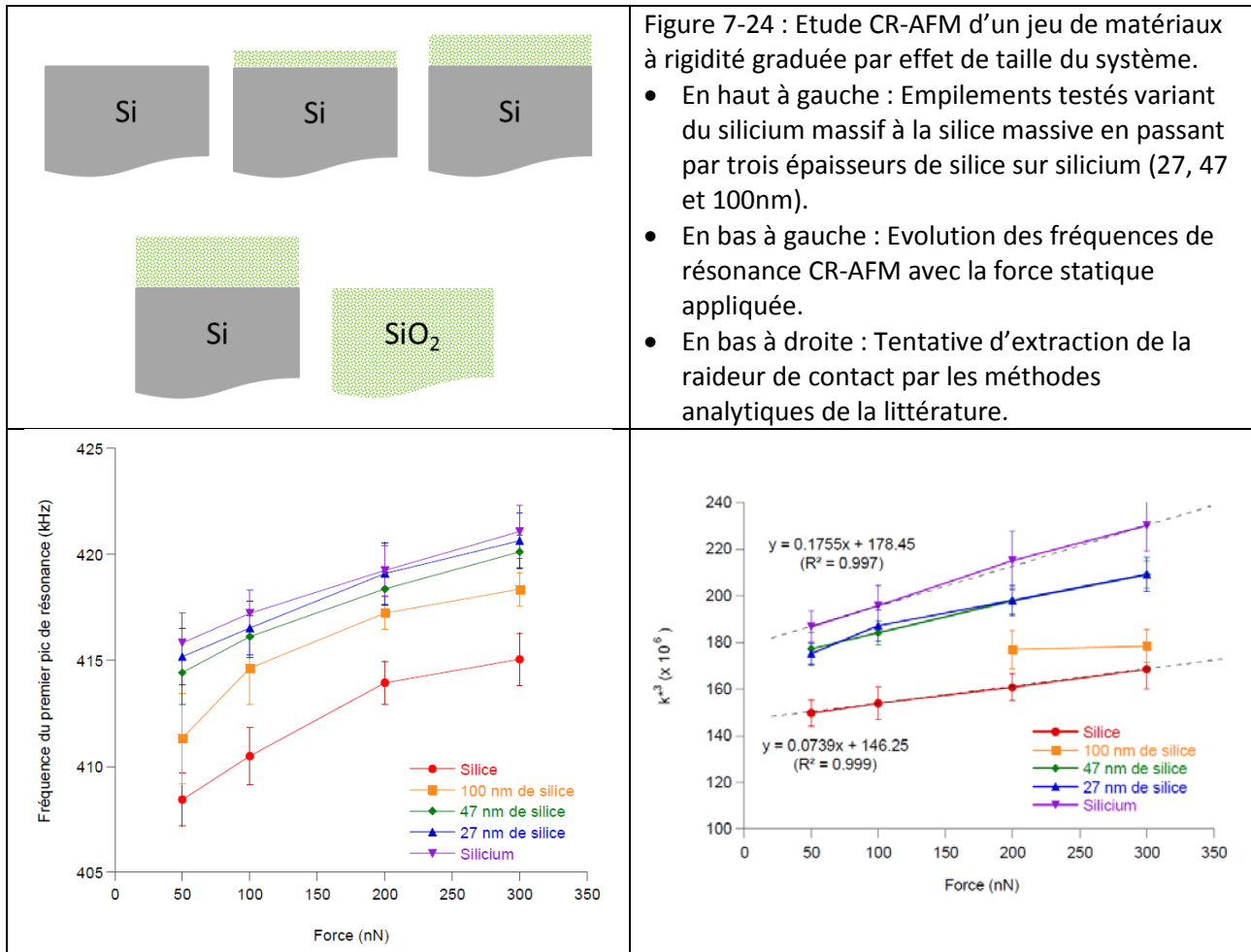


Figure 7-23 : Spectre de résonance typique obtenu avec le mode d'excitation électrostatique. De [Mege10].

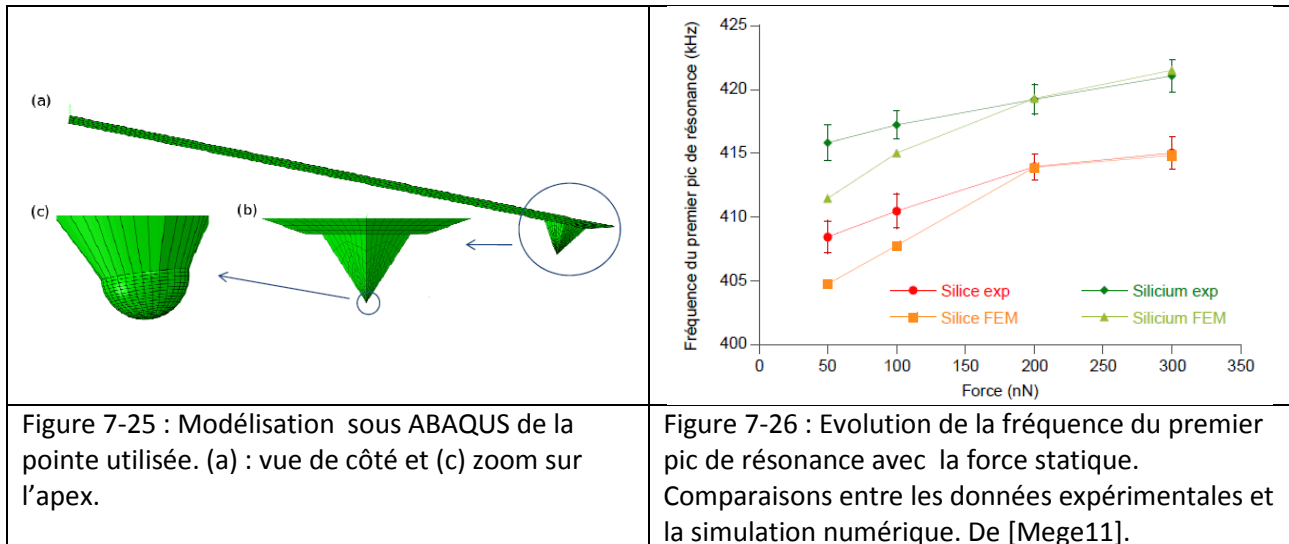
- Méthodologie optimisée. Nous avons optimisé une méthodologie expérimentale pour assurer la reproductibilité de mesures exploitables pour des analyses quantitatives : le nouveau mode d'excitation électrostatique, une procédure statistique incluant une phase de pré-indentation, le choix optimisé de la pointe et de l'environnement (air sec),... [Mege11].



- Etude « Matériaux » : empilement 'film souple' sur 'substrat rigide'. Nous avons réalisé une étude systématique de l'évolution du module apparent d'un film de silice ( $E \sim 70$  GPa) sur substrat silicium ( $E \sim 170$  GPa) [Mege11]. Avec cinq épaisseurs différentes de silice (Figure 7-24-Haut), nous avons clairement **discriminé les réponses élastiques** de ces empilements (Figure 7-24-Bas-Gauche). Ceci permet **d'évaluer le volume effectivement sondé** (plus profond que le film le plus épais de 100nm). Cette étude a aussi montré **les limites des études à force constante** qui sont pourtant traditionnellement utilisées dans la littérature pour extraire le module élastique. En effet, l'extraction de la raideur de contact  $k_c$  via les modèles standards ([Rabe06], [Hurley07]) amène à une décroissance trop lente de  $k_c$  aux faibles forces (Figure 7-24-Bas-Droite). Or, quel que soit le modèle considéré, la raideur de contact devrait chuter à 0 pour une force nulle, ce qui n'est pas la tendance obtenue. Les conditions de validité des modèles rappellent le besoin d'appliquer une force statique plus grande que les forces d'adhésion, c'est-à-dire typiquement 0.4-2 $\mu$ N [Hurley07]. Cependant, cette limitation ne peut affecter nos données qui ont été obtenues sous air sec (donc sans ménisque d'eau). Nous travaillons actuellement sur des modèles numériques (sur Abaqus)

pour tester l'effet de la pré-indentation de la surface (cratère formé sous l'effet de la force statique appliquée) et de la friction à l'interface de contact [Mege11] (cf ci-dessous).

- Analyses quantitatives : modèle numérique. La littérature rapporte des méthodes d'analyse quantitatives des données CR-AFM [Dupas00], [Rabe06], [Hurley07]. Cependant, il n'a jamais été possible de faire converger proprement ces modèles avec nos propres données (correspondance sur tous les modes de vibrations détectés, dépendance avec la force appliquée,...). Afin de lever ce verrou, nous avons mis en place (collab. G. Parry) une modélisation 3D complète (sur Abaqus) permettant d'analyser les données expérimentales de manière quantitative (Figure 7-25). Toutes les caractéristiques de la pointe peuvent ainsi être prises en compte finement, en particulier la géométrie de l'apex. Dans un premier temps, le contact a été considéré comme parfaitement glissant et l'échantillon plan et élastique. Les simulations numériques permettent de retrouver les fréquences de résonance à forte force statique (cf Figure 7-26, en accord avec la littérature [Hurley07]), mais ne permettent toujours pas d'expliquer l'évolution à faible force. Ce point sera adressé ci-dessous dans les 'Perspectives'.



### 2.2.3 - Les perspectives

D'un point de vue instrumental, l'équipement que nous avons développé ne nécessite plus d'évolutions majeures. Les perspectives concernant cet équipement portent donc sur deux volets :

- Analyse quantitative des cartographies d'élasticité. Pour cela, il nous semble indispensable de passer par des **simulations numériques 3D** qui reprennent la géométrie multi-échelle du levier (géométrie mesurée expérimentalement), et qui modélise en particulier la physique locale du contact. Nous sommes en train de travailler sur les effets du **coefficient de frottement** et de la **forme du cratère de pré-indentation** sur les modes de vibration. Ces deux paramètres travaillent physiquement dans le sens d'une augmentation de la raideur aux faibles forces statiques. Ils semblent expliquer les limites des études faites classiquement à force constante.
- Complémentarité aux propriétés fonctionnelles. L'autre volet des perspectives repose sur la **corrélation de ces cartographies élastiques à des cartographies fonctionnelles**. Dans le cadre du Labex CEMAM (Chapitre 4 - §4.3), le développement de matériaux architecturés multifonctionnels requiert des techniques de caractérisations permettant de corrélérer différentes propriétés locales et

macroscopiques. L'achat récent d'un AFM multifonctionnel (NanoObserver de CSI-Scientec) va permettre de répondre à ces besoins. J'y reviendrai dans le chapitre 8 qui présente les perspectives de ces travaux.

## 2.3 - Nanoindentation in-situ MEB et fonctionnalisée pour mesures électriques

Production : 1 thèse (en cours) – 2 projets d'étudiants Phelma – 3 communications orales - 2 articles ACL en cours de rédaction.

Coll. : S. Comby (Doct.), M. Verdier (SIMaP), G. Parry (SIMaP), G. Beutier (SIMaP).

### 2.3.1 - Le contexte

La nanoindentation est une technique de caractérisation mécanique des surfaces. On peut en extraire les propriétés élastiques (module d'Young), plastiques (dureté) et visco-plastiques (fluage) du matériau. Cette technique, développée dans les années 1980 par Pethica [Pethica83] et Loubet [Loubet84], [Loubet86], est une **indentation instrumentée** : la force appliquée et la profondeur de pénétration (résolutions typiques : nN et sub-nm, respectivement) sont enregistrées continuellement (fréquences d'acquisition typiques : kHz). Un exemple de courbe charge-déplacement est présenté Figure 7-27.

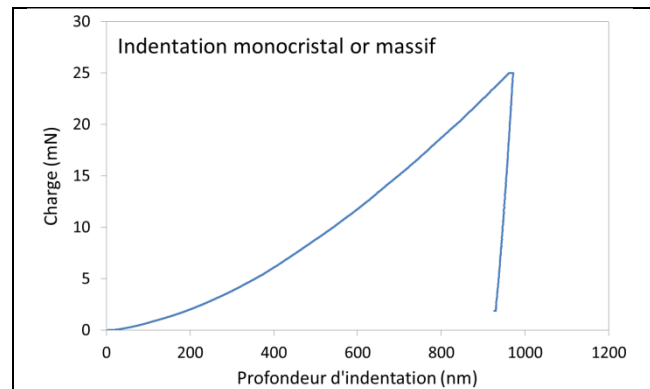


Figure 7-27 : Courbe typique d'un test de nanoindentation (ici indentation d'un échantillon massif d'or avec une pointe Berkovich).

De la même manière que le CR-AFM, l'analyse de ces données nécessite la connaissance de l'aire de contact pointe-échantillon. Pour cela, la nanoindentation conventionnelle utilise :

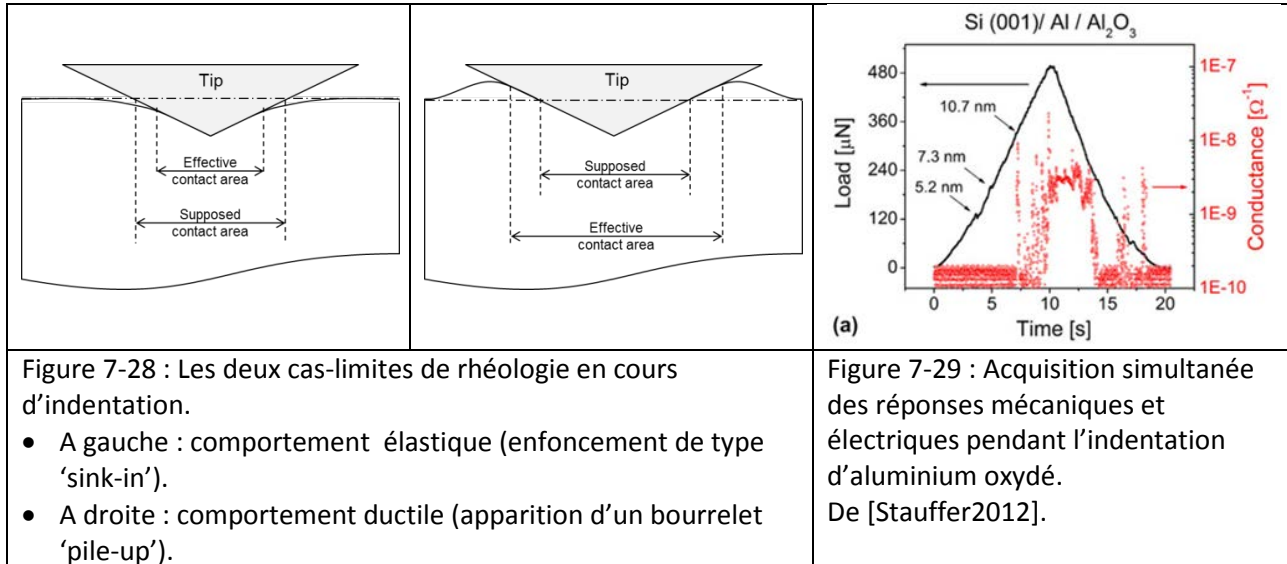
- l'imagerie post-mortem de l'empreinte résiduelle (obtenue par AFM) qui permet essentiellement d'extraire la dureté,
- la mesure continue de la raideur du contact obtenue en détection synchrone pendant le test. Cette raideur est liée à l'aire de contact via l'équation de Sneddon. Moyennant des hypothèses sur la rhéologie du matériau, l'aire peut être extraite des courbes de charge/décharge. Les comportements élastiques sont plutôt modélisés par le modèle Oliver-Pharr [Oliver92] et les comportements ductiles par le modèle de [Loubet86] (Figure 7-28).

Une des pistes permettant de faire **un suivi en temps réel de cette aire de contact est de coupler ces mesures mécaniques à des mesures de résistance électrique**. En effet, la conductance électrique du contact dépend directement de cette aire (dépendance linéaire ou quadratique en fonction du régime considéré). Comme le rapporte Nili [Nili13], un tel couplage a déjà été réalisé sur des machines d'indentation ou de microindentation [Clarke88], [Bradby03], [Fang08], mais les premiers travaux rapportant un vrai couplage de mesures électriques à de la nanoindentation revient à Ruffell et al [Ruffell07a], [Ruffell07b] (en collaboration avec un fournisseur d'appareillages). La corrélation entre des événements mécaniques discrets ('pop-in') et de brusques augmentations de courant sur des films minces ont aussi été rapportés [Nguyen11], [Stauffer12] (Figure 7-29).

En parallèle de cela, le besoin d'imager les tests d'indentation in-situ a conduit au développement d'appareillages intégrables dans des microscopes électroniques à balayage (MEB) [Rabe04]. Outre la

visualisation de certains phénomènes locaux comme de la fissuration ou du délaminage, ces dispositifs ont permis dans certaines conditions de calculer l'aire de contact pointe-échantillon [Rzepiejewska-Malyska08].

Une équipe a récemment combiné les deux approches en réalisant une indentation couplée électriquement dans un MEB pour étudier l'extrusion d'étain au travers de son oxyde natif [Yudate16], mais il ne s'agissait pas d'indentation instrumentée.



Dans le cadre de la thèse de S. Comby (financement du Labex CEMAM), M. Verdier et moi avons développé **deux montages couplant une tête de nanoindentation à des mesures électriques in-situ au MEB** (Figure 7-30). Le nanoindenteur est un instrument commercial (InForce 50 de Nanomechanics). Dans un premier temps, nous avons validé l'ensemble du montage en vérifiant que la rigidité de la monture est suffisamment élevée ( $> 10^6$  N/m), que le niveau de bruit est suffisamment faible ( $< 1.7$  nm d'écart-type pour les vibrations à vide) et que la rigidité de la colonne est faiblement impactée par le montage. **La thèse est encore en cours, je vais donc présenter ici des résultats encore en cours d'analyse.**

### 2.3.2 - Nanoindentation et mesures résistives

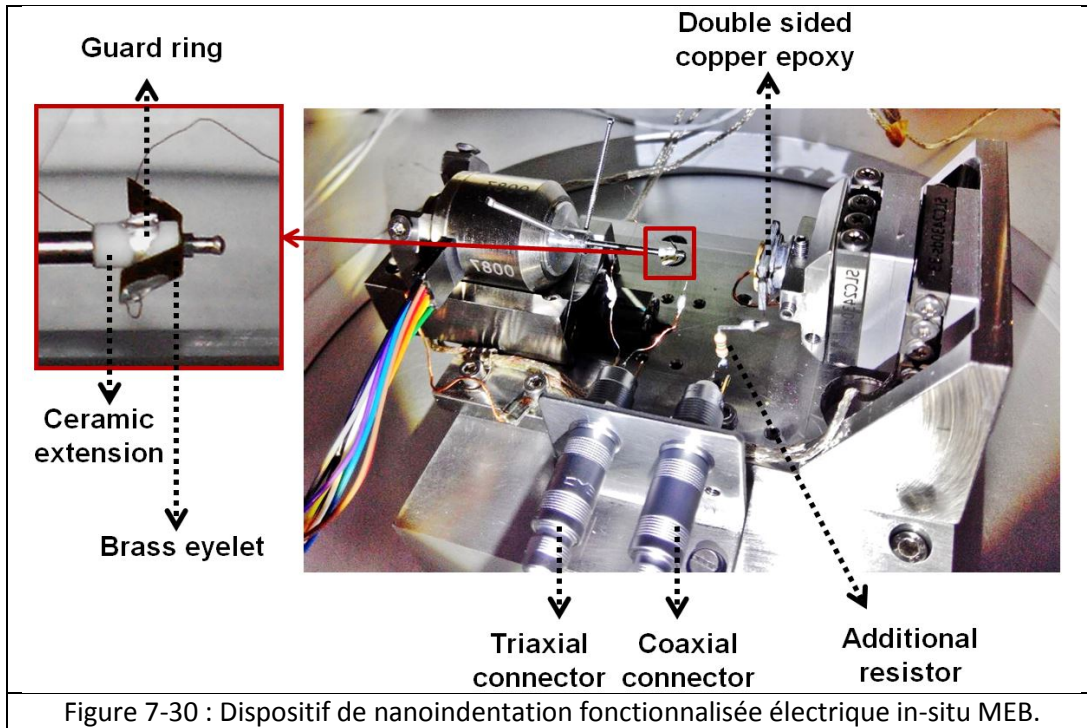
Autres collab. : D. Pellerin (Scientec), L. Pacheco (Scientec), F. Houzé (GeePs), P. Chrétien (GeePs).

#### a - En pratique

Le couplage avec des mesures résistives est pertinent pour des indentations sur matériaux conducteurs. L'essentiel de notre travail a consisté à comparer les indentations sur trois métaux modèles : or, aluminium et cuivre. Le premier est un métal noble, le second possède un oxyde natif conducteur ionique et le dernier un oxyde conducteur mixte. Les échantillons étaient des monocristaux massifs.

Les mesures de résistance ont été effectuées avec le ResiScope II. Cet équipement a été développé pour des mesures électriques sur AFM par le laboratoire GeePs-Supelec (F. Houzé et P. Chrétien), et est actuellement distribué par CSI-Scientec sous licence CNRS. Il permet des mesures de résistance sur 10 décades à 1kHz, sans effet d'éblouissement aux changements de gamme.

Différentes pointes d'indentation Berkovich ont été testées : des pointes en diamant dopé ou des pointes en carbure de tungstène monocristallin. Les mesures ont été faites à l'air, sous air sec et sous vide secondaire.



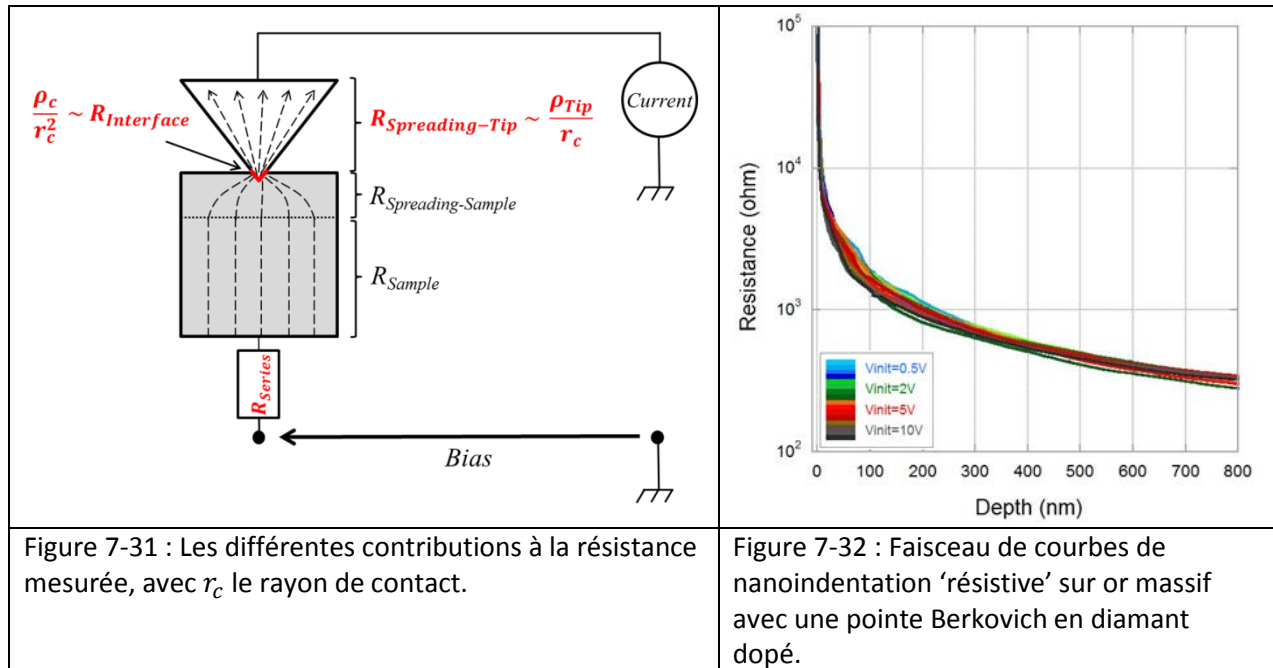
b - Les contributions à la résistance mesurée

De nombreux mécanismes influent sur la résistance électrique mesurée [Holm00], [Braunovic07] :

- La distribution du courant. La dispersion du courant dans un solide à section variable introduit une résistance dite de 'spreading'. La concentration locale de fortes densités de courant peut aussi introduire une résistance de 'crowding', avec un échauffement local, voire de l'électromigration.
- Le comportement électrique de l'interface. Cette interface peut présenter différents écarts à l'idéalité : présence d'une couche interfaciale, non-linéarité électrique du contact (contact ohmique vs redresseur), transport électronique diffusif ou balistique, oxydation anodique,...
- Aire de contact. L'analyse de ces données nécessite de relier l'aire de contact électrique (celle où passe le courant) et l'aire de contact mécanique. La question de l'utilisation de l'aire projetée ou développée est aussi importante.

Au final, nous avons retenu **trois contributions qui affectent la résistance au premier ordre** (Figure 7-31 : la résistance de spreading dans la pointe, la résistance d'interface et enfin la résistance série (due à la chaîne de mesures). Leurs dépendances avec le rayon de contact sont explicitées dans la figure.





### c - Les résultats expérimentaux

Un faisceau de courbes de nanoindentation 'résistive' est montré Figure 7-32 (indentation d'un monocristal d'or avec une pointe Berkovich en diamant dopé). Ces courbes sont en accord avec la littérature aux fortes profondeurs d'indentation [Fang08]. Nous avons proposé des approches analytiques et numériques pour interpréter ces courbes sur l'ensemble du test de nanoindentation.

### d - Modélisations analytiques et numériques

L'approche analytique permet de mettre en valeur l'effet du défaut de pointe sur la forme de ces courbes (Figure 7-33) : la rupture de pente observée expérimentalement autour de 100nm d'indentation est bien décrite par le modèle d'une pyramide parfaite surmontée d'une calotte sphérique. Cela illustre le besoin de connaître le défaut de pointe pour une interprétation quantitative des données. Le travail en cours repose sur une approche tout numérique du problème (Figure 7-34). Cette approche permet à la fois de travailler sur une géométrie très représentative de la pointe, mais aussi de considérer des mécanismes impossibles à gérer analytiquement. En particulier, la concentration des lignes de courant sur la couronne extérieure du contact mécanique pour de fortes profondeurs d'indentation. L'en-cours de ce travail sera discuté dans le chapitre 8 - « Perspectives ».

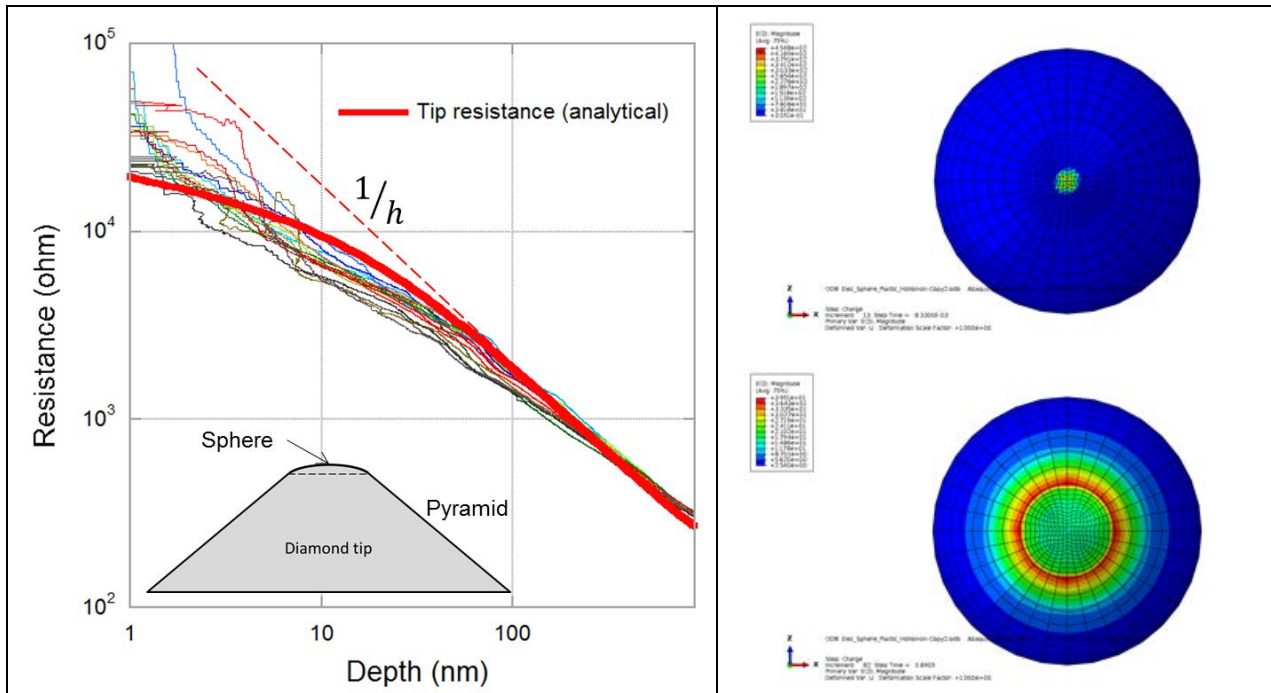


Figure 7-33 : Approche analytique. Le même faisceau de courbes de nanoindentation 'résistive' que Figure 7-32 est comparé au modèle analytique (courbe rouge épaisse) prenant en compte le défaut de pointe.

Figure 7-34 : Approche numérique. Distribution du courant au travers de la pointe à deux étapes de l'indentation. La pointe est observée ici suivant son axe de symétrie.

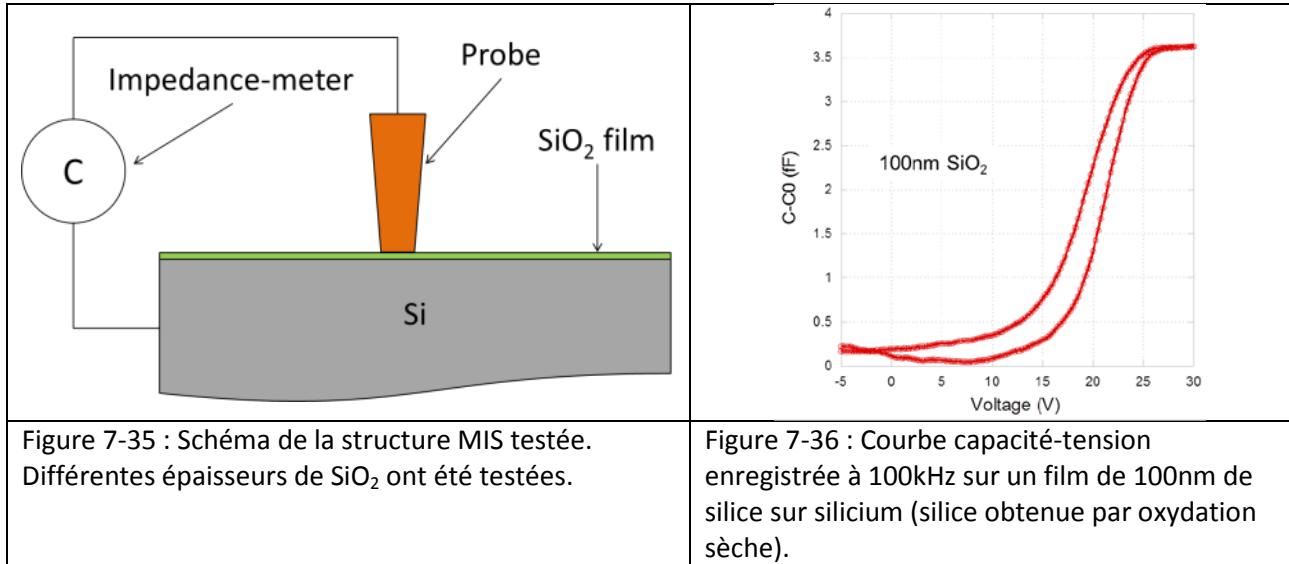
### 2.3.3 - Nanoindentation et mesures capacitives

Nous avons développé un montage couplant le nanoindenteur à des mesures capacitives afin de réaliser des mesures locales de permittivité diélectrique. A notre connaissance, aucun dispositif de ce type n'a jamais été rapporté dans la littérature. Les mesures capacitives locales sont toujours réalisées avec des AFM, essentiellement pour cartographier les profils de dopage de semiconducteurs ([Bugg88], [O'Hayre04], [Pingree05]) ou pour sonder des nanostructures [Decossas04]. L'intérêt de cet outil est évidemment la résolution spatiale qui est de l'ordre du nm. Cependant, la faible surface de l'apex des pointes AFM amène la capacité pointe-échantillon dans une gamme extrêmement faible (qq aF). Afin de ramener l'admittance correspondante ( $jC\omega$ ) dans la gamme de sensibilité des équipements de mesure, ces caractérisations sont généralement réalisées à très haute fréquence (typiquement le GHz), ce qui nécessite un blindage électromagnétique très contraignant. De plus, la proximité du cantilever avec l'échantillon introduit une capacité parasite comparable à celle visée, et dont il est difficile de s'affranchir simplement, malgré certains travaux [Estevez14].

**Notre montage circonviert à ces deux inconvénients.** Dans cette étude exploratoire, nous avons utilisé une pointe de nanoindentation de type poinçon plat de 5 $\mu$ m de diamètre (Figure 7-35). Cette grande surface de couplage ramène la capacité pointe-échantillon dans une gamme mesurable avec des fréquences standards (100kHz). Les mesures de permittivité redeviennent donc comparables à des caractérisations diélectriques standards. De plus, la forme de la pointe en cône tronqué permet de limiter le couplage capacitif parasite en éloignant le corps de la pointe d'indentation de l'échantillon. Si cet effet n'est pas suffisant, il est toujours possible d'utiliser le boîtier de soustraction de capacité déjà présenté Figure 7-13 et Figure 7-14.



Nous avons réalisé des caractérisations de plusieurs films de silice en recréant localement un empilement Métal-Isolant-Semiconducteur. Cette astuce permet de travailler sur une courbe C-V dont seule l'amplitude de variation est importante [Nicollian82]. Le capacitèmeter utilisé était un Agilent 4981.



Comme on peut le voir sur la Figure 7-36, la capacité mesurée est bien ramenée à la limite de sensibilité de l'équipement malgré des mesures à 100kHz. Des mesures comparables ont pu être obtenues sur des films de 1.5µm, ce qui offre une grande marge de manœuvre pour de futures études. A ce stade, le Agilent 4981 n'est pas calibré pour des valeurs de capacité de quelques fF, les valeurs sont donc fausses en absolu mais les variations restent pertinentes. Les simulations (réalisées avec Silvaco) suggèrent que la correction relève d'un facteur ~6. Cette étude était exploratoire, mais a permis de montrer la faisabilité de ce type de mesures. Nous y reviendrons dans le chapitre 8 - « Perspectives ».

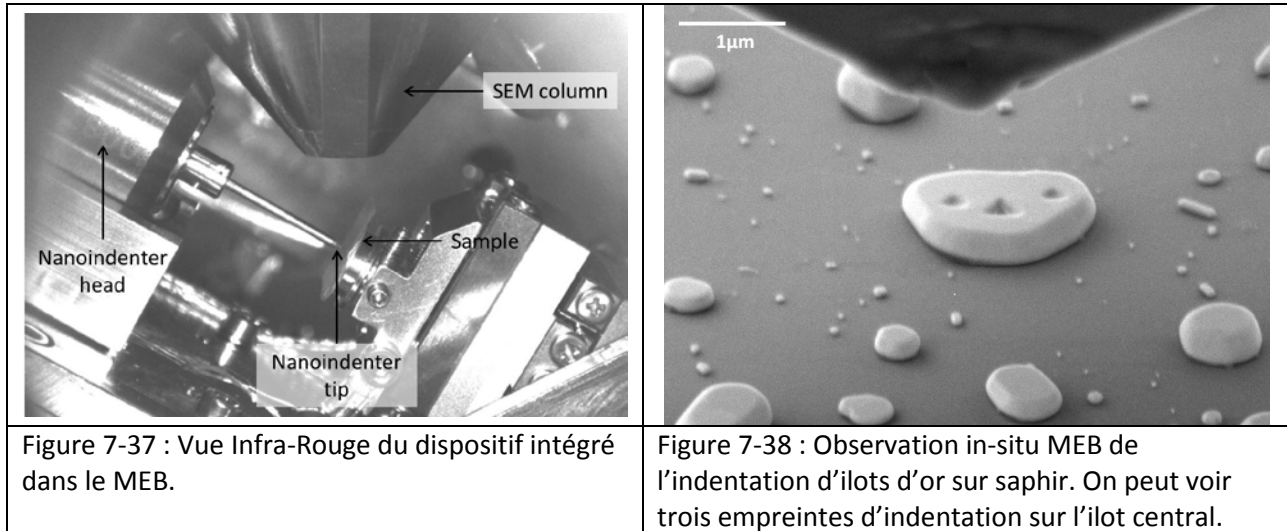
### 2.3.4 - Nanoindentation in-situ MEB

Autres collab. : F. Charlot (CMTC), F. Dherbey-Roussel (CMTC), R. Martin (CMTC), L. Maniguet (CMTC).

#### a - En pratique

Le montage de la Figure 7-30 a aussi été implémenté dans un MEB (modèle « GEMINI SEM 500 » de Zeiss), installé en 2016 sur la plateforme CMTC de Grenoble-INP. L'objectif principal de ce travail n'était pas d'observer les phénomènes ayant lieu pendant l'indentation, mais plutôt **d'assurer une visée fine des zones indentées**. La première étape a consisté à fiabiliser les protocoles de manipulation du dispositif : limites des déplacements dans la chambre pour éviter tout risque de collision (Figure 7-37), maîtrise des dérives des translateurs, conditions de balayage du microscope, correction des effets de relief,...

Dans les conditions optimales de fonctionnement, nous avons atteint **une résolution de visée meilleure que 100nm**. Une illustration de cette performance est présentée Figure 7-38, où trois indents ont été réalisés successivement sur un même ilot d'or de ~1.5µm de diamètre (ilot obtenu par démouillage d'un film d'or sur saphir).



b - Etude du comportement mécanique de systèmes aux petites dimensions

L'étude « Matériaux » la plus aboutie que nous avons réalisée avec ce dispositif est encore en cours d'analyse. Il s'agit de **corrélér la réponse mécanique de ces îlots d'or à la présence de défauts cristallographiques** (fautes d'empilement en particulier). Pour cela, nous avons obtenu fin-2016 du temps de faisceau sur la ligne ID01 de l'ESRF pour faire de l'Imagerie par Diffraction de Rayons-X Cohérents (CXDI). Cette technique sans lentille permet par sur-échantillonnage de l'espace réciproque de reconstruire l'amplitude (densité électronique) et la phase (déplacement atomique) de systèmes à basse dimensionnalité. Dans cette reconstruction, les sauts de phase sont la signature de défauts cristallographiques [Robinson09].

La stratégie de l'expérience que nous avons réalisée est la suivante :

- Imager un îlot en CXDI afin de connaître son état initial, idéalement vierge de défaut (Figure 7-39-Gauche),
- Appliquer à cet îlot une charge mécanique quasi-réversible (Figure 7-39-Milieu). Cette étape est réalisée avec un poinçon plat in-situ au MEB, et l'objectif est ici d'injecter un nombre limité de défauts,
- Imager à nouveau cet îlot par CXDI afin de connaître la quantité de défauts présents (Figure 7-39-Droite),
- Indenter cet îlot (in-situ au MEB) pour identifier la transition élastique/plastique (apparition de 'pop-in'), qui doit donc être corrélée à la densité de défauts avant indentation (Figure 7-40).

La partie la plus délicate de cette expérience repose sur la reconstruction des îlots d'or à partir des clichés de diffraction. Ce travail est piloté par G. Beutier et M. Verdier, qui ont pu identifier avec certitude sur certains de ces îlots la nature des défauts présents (faute d'empilement orientée {111}).

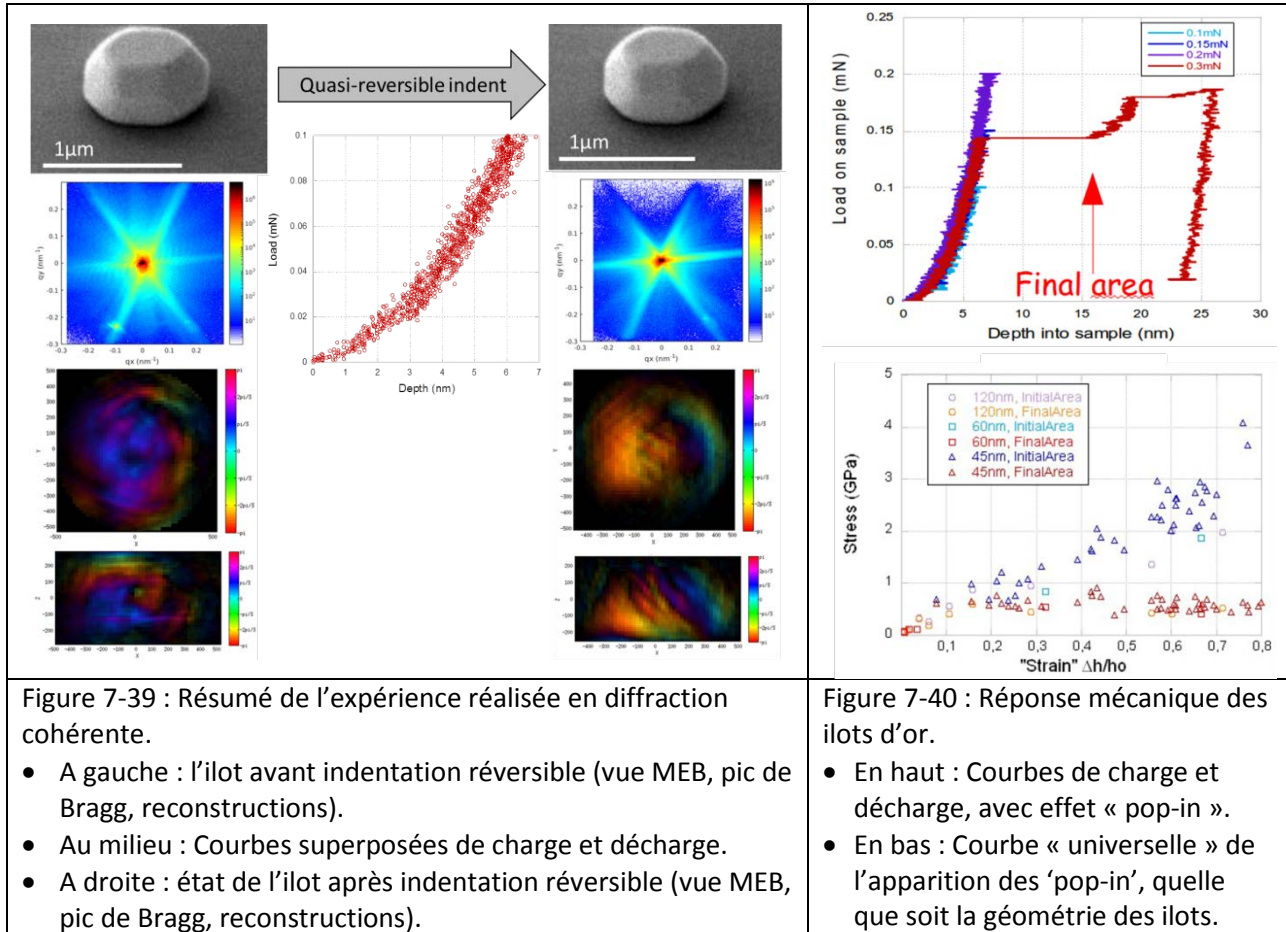


Figure 7-39 : Résumé de l'expérience réalisée en diffraction cohérente.

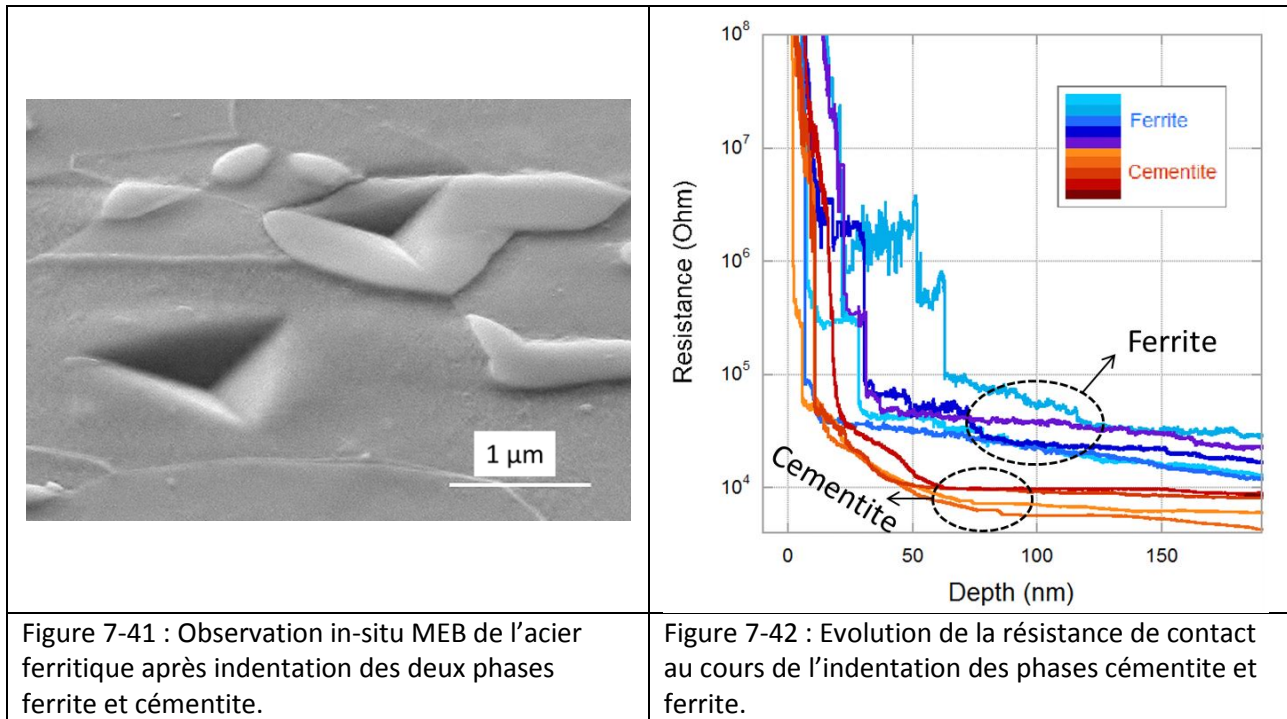
- A gauche : l'îlot avant indentation réversible (vue MEB, pic de Bragg, reconstructions).
- Au milieu : Courbes superposées de charge et décharge.
- A droite : état de l'îlot après indentation réversible (vue MEB, pic de Bragg, reconstructions).

Figure 7-40 : Réponse mécanique des îlots d'or.

- En haut : Courbes de charge et décharge, avec effet « pop-in ».
- En bas : Courbe « universelle » de l'apparition des 'pop-in', quelle que soit la géométrie des îlots.

### 2.3.5 - Nanoindentation 'résistive' et in-situ MEB

Moyennant un aménagement expérimental, nous avons aussi combiné les mesures résistives aux observations in-situ MEB. Des tests exploratoires ont été réalisés sur un acier ferritique avec des inclusions de cémentite (échantillon fourni par le LEM3 de Metz). Chaque phase a été indentée individuellement (Figure 7-41), et les réponses électriques sont clairement discriminées (Figure 7-42). Alors que la ferrite est la phase la plus conductrice, elle présente une plus forte résistance que la cémentite. Cette observation illustre l'effet de l'oxyde de surface sur les mesures de nanoindentation 'résistive'. Ce biais sera justement adressé dans le chapitre 8 - « Perspectives ».



### 3 - Conclusions et perspectives

Ce chapitre a décrit un certain nombre de moyens expérimentaux que j'ai développés au SIMaP, en particulier avec mes collègues M. Braccini et M. Verdier. Ces développements ont été réalisés en réponse à des besoins spécifiques pour des études « Matériaux » assez diverses.

Les outils mis en place se classent en deux catégories : une plateforme couvrant un large éventail de caractérisations électriques usuelles et des équipements plus originaux **couplant caractérisations électriques et mécaniques**. Le nanoindenteur fonctionnalisé pour mesures électriques est encore en développement, mais les résultats préliminaires sont très prometteurs, en particulier grâce à son intégration dans un MEB.

Les perspectives concernant ces dispositifs seront discutées au chapitre suivant sous deux aspects : les **études « Matériaux »** qui en dépendent et les **améliorations techniques** encore à venir.

### 4 - Références

[Binnig82] G. Binnig, H.Rohrer, C.Gerber, E.Weibel, Phys.Rev.Lett., 49, 57 (1982)

[Binnig86] G. Binnig, C.F.Quate, C.Gerber, Phys.Rev.Lett., 56, 930 (1986)

[Bradby03] Bradby JE, Williams JS, Swain MV., Phys Rev B;67:085205 (2003)

[Braunovic07] M. Braunovic, V. V. Konchits, N. K. Myshkin, « Electrical Contacts, Fundamental, applications and Technology », Ed. CRC Press (2007)

[Bugg88] C D Bugg, P J King, J. Phys. E : Sci. Instrum., 21, 147-151 (1988)

- [Charalambides89] P.G. Charalambides, J. Lund, A.G. Evans, R.M. McMeking, *J. Appl. Mech.* 56, 77-82 (1989)
- [Clarke88] Clarke DR, Kroll MC, Kirchner PD, Cook RF, Hockey BJ. , *Phys Rev Lett*;60:2156–9 (1988)
- [Dauskardt98] R.H. Dauskardt, M. Lane, Q. Ma, N. Krishna, *Eng. Fract. Mech.* 61, 141-162 (1998)
- [Decossas04] S. Decossas, J.J. Marchand, G. Bremond, *Physica E*, 23 396–400 (2004)
- [Derjaguin75] BV Derjaguin, VM Muller, and YP Toporov. Effect of contact deformation on the adhesion of elastic solids. *J. Colloid Interface Sci*, 53:314–26 (1975)
- [Dupas00] E. Dupas, Ph.D. thesis, Physics Department, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne Lausanne, Switzerland (2000)
- [Dupas01] E. Dupas, G. Gremaud, A. Kulik, and J.-L. Loubet, 72 (10) 3891–3897 (2001)
- [Estevez14] I. Estevez, P. Chrétien, O. Schneegans, F. Houzé, *Appl. Phys. Lett.*, 104, 083108 (2014)
- [Fang08] Fang L, Muhlstein CL, Collins JG, Romasco AL, Friedman LH., *J Mater Res*;23:2480–5 (2008)
- [Hertz81] H. Hertz. On the contact of elastic solids. *J. reine angew. Math*, 92:156 (1881)
- [Hofinger98] I. Hofinger, M. Oechsner, H.A. Bahr, M.V. Swain, *Int. J. Fract.* 92, 213-220 (1998)
- [Holm00] R. Holm, « *Electrics Contacts, Theory and Applications* », Ed. Springer (2000)
- [Hurley07] D. Hurley, M. Kopycinska-Muller, A. Kos, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 59 (1), 23–29 (2007)
- [Johnson87] K.L. Johnson, « *Contact mechanics* », Cambridge Univ Pr. (1987)
- [Kalinin07] S. Kalinin, A. Gruverman, « *Scanning probe microscopy – Electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale* », Springer Ed. (2007)
- [Kalinin10] S. Kalinin, A. Gruverman, « *Scanning Probe Microscopy of Functional Materials - Nanoscale Imaging and Spectroscopy* », Springer Ed. (2010)
- [Kolosov93] O. Kolosov and K. Yamanaka, *Jap. J. of Appl. Phys., Pt. 2, Letters*, 32(8A):L1095–L1098 (1993)
- [Kos08] AB Kos and DC Hurley, *Measurement Sc. and Tech.*, 19 (1), 15504 (2008)
- [Livet07] F. Livet, *Acta Cryst.*, A63, 87-107 (2007)
- [Loubet84] J. L. Loubet, J. M. Georges, J. M. Marchesini, and Meille G., *J. of tribology*, 106, 43-48 (1984)
- [Loubet86] Loubet J.L., Georges J.M. et Meille G., *ASTM STP 889* (1986)
- [Mege10] F. Mege, F. Volpi, M. Verdier, *Micro. Eng.*, 87 (3), 416-420 (2010)
- [Mege11] F. Mege, “AFM à contact résonant : développement et modélisation”, thèse, Université de Grenoble (2011)
- [Nguyen11] H. H. Nguyen, P. J. Wei, and J. F. Lin, *Adv. Nat. Sc. : nanoscience and nanotechnology*, 2 01500714 (2011)
- [Nicollian82] E. H. Nicollian, J. R. Brews, « *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* », Wiley ed. (1982)
- [Nili13] H.Nili, K.Kalantar-zadeh, M.Bhaskaran, S.Sriram, *Prog. In Mat. Sc* 58, 1-29 (2013)
- [O’Hayre04] R.O’Hayre, G. Feng, W. D. Nix, F. B. Prinz, *J. Appl. Phys.* 96, 3540 (2004)

- [Oliver92] Oliver W.C. et Pharr G.M., *Journal of Materials Research*, 7(6), pp. 1564-1583 (1992)
- [Pethica83] J. B. Pethica, R. Hutchings, and W. C. Oliver, *Nuclear Instruments & Methods*, 209/210:995-1000 (1983)
- [Pingree05] L. S. C. Pingree and M. C. Hersam, *Appl. Phys. Lett.* 87, 233117 (2005)
- [Rabe00] U. Rabe, S. Amelio, E. Kester, V. Scherer, S. Hirsekorn, W. Arnold, *Ultrasonics*, 38 (1-8) 430-437 (2000)
- [Rabe04] Rabe R, Breguet JM, Schwaller P, Stauss S, et al., *Thin Solid Films*;469–470:206–13 (2004)
- [Rabe06] U. Rabe, "Atomic Force Acoustic Microscopy," *Applied Scanning Probe Methods II*, ed. B. Bushan and H. Fuchs (New York: Springer) pp. 37–90 (2006)
- [Rabe94] U. Rabe, W. Arnold, *Appl. Phys. Lett.*, 64 (12), 1493–1495 (1994)
- [Ruffell07a] Ruffell S, Bradby JE, Williams JS, Warren OL., *J Mater Res*;22:578–86. (2007)
- [Ruffell07b] Ruffell S, Bradby JE, Fujisawa N, Williams JS., *J Appl Phys*;101:083531 (2007)
- [Robinson09] I. Robinson, R. Harder, *Nat. Mater.*, 8, 291–298 (2009)
- [Rzepiejewska-Malyska08] Rzepiejewska-Malyska KA, Buerki G, Michler J, Major RC, Cyrankowski E, Asif SAS, et al., *J Mater Res*;23:1973–9 (2008)
- [Sneddon65] I. N. Sneddon, *Int. J. Engng Sci.*, 3, 47-57 (1965)
- [Snodgrass98] J.M. Snodgrass, G. Hotchkiss, R.H. Dauskardt, *MRS Symp. Proc.*, 515, 37-43 (1998)
- [Stauffer12] DD. Stauffer, R.C. Major, D. Vodnick, J.H. Thomas, III, J. Parker, M. Manno, C. Leighton, W.W. Gerberich, *J. Mat. Res.* 27(4), 685-693 (2012)
- [Tabor77] D. Tabor. *Surface forces and surface interactions.* *J. Colloid Interface Sci*, 58(2) (1977)
- [Toivola04] Y. Toivola, B.P. Somerday, R. Shediak, R.F. Cook, *J. Mater. Res.* 19, 557-567 (2004)
- [Volpi17] F. Volpi, H. Lu, Y. Li, A.A. Nawaz, S. Fournier, F. Mège, M. Braccini, *Sensors and Actuators A*, 254 145–151 (2017)
- [Yamanaka94] K. Yamanaka, H. Ogiso, O. Kolosov, *Appl. Phys. Lett.* 64 (2) 178 (1994)
- [Yamanaka99] K. Yamanaka, A. Noguchi, T. Tsuji, T. Koike, and T. Goto., *Surface and Interface Analysis*, 27 (5-6) 600–606 (1999)
- [Yamazaki06] Y. Yamazaki, A. Schmidt, A. Scholz, *Surf. Coat. Technol.* 201, 744-754 (2006)
- [Yudate16] T. Yudate, J. Toyozumi, M. Onuma, T. Kondo, T. Shimizu, S. Kawabata, N. Watanabe, K. Mori, *IEEE Holm conference on electrical contact*, 60 65 (2016)

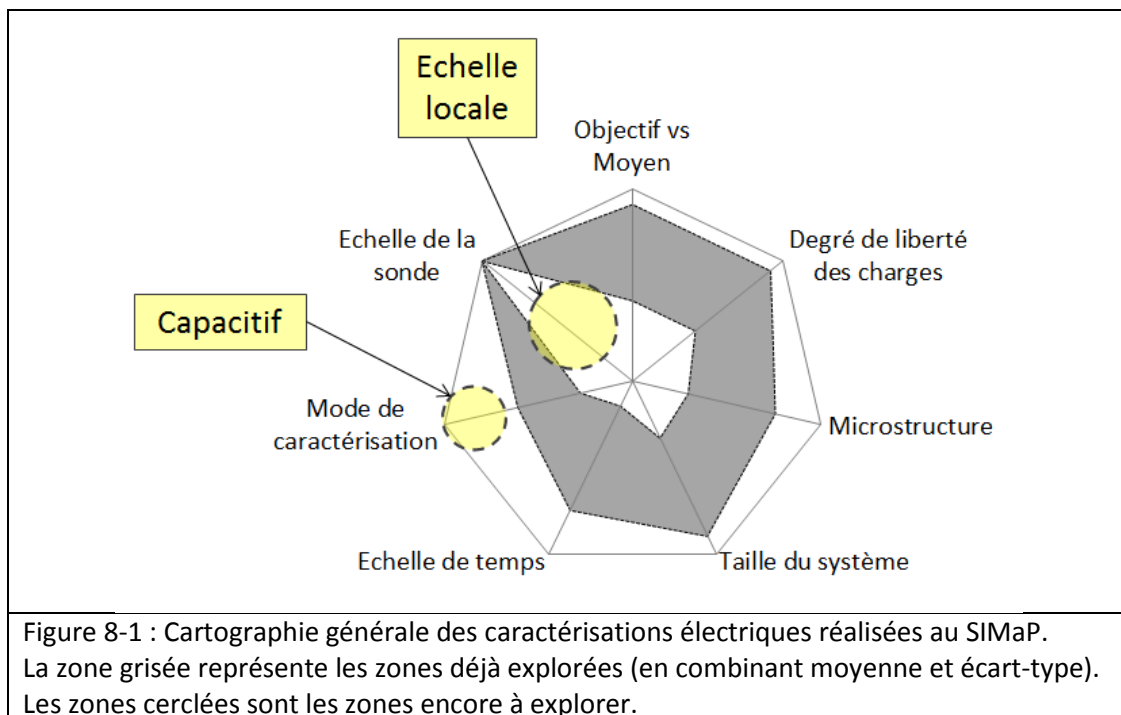
## 8 - Perspectives

Les perspectives de mes activités de recherche s'appuient essentiellement sur les développements instrumentaux spécifiques présentés au chapitre 7. Dans ce manuscrit, j'ai rappelé que la complexité croissante des cahiers des charges « Matériaux » ne s'accommodera pas d'améliorations marginales des matériaux et des procédés actuels. Ces défis devront être relevés via la conception et le développement de **matériaux de rupture**. Il est évident que ces avancées s'accompagneront du développement de **techniques de caractérisation adaptées**, couplant par exemple propriétés fonctionnelles et mécaniques. Ainsi, il y a deux volets à mes perspectives de recherche : **(1) les études « Matériaux »** dont le développement repose sur la performance de ces nouveaux instruments et **(2) les développements instrumentaux** encore à venir, permettant en particulier de réaliser des **analyses quantitatives**.

### 1 - Les études « Matériaux »

#### 1.1 - Analyse de la cartographie des caractérisations électriques au SIMaP

En combinant l'ensemble des cartographies présentées dans ce manuscrit, il est possible de visualiser les espaces qui ont été balayés dans ces différents travaux (nappe grisée de la Figure 8-1). Mais cette cartographie permet surtout d'**identifier les domaines encore à explorer ici au SIMaP**. Ainsi, il apparaît deux vides dans cette cartographie : **les études aux petites échelles** et **les études capacitives**. Nous allons voir comment ces deux axes peuvent être adressés dans les études « Matériaux » encore à venir.





## 1.2 - Matériaux diélectriques à basse permittivité

### 1.2.1 - Etat des lieux

Dans le domaine des matériaux diélectriques, j'ai présenté dans la conclusion du chapitre 5 **la famille des Metal-Organic Frameworks (MOF)**. Ces matériaux sont architecturés aux échelles atomiques et présentent des porosités mesoscopiques parfaitement contrôlées en taille et en topologie (Figure 5-28). R. Poloni (SIMaP) travaille à la conception numérique de MOF : en optimisant leurs structures (topologie et chimie), il est possible de contrôler un jeu de propriétés spécifiques (capture de CO<sub>2</sub>, abaissement de la permittivité diélectrique, interrupteurs optiques,...). En collaboration avec l'Université de Berkeley, nous avons récemment engagé une collaboration sur la conception, la synthèse et la caractérisation de MOF pour des applications « diélectriques à basse permittivité ». R. Poloni a déjà réalisé une étude similaire sur des zéolites [Poloni14]. La synthèse sera réalisée par l'Université de Berkeley (Figure 8-2). La caractérisation diélectrique de ces MOF est aujourd'hui mal maîtrisée parce que les échantillons se présentent souvent comme des comprimés de poudre : la permittivité macroscopique est donc essentiellement contrôlée par la porosité entre les grains.

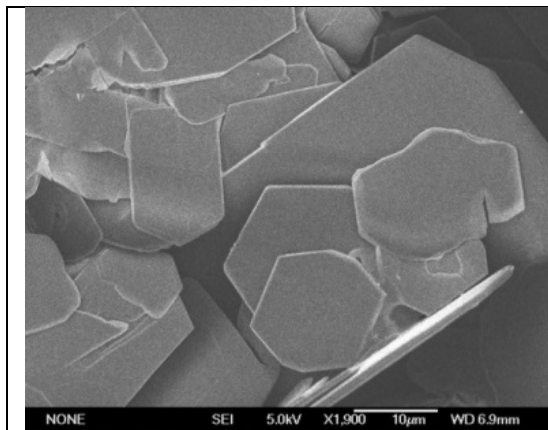


Figure 8-2 : Micrographie MEB de films polycristallins de MOF (fournis par K. Colwell de l'Université de Berkeley).

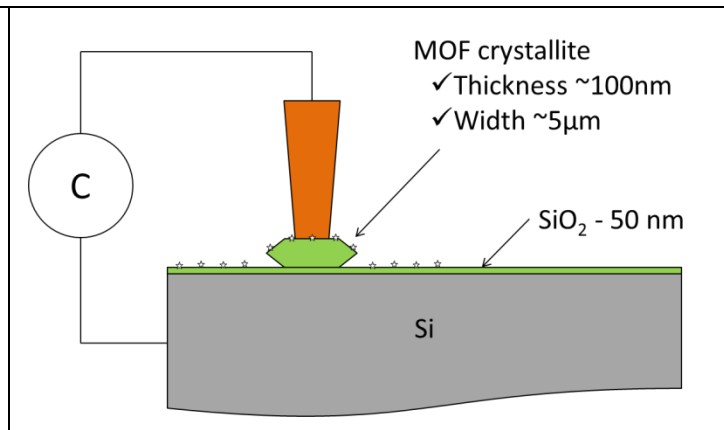


Figure 8-3 : Principe de la mesure sur cristallites individuelles de MOF. Les étoiles désignent différents points de mesure de la capacité permettant ainsi une déconvolution du signal de capacité et de la géométrie du cristallite.

### 1.2.2 - Les perspectives

Dans ce contexte, nous proposons de faire la **caractérisation de cristallites individuels avec notre montage de nanoindentation in-situ MEB couplée aux mesures capacitives** (Chapitre 7 - §2.3.3). Les mesures se feront sous MEB pour assurer la visée (Figure 8-3), et la réponse diélectrique sera cartographiée puis déconvoluée des géométries du cristallite et de la pointe. Ces mesures étant à la limite de sensibilité des équipements, il est clair que cette étude est totalement exploratoire.

## 1.3 - Electromécanique du contact local

### 1.3.1 - Etat des lieux

Le **comportement électromécanique des matériaux conducteurs** est d'un intérêt à la fois fondamental et technologique. D'un point de vue fondamental, ce comportement porte les signatures du transport électronique et de la plasticité locale. D'un point de vue technologique, ces phénomènes sont essentiels



pour les systèmes à contacts intermittents (micro-relais) ou bien pour les micro-connexions microélectroniques (packaging,...). La maîtrise de la performance et de la fiabilité de ces systèmes repose sur des analyses fines de **la relation entre propriétés électriques et mécaniques de contacts locaux entre matériaux conducteurs**.

Notre dispositif de nanoindentation fonctionnalisée pour mesures résistives est parfaitement adapté à ces études. L'essentiel des conditions expérimentales (atmosphère, oxydation, type de pointe,...) a déjà été optimisé lors de la thèse de S. Comby. Dans la continuité de cette thèse, je vais poursuivre ma collaboration avec M. Verdier et G. Parry sur ces sujets. En externe, nous sommes déjà en contact avec des industriels et des académiques pour travailler sur des systèmes appliqués.

### 1.3.2 - Les perspectives

#### a - Analyses quantitatives sur matériaux nobles

L'objectif à court-terme est de **pousser le plus loin possible l'analyse quantitative des indentations 'résistives' à tension fixée**. A fortes profondeurs, cette question a déjà été traitée dans la littérature [Nili13] [Ruffell07a] [Ruffell07b] [Sprouster14]. En revanche, la question n'a pas encore été proprement adressée pour les premiers stades de l'indentation. Pour cela, nous avons déjà mis en valeur la nécessité de connaître au mieux la géométrie de la pointe. La rugosité de l'échantillon devra aussi être considérée (statistique des contacts locaux). Cet axe repose en grande partie sur la **modélisation numérique** du système. D'un point de vue expérimental, des **indentations à « raideur de contact contrôlée »** [Baral17] pourrait permettre de lever un certain nombre d'inconnues sur cette interface pointe/échantillon.

#### b - Analyses quantitatives sur matériaux avec oxyde natif

La transposition de ce travail aux matériaux oxydés repose sur une bonne description du comportement électrique de l'oxyde. Encore une fois, cet axe de travail repose sur **une forte interaction entre expériences et modélisations**. Les données expérimentales élémentaires (caractéristiques I-V, 'pop-in' de fissuration d'oxyde,...) pourront être injectées dans les modèles numériques (sous forme de propriétés de l'interface). Des mesures par AFM-fonctionnel devraient aussi alimenter ces modèles (cf ci-

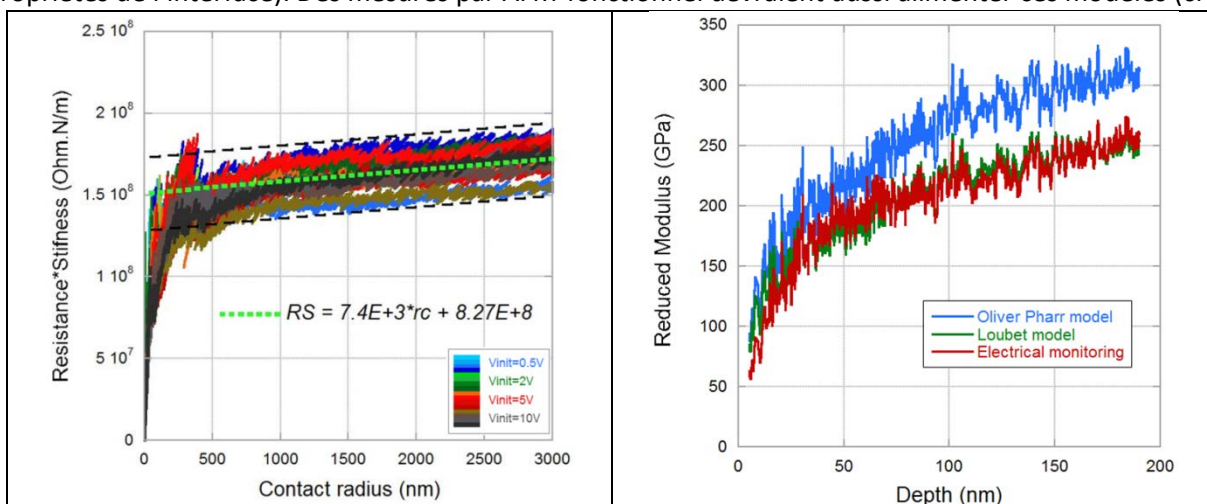


Figure 8-4 : Exploitation des données de nanoindentation 'résistive'. De [Comby17].

- A gauche : Indice de performance de la nanoindentation 'résistive'.
- A droite : Extraction du module réduit d'un film d'or après nanoindentation 'résistive'. Les données sont comparées aux modèles de la littérature [Oliver92] et [Loubet86].

dessous). Il est possible que les alignements de bande à cette interface soient un élément-clé pour la compréhension du système.

Sur matériaux nobles, nous avons déjà identifié que le produit « Résistance électrique » × « Raideur de contact » est un bon **indice de performance de la nanoindentation 'résistive'** (Figure 8-4). Cet indice permet dans un premier temps d'identifier les mécanismes dominants, puis de calibrer l'instrument de mesure sur un matériau modèle avant de travailler sur l'échantillon à caractériser. Cette démarche s'est montrée prometteuse sur des matériaux nobles. Il faudra donc chercher à étendre cette méthodologie à d'autres familles de matériaux.

### c - Couplage de la nanoindentation 'résistive' avec des mesures par AFM-fonctionnel

En nanoindentation 'résistive', la sonde travaille mécaniquement sur la couche de surface jusqu'à sa fissuration. Ainsi, la **résistance électrique qui est mesurée porte à la fois la signature de cet oxyde et celle du métal massif**. A contrario, les cartographies de résistance de surface obtenues par AFM se font au travers de l'oxyde seulement. **La complémentarité de ces deux approches pourrait servir à mieux comprendre ces caractérisations électromécaniques.**

Cette démarche pourrait avantageusement s'appliquer aux composites Cu-Nb présentés au chapitre 6. Ces architectures nécessitent des analyses locales pour identifier les marges d'optimisation de leur élaboration. La collaboration avec L. Thilly (Institut. P'-Poitiers) va donc se poursuivre en allant travailler à des échelles plus fines que celles traitées jusque-là. Pour exemple, une récente cartographie (non optimisée) de conductances locales est présentée Figure 8-5. Les filaments de Nb et les gaines de Cu sont clairement identifiées en réponse électrique alors qu'elles sont quasiment indétectables en topographie. Cet axe de travail est totalement exploratoire.

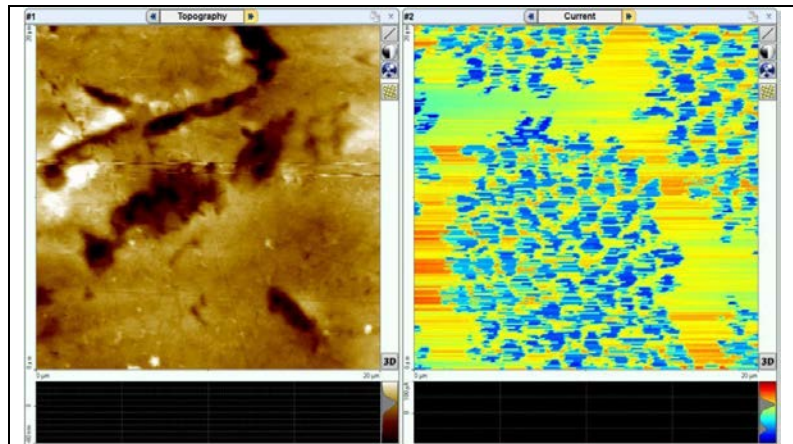


Figure 8-5 : Caractérisation d'un composite CuNb.

- A gauche : Topographie AFM.
- A droite : Cartographie des résistances de surface. En bleu, les faibles courants sur les filaments de Nb. En jaune-rouge, les forts courants sur les gaines de Cu.

### d - Nanoindentation fonctionnalisée et simulations numériques

Comme discuté plus haut (Chapitre 7 - §2.3.2), les approches purement analytiques ne permettent pas d'analyser quantitativement les données expérimentales combinant réponses électriques et mécaniques. Il nous semble clair que ces données doivent maintenant être confrontées à du calcul numérique. Ce travail a déjà été initié par S. Comby sous la direction de G. Parry avec le logiciel Abaqus (Figure 7-34). **L'objectif est d'établir une relation quantitative entre résistance électrique et réponse mécanique.** La stratégie repose sur différents points :

- Géométrie de la pointe. Injection dans le modèle numérique des géométries extraites par des caractérisations directes de la pointe (AFM, calibrage sur silice fondue,...).
- Propriétés des matériaux et des interfaces. Afin de couvrir largement le spectre de couples pointe/échantillon, plusieurs effets seront implémentés : couche interfaciale (oxyde, incohérence de

l'interface,...), comportement semiconducteur de la pointe, échauffement local (effet Joule sur des zones très réduites), dépendance de la résistivité avec la température,...

Ce travail est en cours de réalisation, et doit indubitablement être poursuivi.

## **2 - Développements instrumentaux**

### **2.1 - Flexion 4-points et mesures capacitives : Fatigue et Films minces**

Le dispositif couplant un banc de flexion 4-points aux mesures capacitives (Chapitre 7 - §2.1) ne nécessite plus de développements majeurs, mais notre méthode reste encore à être **validée pour des mesures sur films minces ainsi que pour les tests de fatigue**. Nous sommes actuellement en train de mettre en place une procédure de validation pour le suivi de la fissuration en fatigue (initiation d'une fissure, puis propagation lors d'un cyclage mécanique). Les principales difficultés rencontrées reposent sur la stabilité de la mesure capacitive sur de longues durées. Par exemple, sans isolation thermique, les dérives thermiques induisent des effets capacitifs du même ordre de grandeur que l'amplitude du signal mesuré. Certaines de ces étapes pourront aisément se faire dans le cadre de projets d'étudiants Phelma.

### **2.2 - Nanoindentation fonctionnalisée**

#### **2.2.1 - Extension au domaine des très basses résistances**

Notre dispositif de nanoindentation est aujourd'hui combiné à un ResiScope II pour sa capacité à suivre au kHz des variations de résistance de plusieurs décades. Cet instrument a été conçu et développé au GeePs-Supélec. La gamme de résistances accessible aujourd'hui avec cet équipement va de  $10^2$  à  $10^{12}$   $\Omega$ . Nous sommes en relation avec F. Houzé et P. Chrétien du GeePs pour **étendre les performances de cet équipement vers les basses résistances**.

Comme discuté plus haut, une meilleure compréhension du comportement électromécanique des contacts doit passer par des analyses quantitatives des caractéristiques I-V enregistrées en temps réel pendant l'indentation. La version actuelle du ResiScope II ne peut réaliser des I-V fiables et rapides que dans le domaine des fortes résistances. Nous cherchons à exécuter des I-V à 100Hz sur la gamme  $1\Omega$  –  $10^{10}\Omega$ . Cela répondra au besoin actuel où les premiers instants de l'indentation sont dans la gamme de quelques G $\Omega$ , alors que les derniers instants sont dans la gamme de quelques  $\Omega$ . L'étude fine de l'électromécanique du contact nécessitera cette sensibilité de l'équipement aux basses résistances. **Nous sommes actuellement à la recherche de financement pour travailler avec l'équipe du GeePs sur ce sujet.**

#### **2.2.2 - Nanoindentation fonctionnalisée électrique et en température**

M. Verdier s'est récemment équipé d'un nanoindenteur à chaud (fournisseur : Michalex). Cet appareil fonctionne sous vide et permet des indentations contrôlées jusqu'à 700°C. Si le dispositif en température est un produit commercial standard, cet appareil est en fait un prototype dessiné pour le SIMaP car il intègre la possibilité de faire des mesures électriques (environnement gardé jusqu'à la pointe). Pour la suite, le verrou technique principal sera de disposer d'une pointe d'indentation à la fois conductrice et qui supporte les montées en température.

Ce projet est une perspective à long terme, mais il pourrait trouver son intérêt dans l'étude du frittage type SPS (Spark Plasma Sintering). Avec un nanoindenteur 'résistif' à chaud, il serait envisageable

d'étudier le **frittage individuel de deux grains**. En effet, lors de ce procédé de frittage, les paramètres de contrôle sont la température, la contrainte mécanique et la densité de courant.

### **3 - Conclusions**

Dans la continuité de mes précédentes activités de recherche, les perspectives de travail se déclinent en deux axes : **le développement instrumental** et **les études « Matériaux » associées**.

- Les développements instrumentaux auront essentiellement pour objectif de permettre des **analyses quantitatives** des études « Matériaux ».
- Les études « Matériaux » porteront sur des diélectriques et sur des métaux. En accord avec la cartographie des caractérisations électriques, ces études porteront sur les **propriétés locales** de ces matériaux, en particulier grâce à la nanoindentation fonctionnalisée.

### **4 - Références**

- [Baral17] P. Baral, G. Guillonéau, G. Kermouche, J.M. Bergheau, J.L. Loubet, Oral communication, ECI-Nanomechanical Testing Conference (2017)
- [Comby17] S.Comby, F. Volpi, M. Verdier, Oral communication, ECI-Nanomechanical Testing Conference (2017)
- [Loubet86] Loubet J.L., Georges J.M. et Meille G., ASTM STP 889 (1986)
- [Nili13] H. Nili, K. Kalentar-zadeh, M. Bhaskaran, S. Sriram, Progress in Materials Science, 58:129 (2013)
- [Oliver92] Oliver W.C. et Pharr G.M., Journal of Materials Research, 7(6), pp. 1564-1583 (1992)
- [Poloni14] R. Poloni, J. Kim, J. of Mater. Chem. C, 2 (13), 2298-2300 (2014)
- [Ruffell07a] Ruffell S, Bradby JE, Williams JS, Warren OL, J Mater Res;22:578–86. (2007)
- [Ruffell07b] Ruffell S, Bradby JE, Fujisawa N, Williams JS., J Appl Phys;101:083531 (2007)
- [Sprouster14] D. J. Sprouster, S Ruffel, J. E Bradby, D. D. Stauffer, R. C. Major, Warren; O. L., J. S. Williams, Acta Materialia, 71:153163 (2014)