



HAL
open science

Étude de l'injection et du transport de charges dans les couches minces diélectriques nanostructurées ou non : influence des interfaces

Cédric Djaou

► **To cite this version:**

Cédric Djaou. Étude de l'injection et du transport de charges dans les couches minces diélectriques nanostructurées ou non : influence des interfaces. Energie électrique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2021. Français. NNT : 2021TOU30144 . tel-03633846

HAL Id: tel-03633846

<https://theses.hal.science/tel-03633846v1>

Submitted on 7 Apr 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

**Présentée et soutenue par
Cédric DJAOU**

Le 30 septembre 2021

**Étude de l'injection et du transport de charges dans les
couches minces diélectriques nanostructurées ou non
Influence des interfaces**

Ecole doctorale : **GEETS - Génie Electrique Electronique, Télécommunications et
Santé : du système au nanosystème**

Spécialité : **Génie Electrique**

Unité de recherche :

LAPLACE - Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie

Thèse dirigée par

Christina VILLENEUVE-FAURE et Laurent BOUDOU

Jury

| | | |
|--------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|
| M. Brice GAUTIER | Professeur, IMN Lyon | Rapporteur |
| M. Antoine GOULLET | Professeur, IMN Nantes | Rapporteur |
| M. Jérôme CASTELLON | Maître de conférences HC HDR, IES Montpellier | Examinateur |
| Mme Kremena MAKASHEVA | Directrice de recherche LAPLACE | Examinatrice |
| Mme Christina VILLENEUVE-FAURE | Maître de conférences HDR, LAPLACE | Directrice de thèse |
| M. Laurent BOUDOU | Maître de conférences HDR, LAPLACE | Directeur de thèse |

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à témoigner toute ma reconnaissance et toute ma gratitude aux rapporteurs de mon manuscrit, Brice GAUTHIER et Antoine GOULLET, pour les commentaires qu'ils ont pu faire sur mes travaux, ainsi que pour toutes les perspectives qu'ils ont pu y apporter. Je tiens à les remercier pour ces échanges qui n'ont pu qu'améliorer la qualité de ce manuscrit.

Bien évidemment, je tiens aussi à remercier les membres du jury, à savoir Jérôme CASTELLON et Kremena MAKASHEVA, de m'avoir honoré de leur présence, et d'avoir participé aux discussions en émettant des opinions qui ont été toutes aussi constructives.

Pour toute la patience, toute la bienveillance, tout le professionnalisme, et toute la disponibilité dont ils ont fait part pendant l'entière durée de cette thèse, je ne remercierai jamais assez mes directeurs de thèse, à savoir Christina VILLENEUVE-FAURE et Laurent BOUDOU, qui ont vraiment su me montrer toutes les bonnes directions à prendre afin de produire du contenu de qualité. Merci infiniment de m'avoir épaulé jusqu'au bout.

Dans la même optique, je tiens aussi à remercier tout le personnel du LAPLACE, et surtout les membres de l'équipe DSF, avec une mention toute particulière pour mes collègues de bureau Charles RIGOUDY et Flora CARRASCO, aussi bien pour les échanges professionnels que l'on a pu avoir, que pour leurs conseils avisés, mais aussi pour tous les autres moments de légèreté, qui m'ont permis de continuer d'avancer sereinement en gardant en tête l'objectif final.

Je n'ai même pas de mots pour dire à quel point je dois à ma famille, que ce soient mes parents, mon frère, ou ma sœur. Merci d'avoir été là, toujours, tout le temps, depuis bien avant la thèse. Sans vous, je ne serais jamais arrivé là aujourd'hui. Élodie, Adam, vous êtes allés vraiment loin, et je vous souhaite du fond du cœur de continuer dans cette lancée. Continuez de voir grand, d'aller au bout des choses, de tout réussir, et de rendre papa et maman fiers. Vous êtes les meilleurs, et de loin.

Enfin, les amis, qu'ils soient là depuis 10 ans ou depuis un an, ceux sur qui on peut toujours compter aussi. Peut-être car c'est celui que je connais depuis le plus longtemps, et je sais que tu te reconnaîtras, le patron, le vrai, Simon : merci pour tout mec. Je te dois beaucoup aussi. Merci de m'avoir montré les pièges, de m'avoir soutenu, de m'avoir encouragé à aller plus loin, de m'avoir écouté et de m'avoir fait pleurer de rire : t'as juste pas idée à quel point je te dois un énorme merci. Merci mec.

Cette amitié date de la même époque, et même si tu es beaucoup plus discret, merci à toi aussi, merci Alix, pour les mêmes raisons : tu es un ami de longue date, à qui je dois énormément, et, à toi aussi, merci encore, *jeune*.

Et avant que je les oublie, je vais aussi dire un énorme merci à (et sans ordre de préférence !) Nathan, Guillaume (j'arrive toujours pas à croire que le gars va être papa), et Max, pour tous ces moments de folie !

Table des matières

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <u>Introduction</u> | 1 |
| <u>Chapitre I : Injection et transport de charge dans les couches minces nanostructurées ou non – Etat de l’art</u> | 4 |
| I. Matériaux diélectriques et phénomènes d’injection et de transport de charge | 5 |
| 1) Introduction : rappels sur les matériaux diélectriques | 5 |
| 2) Mécanismes de génération de charge aux interfaces | 5 |
| 3) Influence des charges piégées sur le champ électrique..... | 7 |
| 4) Problématique liée aux matériaux diélectriques en couches minces nanostructurées ou non..... | 8 |
| II. Etat de l’art de la mesure de charge d’espace dans les matériaux diélectriques solides | 10 |
| 1) Méthodes classiques de mesure de charge d’espace et leurs limites | 10 |
| 2) Description des techniques dérivées de l’AFM pour la mesure de charge | 13 |
| III. Etude des matériaux diélectriques en couches minces nanostructurées ou non par les techniques dérivées de l’AFM | 16 |
| 1) Influence des conditions d’injection sur les résultats obtenus | 16 |
| 2) Influence des paramètres de la pointe sur les résultats obtenus..... | 18 |
| 3) Etude des propriétés de transport et de rétention de charge dans les couches minces diélectriques | 19 |
| IV. Etude des phénomènes aux interfaces métal/diélectrique | 25 |
| 1) Description énergétique | 25 |
| 2) Etude des charges de contact aux interfaces métal/diélectrique | 26 |
| 3) Etude de l’injection de charge aux interfaces métal/diélectrique | 28 |
| V. Conclusion et objectifs de la thèse | 30 |
| VI. Références bibliographiques | 31 |
| <u>Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales</u> | 38 |
| I. Microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) : principe de fonctionnement | 39 |
| 1) Principe de l’AFM | 39 |
| 2) Topographie de surface..... | 40 |
| 3) Principe de la mesure KPFM | 40 |
| II. Nanocomposite Ag/SiO₂ : élaboration des structures et conditions expérimentales. | 43 |
| 1) Présentation des couches minces de SiO ₂ contenant des inclusions Ag..... | 43 |
| 2) Protocole d’injection de charge et de mesure de potentiel de surface par AM-KPFM | |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| III. Interfaces métal/diélectrique : élaboration des structures et conditions expérimentales | 48 |
| 1) Fabrication et validation des structures Métal-Isolant-Métal | 48 |
| 2) Choix des métaux et potentiel de surface avant passivation | 51 |
| 3) Protocole d'injection de charges et de mesure par FM-KPFM..... | 52 |
| IV. Stratégie d'analyse et d'étude | 56 |
| V. Références bibliographiques | 57 |

Chapitre III : Etude de l'injection et de la rétention de charge dans des couches minces nanocomposites – Influence de la température **59**

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| I. Etude de l'injection de charge dans une couche mince nanocomposite : influence de la position du plan de nanoparticules | 60 |
| 1) Dynamique d'injection de charge dans une couche homogène de SiO ₂ | 60 |
| 2) Dynamique d'injection de charge dans les couches nanocomposites..... | 61 |
| 3) Influence de la présence du plan de AgNPs sur la distribution de champ électrique lors de l'injection des charges | 62 |
| 4) Influence de la présence du plan de nanoparticules sur le phénomène d'injection de charge | 64 |
| II. Etude de l'injection de charge dans une couche mince nanocomposite : Influence de la température | 66 |
| 1) Influence de la température sur la dynamique d'injection de charge dans une couche homogène de SiO ₂ | 66 |
| 2) Influence de la température sur la dynamique d'injection de charge dans une couche nanocomposite..... | 67 |
| 3) Influence de la présence du plan de nanoparticules sur le phénomène d'injection de charge – effet de la température | 70 |
| 4) Conclusion | 72 |
| III. Etude de la dissipation des charges dans une couche mince nanocomposite : influence de la position du plan de nanoparticules | 73 |
| 1) Dynamique de dissipation de charge dans une couche homogène de SiO ₂ | 73 |
| 2) Dynamique d'injection de charge dans les couches nanocomposites..... | 75 |
| 3) Influence de la position du plan de nanoparticules sur la dynamique de dissipation des charges | 77 |
| IV. Etude la décroissance des charges dans une couche mince nanocomposite : influence de la température | 78 |
| 1) Influence de la température sur la dynamique de dissipation de charge dans une couche homogène de SiO ₂ | 78 |
| 2) Influence de la température sur la dynamique de dissipation de charge dans une couche nanocomposite | 79 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 3) Influence de la présence du plan de nanoparticules sur le phénomène de dissipation de charge – effet de la température | 80 |
| 4) Conclusion | 81 |
| V. Conclusion..... | 82 |
| VI. Références bibliographiques | 84 |
| <u>Chapitre IV : Etude des phénomènes d’injection et de transport de charge aux interfaces métal/diélectrique</u> | <u>85</u> |
| II. Impact des conditions de mesure sur la reproductibilité des résultats | 86 |
| 1) Influence de l’orientation de l’échantillon | 86 |
| 2) Influence de la localisation spatiale | 88 |
| 3) Influence du retrait du porte-pointe pendant la polarisation des électrodes | 89 |
| 4) Méthodologie mise en place pour assurer la reproductibilité des mesures..... | 90 |
| III. Influence de la nature de l’interface métal/SiN_x sur les profils de potentiel de surface après polarisation des électrodes | 91 |
| 1) Etude de l’interface Al/SiN _x | 91 |
| 2) Etude de l’interface Au/SiN _x | 95 |
| 3) Etude de l’interface Cu/SiN _x | 97 |
| 4) Influence de l’interface métal/SiN _x pour la distance inter-électrode 30µm..... | 98 |
| 5) Conclusion intermédiaire | 100 |
| IV. Détermination du profil de charge d’espace après polarisation | 101 |
| 1) Principe de la détermination du profil de charge d’espace avec la méthode SDM | 101 |
| 2) Etude de l’injection de charge..... | 102 |
| V. Etude du transport des charges à l’interface métal/diélectrique | 107 |
| 1) Interface Al/SiN _x | 107 |
| 2) Interface Au/SiN _x : cas de la distance inter-électrode de 30µm | 110 |
| 3) Comparaison Al/SiN _x et Au/SiN _x : cas de la distance inter-électrode de 30µm .. | 111 |
| VI. Conclusion..... | 113 |
| VII. Références bibliographiques..... | 114 |
| <u>Conclusion et perspectives.....</u> | <u>115</u> |

Introduction

Depuis l'avènement de l'électronique et de la microélectronique, la tendance est à la miniaturisation des composants (loi de Moore) et à l'amélioration des performances (limitation de la consommation électrique, augmentation des capacités, diminution des temps de réponse...). En ce qui concerne les matériaux diélectriques, la miniaturisation des composants microélectroniques tend à réduire les dimensions des couches actives ce qui implique un certain nombre de problèmes. Par exemple, dans les transistors MOS la diminution de l'épaisseur de l'oxyde de grille implique une augmentation des courants de fuite et une plus grande sensibilité aux décharges électrostatiques (ou ESD). L'amélioration des performances des composants passe quant à elle par l'utilisation de matériaux nanostructurés ou de nouveaux types de matériaux comme les nanocomposites, les métamatériaux ou les matériaux high-k, par exemple. Les matériaux high-k, par exemple, du fait de leur forte permittivité diélectrique, apparaissent comme de bons candidats pour remplacer le SiO₂. Leur utilisation reste toutefois limitée du fait de leurs courants de fuite importants. Par conséquent, les matériaux nanocomposites comportant une matrice en SiO₂ avec des nanoparticules high-k (TiO₂, ZNO...) sont de plus en plus étudiés car ils apparaissent comme un potentiel compromis entre augmentation de la permittivité diélectrique et maîtrise des courants de fuite.

Dans ce contexte de réduction des épaisseurs et de présence de nanomatériaux, les phénomènes aux interfaces deviennent prépondérants. Il convient donc de les étudier aux échelles pertinentes pour le système, c'est-à-dire l'échelle sub-micrométrique. Pour cela, les méthodes dérivées de la microscopie à force atomique (AFM) semblent adaptées car elles permettent d'étudier une grande variété de paramètres tel que le courant, la permittivité diélectrique ou encore le piégeage des charges électriques.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse se placent dans ce contexte de caractérisation des propriétés électriques des couches minces diélectriques nanostructurées ou non. Une des propriétés principales des matériaux diélectriques est de pouvoir stocker des charges sous l'action d'une contrainte extérieure telle qu'un champ électrique. Cet effet, peut être exploité dans certaines applications (e.g. les mémoires) mais il est généralement une source de défaillance pour de nombreux systèmes. Il convient donc d'étudier ce phénomène à l'échelle sub-micrométrique, de façon à comprendre les mécanismes physiques en jeu et ainsi améliorer la fiabilité des systèmes. Dans ce contexte, deux problématiques apparaissent :

- Quelle est l'influence de la nature de l'interface métal/diélectrique sur l'injection et la rétention de charge ? En effet, les travaux présentés dans la littérature montrent que la hauteur de barrière énergétique entre le métal et le diélectrique n'explique pas totalement les résultats obtenus. Plusieurs hypothèses faisant intervenir des états d'interfaces ont été proposées mais sans réelles mesures de la quantité de charge à proximité immédiate des interfaces.
- Quelle est l'influence de la présence de nanoparticules sur les mécanismes d'injection et de rétention de charge dans les nanocomposites ? Comment l'augmentation de la température impacte ces phénomènes ? Pour les nanocomposites à matrice organique,

des études ont montré l'influence de la présence des nanoparticules sur l'injection et/ou la rétention de charge sans toutefois expliquer clairement les phénomènes observés. Cela est en partie lié à la méconnaissance de la localisation spatiale des nanoparticules dans la plupart des nanocomposites pour lesquels la distribution des nanoparticules est aléatoire dans le volume.

Dans le but de répondre à ces problématiques, l'objectif de ces travaux de thèse sera donc d'étudier les phénomènes d'injection et de transport de charge soit aux interfaces métal/diélectrique soit dans des couches minces nanocomposites.

Dans un premier chapitre, nous présenterons le contexte dans lequel la thématique de la mesure de charges à l'échelle nanométrique a vu le jour. Pour cela, nous mettrons l'accent sur les problèmes inhérents à la caractérisation des couches minces diélectriques nanostructurées ou non ainsi qu'aux interfaces métal/diélectrique. Nous présenterons en particulier les résultats obtenus sur ce type de matériaux à l'aide des méthodes dérivées de l'AFM telles que la microscopie à force électrostatique (EFM), la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) ou le conductive-AFM (C-AFM). Pour finir, nous montrerons comment ces techniques ont permis d'étudier les effets d'injection et de transport de charge dans les isolants minces, dans les nanocomposites et aux interfaces métal/diélectrique. Nous mettrons ainsi en évidence comment nos travaux se positionnent par rapport à cette thématique.

La seconde partie sera dédiée à la présentation des échantillons étudiés ainsi qu'aux techniques de mesure. Nous présenterons ainsi deux types de structures. (i) Matériaux nanocomposites Ag/SiO₂ qui comportent un plan unique de nanoparticules d'argent situé à une distance bien définie de la surface et enfoui dans une matrice de SiO₂. L'étude de l'injection de charge, avec la pointe AFM et de la mesure du potentiel de surface résultant par AM-KPFM, permettra d'appréhender l'influence de la présence des nanoparticules sur l'injection et la rétention de charge. La répétition de ces mesures à différentes températures nous permettra d'identifier l'influence de la température sur ces mécanismes aussi bien dans le cas du SiO₂ que dans le cas des nanocomposites. (ii) Structure métal/SiN_x/métal présentant différents types de métaux (i.e. Al, Au et Cu). Dans ce cas, l'injection de charge se fera par la polarisation des électrodes métalliques et le potentiel de surface résultant sera mesuré par FM-KPFM. L'utilisation de différents métaux nous permettra d'identifier l'influence du travail de sortie des électrodes sur la quantité de charge injectée et sur leur dynamique de dissipation.

La troisième partie sera dédiée à l'étude de l'injection et de la dissipation de charges dans les couches minces nanocomposites ou non. La première partie sera dédiée à l'étude de l'injection de charge et la seconde à celle de leur dissipation. Pour chacun des deux phénomènes nous procéderons en suivant les trois étapes suivantes : (i) comparaison entre SiO₂ et matériaux nanocomposites à température ambiante, (ii) étude de l'influence de la température pour les différentes couches diélectriques et (iii) comparaison entre SiO₂ et matériaux nanocomposites à différentes températures.

La quatrième partie sera dédiée à l'étude de l'injection et de la dissipation des charges aux interfaces métal/diélectrique grâce à des structures métal/SiN_x/métal. Nous étudierons dans un premier temps les effets du champ électrique, de la distance inter-électrode et de la nature du

métal sur la quantité de charge injectée. Pour cela, la méthode de la dérivée seconde (ou SDM) nous permettra d'extraire le profil de charge d'espace à partir du profil de potentiel de surface mesuré par FM-KPFM. Dans un second temps nous nous intéresserons à la dynamique de dissipation des charges au cours du temps.

Pour terminer, les résultats obtenus ainsi que les perspectives à cette étude seront résumés dans une conclusion générale.

Chapitre I : Injection et transport de charge dans les couches minces nanostructurées ou non – Etat de l’art

Les matériaux utilisés dans l’industrie électronique peuvent être classés en trois catégories : conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

Les matériaux isolants (aussi appelé matériaux diélectriques), présentent un gap électronique élevé ($> 6\text{eV}$) ainsi qu’une résistivité très élevée ($10^8 - 10^{16} \Omega\cdot\text{m}$), car ils contiennent très peu d’électrons libres. De plus ils présentent la particularité de permettre l’accumulation de charges électriques sous contrainte électrique ou thermo-électrique. La problématique de l’injection et de la rétention des charges dans un matériau isolant est relativement ancienne et fait l’objet d’une attention continue. En effet, si ce phénomène est parfois utilisé pour certains composants, comme les mémoires non volatiles, il est aussi la cause de nombreuses défaillances. Nous pouvons ainsi citer :

- Les phénomènes de rupture dans les câbles d’isolation électrique¹,
- Les défaillances des microsystemes (par exemple les phénomènes d’électro-striction dans les microsystemes électro-mécaniques – MEMS- capacitifs²),
- Les phénomènes de claquage dans les composants électroniques³ (transistors, capacités...).

Par conséquent, une analyse des phénomènes d’injection et de piégeage de charges est nécessaire pour comprendre les mécanismes physiques en jeu et tenter de les maîtriser ou du moins de les limiter.

En ce qui concerne le domaine de l’électronique, la volonté de miniaturisation et d’amélioration des performances s’accompagne :

- D’une réduction d’échelle pour les matériaux fonctionnels. Par exemple, les oxydes de grille atteignent maintenant des épaisseurs de l’ordre de quelques nanomètres^{4,5}.
- De l’utilisation de matériaux nanostructurés. Par exemple, les nanocristaux de silicium peuvent être utilisés dans les mémoires non volatiles pour améliorer les temps de rétention⁶.

Ces nouveaux systèmes nanométriques posent de nombreuses questions en termes de phénomènes physiques (influence des interfaces, effet de la réduction de taille, etc.) et de méthodes pour caractériser leurs propriétés électriques à l’échelle locale. Il convient donc de développer de nouvelles techniques de caractérisation ayant des résolutions spatiales adaptées aux échelles pertinentes pour ces systèmes, c’est à dire de l’ordre du nanomètre. Ces défis sont tout à fait adaptés à la Microscopie à Force Atomique (AFM)^{7,8,9,10}.

Dans ce chapitre, divisé en cinq parties, nous nous intéresserons tout d’abord aux matériaux diélectriques et nous expliquerons de façon succincte les phénomènes physiques en jeu lors de l’injection et du piégeage des charges électriques. Puis, nous présenterons les techniques de mesures de charge d’espace en explicitant leurs limitations pour l’étude des couches minces nanostructurées ou non. Ensuite, nous montrerons en quoi les techniques dérivées de l’AFM ont permis d’étudier les phénomènes d’injection et de rétention de charge dans les couches minces. Enfin, nous focaliserons notre intérêt sur la caractérisation des interfaces avant de conclure en détaillant les objectifs de cette étude.

I. Matériaux diélectriques et phénomènes d'injection et de transport de charge

1) Introduction : rappels sur les matériaux diélectriques

Le diagramme énergétique d'un diélectrique comporte une bande de conduction et une bande de valence, séparées par un gap énergétique important appelé bande interdite (valeur typiquement comprise entre 8eV et 10eV). Un matériau diélectrique parfait ne présenterait aucun défaut et ni impureté, ce qui impliquerait l'absence d'état dans la bande interdite (Figure I.1.a). Un tel matériau n'existe pas dans la réalité, car il possède en général des défauts structuraux du fait de sa nature semi-cristalline ou amorphe ainsi que des défauts chimiques et des impuretés. Par conséquent, on observe la présence d'états localisés dans la bande interdite qui vont réduire le gap (Figure I.1.b).

Les matériaux diélectriques sont donc susceptibles de se charger électriquement grâce à ces états dans la bande interdite qui peuvent être divisés en deux grands groupes (Figure I.1.b) :

- Les états localisés dont les orbitales débordent sur les sites voisins. Dans ce cas, les sites sont suffisamment proches les uns des autres pour que des porteurs de charge puissent facilement transiter d'un site à un autre. On parle alors d'états localisés de conduction, aussi appelés pièges peu profonds, et sont principalement dus aux désordres de structure (défauts physiques).
- Les états localisés dont les orbitales sont inférieures à la distance des premiers voisins. Les sites sont donc plus isolés spatialement et localisés plus profondément dans la bande interdite. Ils constituent des sites de piégeage profonds principalement liés à la présence de défauts chimiques ou d'impuretés.

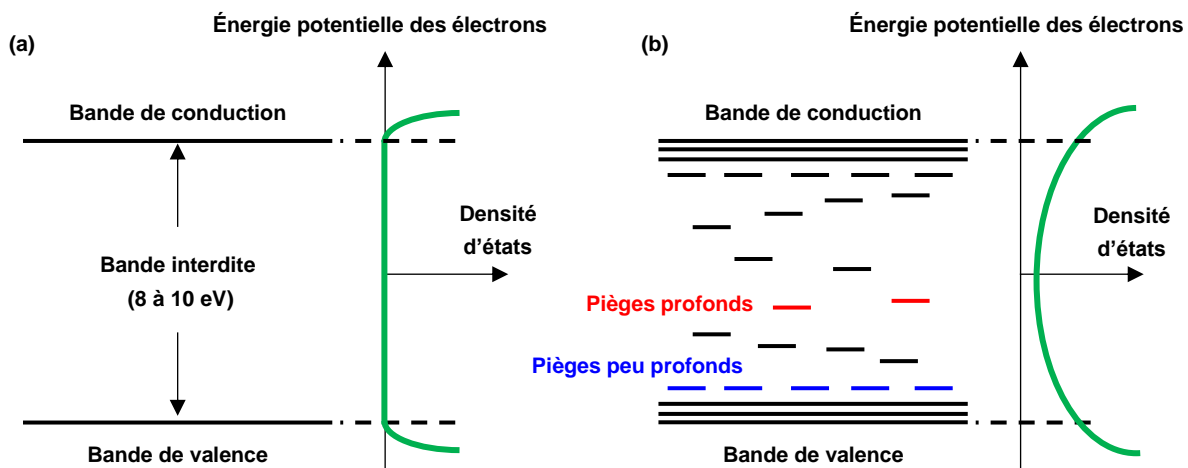


Figure I.1. Diagramme de bande d'un diélectrique (a) parfait et (b) réel.

2) Mécanismes de génération de charge aux interfaces

Le phénomène d'injection de charge consiste dans le passage d'une charge électrique (électron ou trou) de l'électrode (en général un métal caractérisé par son travail de sortie ϕ_m) vers :

- La bande de conduction (EC) pour les électrons. En l'absence de champ électrique la barrière d'injection pour les électrons s'écrit¹¹ :

$$\Phi_e = \varphi_m - \chi \quad (\text{Équation I.1})$$

Avec χ l'affinité électronique et φ_m le travail de sortie de l'électrode métallique.

- La bande de valence (EV) pour les trous. En l'absence de champ électrique la barrière d'injection pour les trous s'écrit¹¹ :

$$\Phi_h = E_g + \chi - \varphi_m \quad (\text{Équation I.2})$$

Avec E_g le gap énergétique.

En l'absence de champ électrique, le franchissement de cette barrière est peu probable car sa hauteur est importante.

Dans le cas d'un contact métal-diélectrique idéal (c'est-à-dire sans pièges aux interfaces), si l'on applique une différence de potentiel, on observera une rupture de l'équilibre du système. Cela se traduit par la présence de charges électriques, au sein du matériau, qui peuvent être de nature extrinsèque ou intrinsèque. Les porteurs de charge extrinsèques sont constitués des électrons et des trous injectés, ou des ions qui diffusent à partir des électrodes. Les porteurs de charge intrinsèques sont les ions déjà présents dans le matériau ou générés soit par électro-dissociation d'espèces neutres soit par ionisation des constituants du solide.

En présence d'un champ électrique E , le passage d'une charge électrique de l'électrode vers le matériau diélectrique sera favorisé. On distingue trois mécanismes possibles¹².

- L'effet thermoïonique ou Schottky (cas 1 de la Figure I.2). Dans ce cas, la hauteur de barrière initiale (équations I.1 ou I.2) est diminuée par l'application d'un champ électrique E ¹¹. Pour les électrons la hauteur de barrière s'écrit alors :

$$\Phi_e = \varphi_m - \chi - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (\text{Équation I.3})$$

Avec e la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et ϵ_r la permittivité diélectrique relative du matériau.

- L'effet tunnel ou Fowler-Nordheim (cas 2 de la Figure I.2). Dans ce cas de figure, la charge pourra passer à travers la barrière d'énergie par effet tunnel¹³.
- L'effet tunnel activé thermiquement (cas 3 de la Figure I.2). Le franchissement de la barrière sera également favorisé par l'agitation thermique^{14,15}.

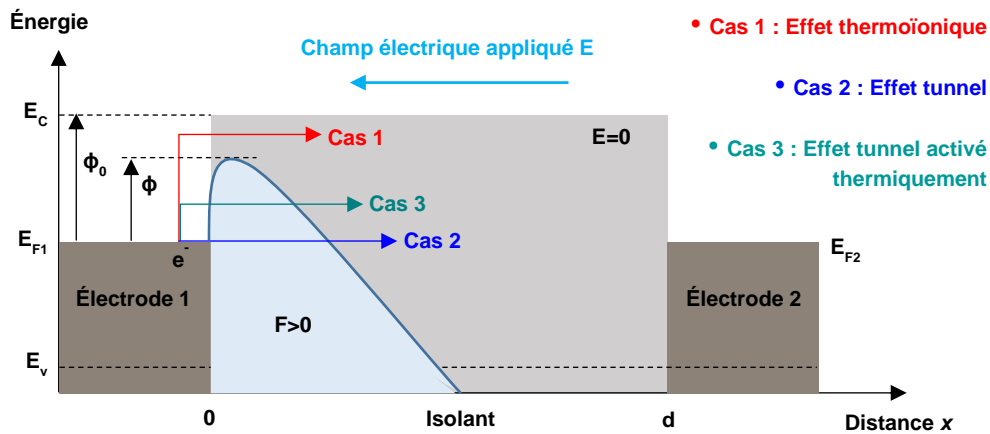


Figure I.2. Diagramme de bande d'un contact Isolant-Métal.

Une fois injectées dans le matériau, ces charges électriques vont se retrouver piégées. La profondeur énergétique du piège ϕ_p conditionnera la probabilité pour la charge de sortir du piège. Plus la hauteur des barrières est importante (énergie élevée) plus le piège est efficace. On parlera alors de piège profond (ϕ_p grand) ou peu profond (ϕ_p petit).

Dans un matériau diélectrique, la conduction se fera par saut d'un piège à l'autre. La charge électrique pourra passer d'un piège à l'autre soit en sautant la barrière (effet Poole-Frenkel) soit par effet tunnel entre deux pièges suffisamment proches spatialement (conduction par saut)^{16,17}.

Deux types de phénomènes pourront régir les mécanismes de transport de charges¹¹. (i) La conduction de type Poole-Frenkel qui se produit lorsque la densité de pièges est faible¹⁸. (ii) Le courant limité par charges d'espace¹⁹. Dans le cas de couches dont l'épaisseur est supérieure au micromètre, les pièges présents dans le matériau vont modifier la conduction en empêchant les charges injectées de participer :

- A faible champ, le courant suit la loi d'ohm (porteurs intrinsèques),
- A champ moyen les charges injectées dominent. Le courant de conduction dépend alors du ratio charges mobiles/charges piégées,
- A fort champ tous les pièges sont peuplés et la conduction a lieu comme s'il n'y avait pas de pièges (loi de Mott-Gurney).

3) Influence des charges piégées sur le champ électrique

La présence d'une distribution de charge d'espace dans un diélectrique modifie la distribution interne du champ électrique E qui est régit par l'équation de Poisson :

$$\text{div}[\varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}(x, y, z)] = \rho(x, y, z) \quad (\text{Équation I.4})$$

Avec $\rho(x, y, z)$ la densité totale de charge.

Dans le cas d'une distribution de charge proche des électrodes, un champ électrique inhomogène sera induit dans le matériau. Ce champ électrique induit par les charges E_i va se

superposer au champ électrique initial E appliqué entre les électrodes. Deux cas de figures peuvent être identifiés :

- Cas des homo-charges (charges positives à l'anode et charges négatives à la cathode). Le champ électrique sera plus faible à l'interface et plus important en volume.
- Cas des hétéro-charges (charges positives à la cathode et charges négatives à l'anode). Le champ électrique sera plus fort à l'interface et plus faible en volume.

Ce sont ces hétérogénéités de distribution de charges, et les renforcements de champ électrique associés, qui pourront conduire aux phénomènes de claquage dans les couches diélectriques.

4) Problématique liée aux matériaux diélectriques en couches minces nanostructurées ou non

On parlera de matériaux en couches minces si leur épaisseur est inférieure à quelques centaines de nanomètres. On distinguera deux types de matériaux diélectriques en couches minces :

- Couches homogènes (Figure I.3.a). Ce type de couche est constitué d'un matériau diélectrique (polymère ou inorganique) unique dont les propriétés sont isotropes ou anisotropes. On pourra citer par exemple le PMMA en tant qu'oxyde de grille dans les transistors organiques de type OFET²⁰, le SiO_2 en tant qu'oxyde de grille dans les transistors²¹, les matériaux high-k (Al_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , HfO_2 ...) pour leur intégration dans les mémoires non-volatiles²².
- Couches nanocomposites (Figures I.3.b et I.3.c). Ce type de couche est composé d'au moins deux types de matériaux : (i) une matrice diélectrique, polymère ou inorganique, et (ii) des nano-objets (nanoparticules, nano-feuillets, nano-bâtonnets...) pouvant être conducteurs, semi-conducteurs ou diélectriques. De plus, dans le cas des nanocomposites à matrice polymère, il existe une zone d'interphase, ayant des propriétés particulières, différentes de celles de la matrice et du nano-objet²³. Les objets peuvent être dispersés de façon plus ou moins homogène (Figure I.3.b), entraînant la formation possible d'amas ou d'agrégats, ou organisés dans la matrice (Figure I.3.c). On peut citer par exemple l'incorporation de nanocristaux de Si dans une matrice SiO_2 pour les applications dans les mémoires²⁴, de nanoparticules d'Ag dans une matrice de SiOCH pour des applications en tant que couche barrière à l'injection de charge²⁵.

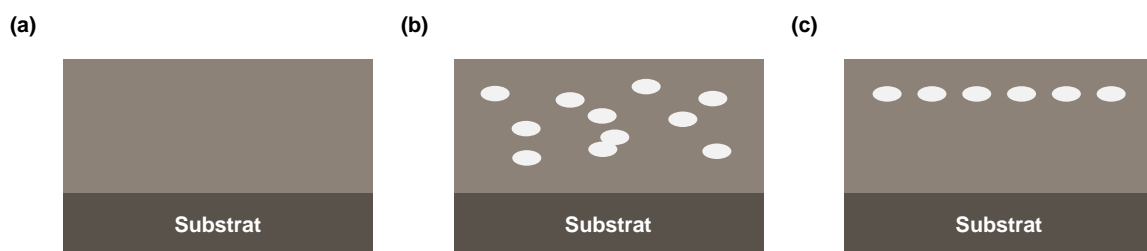


Figure I.3. Représentation schématique vue en coupe (a) d'une couche mince diélectrique et d'une couche mince nanocomposite où les nano-objets sont des nanoparticules (b) désordonnées et (c) ordonnées (ici en plan).

Les mécanismes physiques d'injection et de transport de charge, que nous avons présentés précédemment vont se produire dans ces couches minces nanostructurées ou non. Toutefois, ils seront modifiés du fait de la configuration particulière de ces matériaux :

- Inhomogénéité du champ électrique même en l'absence de charges piégées. Dans le cas des nanocomposites, la présence de nano-objets entraîne une distribution de permittivité diélectrique inhomogène ce qui conduit à une distribution hétérogène de champ électrique sous contrainte (renforcement du champ électrique dans les zones de plus faible permittivité).
- Influence des interfaces/interphases. Dans le cas des matériaux homogènes en couches ultra-mince (épaisseurs inférieures à 50nm) ou nanocomposites, la proportion d'interface devient non négligeable devant le volume. Cela a pour conséquence une influence non négligeable des propriétés de l'interface/interphase sur les mécanismes d'injection et de transport de charge.

De façon générale, les phénomènes physiques en jeu dans les matériaux diélectriques en couches minces nanostructurées ou non, restent encore mal connus. Il convient donc de pouvoir caractériser les propriétés électriques de ces matériaux à l'échelle pertinente, c'est-à-dire à l'échelle nanométrique. De plus, pour comprendre l'ensemble des mécanismes il convient d'étudier aussi bien les propriétés du matériau lui-même que celles des interfaces.

II. Etat de l'art de la mesure de charge d'espace dans les matériaux diélectriques solides

1) Méthodes classiques de mesure de charge d'espace et leurs limites

La plupart des méthodes de mesure de charge d'espace dans les diélectriques solides consistent à perturber la distribution des charges électriques présentes dans le matériau. La réponse obtenue est enregistrée et traitée avant d'être exploitée. L'origine de cette perturbation peut être une onde acoustique ou thermique. Certaines de ces méthodes peuvent être longues à mettre en œuvre, intrusives -voire destructives- et limitées en termes de résolution spatiale, puisque dépendantes de la source de l'onde et du capteur utilisé pour la mesure. Dans la suite nous présenterons de façon succincte les méthodes les plus utilisées et nous conclurons sur les limitations de chacune d'entre elles.

a) Méthodes acoustiques

i. PEA (Pulsed Electroacoustic Analysis)

La méthode PEA a été proposée, pour la première fois, par Takada *et al.*²⁶ en 1987 avant d'être largement utilisée et améliorée par la communauté scientifique moins de dix ans après²⁷. Cette méthode consiste en l'application d'une tension pulsée $u_p(t)$ d'un côté de l'échantillon afin de générer des ondes acoustiques à l'intérieur (à droite sur la Figure I.4.a). Ces ondes vont alors se déplacer d'une électrode à l'autre et induire le mouvement des charges piégées dans l'échantillon, autour de leur position d'équilibre. L'onde acoustique sera ensuite transformée en signal électrique de sortie v_s grâce à un capteur piézoélectrique (à gauche de la Figure I.4.a). Le signal électrique v_s (Figure I.4.b) est représentatif de la distribution des charges dans l'échantillon. Après un traitement des données approprié²⁸ il est possible d'extraire la distribution de charge d'espace $\rho(x)$ du signal électrique v_s (Figure I.4.c).

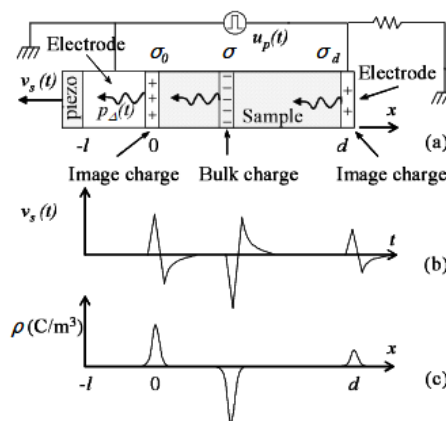


Figure I.4. (a) Principe de fonctionnement d'une mesure PEA. (b) Tension obtenue en sortie du capteur piézo-électrique. (c) Profil de charges obtenu après traitement du signal $v_s(t)$. (Gallot-Lavallée *et al.*²⁹)

Cette méthode présente deux limitations. (i) Elle est adaptée à l'étude de matériaux diélectriques dont l'épaisseur est comprise entre $100\mu m$ et $2cm$ ³⁰. (ii) Sa résolution spatiale est de l'ordre de

la dizaine de micromètres³¹. Par conséquent, cette méthode n'est pas adaptée à l'étude des couches minces, nanostructurées ou non.

ii. PWP (Pressure Wave Propagation)

La méthode PWP a été conçue par Laurenceau *et al.*³² en 1976 puis améliorée par Alquié *et al.*³³. Il existe différentes variantes, la plus utilisée étant la méthode PIPWP (Piezo-PWP) qui fait appel à un matériau piézoélectrique pour générer l'onde de pression. Dans cette configuration un signal électrique est appliqué à un transducteur piézoélectrique générant une onde mécanique, qui se propage dans le diélectrique et perturbe la distribution de charge d'espace. En mesurant la variation de courant induit par le déplacement des charges autour de leur position d'équilibre au cours du temps, il est possible de déterminer la distribution de la charge d'espace dans l'échantillon. Cette méthode s'applique à des échantillons ayant des épaisseurs comprises entre 100 μ m et 1mm et présente une résolution spatiale de l'ordre du micromètre³⁴. Cette méthode n'est donc pas non plus adaptée à l'étude des couches minces.

De façon générale, les méthodes PWP permettent de mesurer la distribution de charge d'espace en 3 dimensions avec une résolution spatiale latérale de l'ordre du micron³⁵, mais une résolution spatiale dans le volume dégradée en profondeur.

b) Méthodes thermiques

i. LIMM (Laser Intensity Modulation Method)

Les premières références à la LIMM ont lieu au début des années 80³⁶. Cette méthode consiste à chauffer l'échantillon (distribution de chaleur non uniforme) à l'aide d'un faisceau laser dont l'intensité est modulée sinusoïdalement (Figure I.5). La chaleur produite est diffusée à l'intérieur de l'échantillon sous forme d'un gradient de température qui entraîne localement une variation de l'épaisseur de l'échantillon et de sa permittivité diélectrique, ce qui va permettre aux charges de se déplacer. Les charges images aux électrodes vont ainsi générer un courant I_{LIMM} en sortie. Ce courant (de l'ordre du picoampère) est ensuite amplifié et permet après traitement (modélisation de la distribution de température et déconvolution) la détermination de la densité de charge. Cette méthode peut être appliquée à des couches diélectriques dont l'épaisseur est comprise entre 100 μ m et 200 μ m et présente une résolution spatiale de l'ordre du micromètre³⁷.

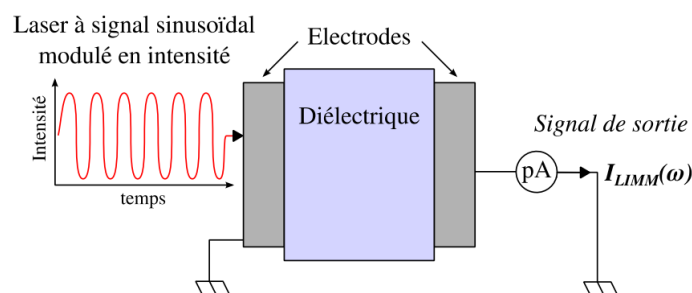


Figure I.5. Schéma simplifié du principe de fonctionnement de la méthode LIMM (Velazquez-Salazar³⁰).

ii. TPM (Thermal Pulse Method)

De façon analogue à la LIMM, cette méthode consiste à chauffer l'échantillon via une électrode à l'aide d'un laser (Figure I.6). La différence réside dans le type de signal utilisé puisqu'ici il s'agit d'un flash et non pas d'un signal modulé. Le gradient de température perturbe la distribution de charge d'espace, et le courant I_{TPM} qui en résulte est alors mesuré sur l'électrode opposée. Comme précédemment, un traitement du signal permet d'extraire la distribution de charge d'espace. Cette méthode présente une résolution spatiale dans le volume de $2.5\mu\text{m}$ pour des couches de $25\text{-}200\mu\text{m}$ d'épaisseur³⁷.

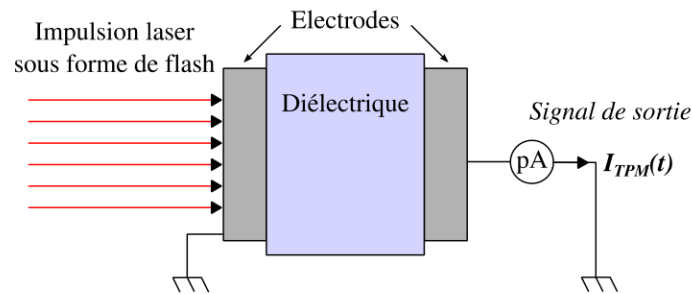


Figure I.6. Diagramme simplifié du principe de fonctionnement de la méthode TPM (Velazquez-Salazar³⁰).

iii. TSM (Thermal Step Method)

Les deux méthodes thermiques citées précédemment utilisent un laser pour générer un gradient de température, mais il est aussi possible d'utiliser comme source thermique un système externe de chauffage et de refroidissement (Figure I.7). La méthode TSM, proposée par Toureille *et al.*³⁸, consiste à appliquer un échelon thermique sur une des faces de l'échantillon et de récupérer sur sa face opposée le courant résultant de son expansion thermique. L'application de cet échelon entraîne la contraction ou l'expansion de l'épaisseur du diélectrique (et donc la modification de la permittivité diélectrique du milieu), et, par conséquent, le déplacement de la charge d'espace. Les charges images aux électrodes génèrent alors un courant, qui traduit la perturbation de la charge, dont l'intensité dépend de la distribution du champ électrique interne et de la densité de la charge d'espace. Cette méthode peut être appliquée à des couches diélectriques dont l'épaisseur est comprise entre $10\mu\text{m}$ et 2cm et présente une résolution spatiale allant de $0.1\mu\text{m}$ à $150\mu\text{m}$ ³⁹.

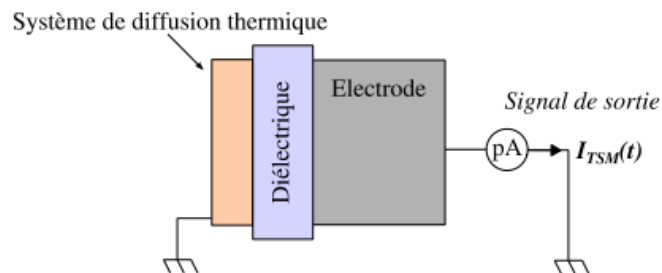


Figure I.7. Diagramme simplifié du principe de fonctionnement de la méthode TSM (Velazquez-Salazar³⁰).

Comme nous venons de le voir, les méthodes de mesure de charge d'espace dites « classiques » sont adaptées pour l'étude de couches diélectriques dont l'épaisseur varie entre quelques dizaines de micromètres et plusieurs centaines de micromètres. De plus, leur résolution spatiale dans le volume est de l'ordre de plusieurs microns. Par conséquent, les performances de ces techniques les rendent incompatibles avec l'étude de couches minces dont l'épaisseur est inférieure à la résolution spatiale. Dans la suite nous présenterons les techniques dérivées de l'AFM qui permettent de sonder les charges électriques piégées avec des résolutions spatiales à l'échelle nanométrique.

2) Description des techniques dérivées de l'AFM pour la mesure de charge

Depuis une vingtaine d'années, les modes électriques dérivées de l'AFM ont été utilisés pour étudier l'état de charge dans des couches minces diélectriques. De très nombreuses études utilisant la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM), la microscopie à force électrostatique (EFM) ou le conductive-AFM (C-AFM) ont été menées^{7,8}. Même si la plupart de ces études sont « phénoménologiques », différentes approches ont été proposées pour extraire la densité de charge à partir des mesures expérimentales.

De façon générale, la présence de charges piégées dans une couche diélectrique va induire une force électrostatique F_e proportionnelle à la densité de charge. C'est l'influence de cette force électrostatique que nous chercherons à détecter dans la plupart des modes électriques dérivées de l'AFM tels que le KPFM ou l'EFM. Dans cette partie, nous présenterons de façon succincte les différents modes. L'état de l'art de l'apport de ces techniques pour l'étude de l'injection et de la rétention de charges dans les couches minces diélectriques sera développé dans la partie III.

a) La microscopie à force électrostatique ou EFM

Historiquement, c'est la première technique dérivée de l'AFM à avoir été utilisée pour étudier les phénomènes d'injection et de rétention de charge dans les couches minces diélectriques^{40,41}.

L'EFM^{42,43} et sa variante l'EFS⁴⁴ (spectroscopie de force électrostatique) mesurent la variation de phase (ou de fréquence) de l'oscillation mécanique de la sonde AFM en fonction de la tension continue V_{DC} qui lui est appliquée.

Dans le cas de l'EFM, la pointe conductrice oscille mécaniquement à sa fréquence de résonance et une tension continue V_{DC} est appliquée. Une force électrostatique apparaît alors entre la pointe conductrice et la surface ce qui conduit à une variation de la phase ou de la fréquence de l'oscillation mécanique. Une force attractive entraîne une diminution de la fréquence et une force répulsive une augmentation.

Il a été démontré, par EFM^{42,43} et par EFS⁴⁴ (spectroscopie de force électrostatique) que la présence de charges piégées dans la couche diélectrique entraînait une variation de phase (ou de fréquence) due à la force électrostatique induite (Figure I.8.a). Toutefois, le contraste de phase (ou de fréquence) varie en fonction de la tension continue appliquée V_{DC} (Figure I.8.b). Si V_{DC} est de même signe que la charge, la phase augmente ou le déphasage est positif (force répulsive). En revanche, si V_{DC} est de signe opposé à la charge, la phase diminue ou le déphasage est négatif (force attractive). Malheureusement, dans certains cas (V_{DC} de même signe que la charge mais dont la norme est inférieure au potentiel de surface induit par les charges) un profil en bosse avec un creux au milieu apparaît ce qui rend l'interprétation plus

complexe. Par conséquent, la limitation principale de la mesure EFM est sa sensibilité aux charges images⁴⁵.

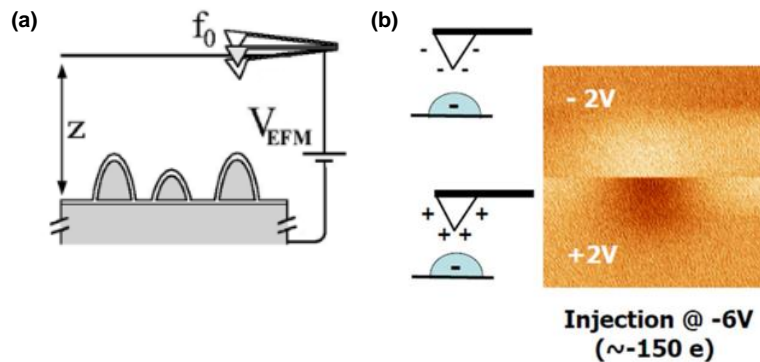


Figure 1.8. (a) Principe d'une mesure EFM (Mélin et al.⁴⁶). (b) Images EFM ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) de la variation de fréquence d'oscillation après une minute d'injection dans des nanocristaux de Si à $-6V$, en fonction de la polarisation V_{DC} appliquée sur la pointe : en haut $-2V$ et en bas $+2V$ (Mélin et al.⁴⁷).

b) Les variantes de l'EFM

La « spectroscopie de bias », dérivée de l'EFM mesure la force électrostatique vue par la sonde AFM en fonction de la tension continue qui lui est appliquée⁴⁸. La courbe obtenue est une parabole que l'on peut ajuster afin d'extraire une quantité de charge, considérée comme ponctuelle.

La méthode des courbes de force dynamique a été proposée par R. Dianoux dans sa thèse⁴⁹. Cette approche originale vise à mesurer la variation de phase de l'oscillation mécanique de la sonde AFM en fonction de la tension appliquée et de la distance entre la sonde et la surface. La quantité de charges est extraite en faisant l'hypothèse d'une charge de surface. Une résolution latérale de 10 nm et une résolution en charge de 8.10^{-19} C (5 électrons) ont été déterminées.

c) La microscopie à sonde de Kelvin (KPFM)

La méthode KPFM permet de mesurer le potentiel de surface et plus particulièrement l'influence des charges piégées sur le potentiel de surface. Le KPFM est, avec l'EFM, la méthode la plus utilisée pour étudier l'injection et le transport de charge. La majorité des études se limite à l'étude de l'évolution du potentiel de surface en fonction des conditions d'injection de charge (potentiel appliqué, temps d'application du potentiel...) ou du temps. Pour les études faisant appel à la détermination de la quantité de charges des hypothèses sont nécessaires concernant la distribution de charge. On peut noter :

- Une distribution de charge surfacique⁵⁰.
- Une distribution volumique homogène de charge dans le volume⁵¹. Cette approche repose sur une nouvelle démarche pour modéliser la mesure KPFM⁵² et permet de déterminer la densité de charge moyennant l'hypothèse d'une répartition uniforme en volume.

d) Courbe de force Electrostatique (EFDC)

La méthode EFDC est basée sur le principe de la mesure de courbe approche-retrait ou FDC (Force Distance Curve)⁵³. Grâce à la mesure d'une FDC de référence, elle permet de mesurer l'évolution de la force électrostatique en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon.

Cette mesure directe de la force électrostatique permet sonder les charges électriques présentes. Les courbes EFDC sont sensibles à la fois à la distribution latérale et dans le volume des charges mais la séparation des différentes contributions s'avère difficile⁵⁴. C'est cet aspect qui limite actuellement l'utilisation des courbes EFDC pour la mesure de charge d'espace en 3D.

e) Conductive AFM (C-AFM)

La méthode C-AFM consiste en la mesure du courant traversant la couche diélectrique. Dans cette configuration la tension est appliquée sur le substrat et le courant est collecté par la pointe AFM conductrice en contact avec la couche. Deux types de mesures sont possibles : (i) la caractéristique courant/tension mesurée en un point ou (ii) la cartographie du courant pour un potentiel appliqué fixe. En fonction de l'amplificateur linéaire utilisé, il est possible de mesurer des courants compris entre quelques centaines de femto-ampères et quelques micro-ampères. De plus, il a été montré qu'il est possible d'extraire une densité de charge des mesures C-AFM en les combinant soit à des mesures capacité/tension macroscopiques⁵⁵ soit à des mesures de SCM (Scanning Capacitance Microscopy)⁵⁶.

f) Conclusion

Les techniques présentées ci-dessus apparaissent très utiles pour étudier les phénomènes d'injection et de transport dans les couches minces diélectriques. Quelle que soit l'approche développée, la densité de charge extraite des mesures est généralement considérée soit comme ponctuelle soit comme surfacique. Aucune étude n'est jusque-là parvenue à extraire une densité de charge en 3 dimensions sans hypothèse sur sa distribution.

De plus, le point commun à toutes ces approches est qu'elles nécessitent un modèle permettant de calculer la force électrostatique entre l'échantillon et la sonde AFM. Là encore plusieurs approches, plus ou moins simplifiées, ont été développées.

- Le modèle plan-plan analytique^{43,50}. Cette approche s'avère non adaptée quand le rayon de courbure de la pointe devient petit devant l'épaisseur de la couche.
- Les modèles analytiques prenant en compte chaque partie de la sonde (sphère, cône de révolution, bras de levier)⁵⁷.
- Le modèle des charges images⁵⁸.
- Les modèles 2D ou 3D par éléments finis^{53,59}.

Dans les deux parties suivantes nous détaillerons les résultats issus de la littérature obtenus grâce à ces techniques pour deux types de structures : (i) les couches minces nanostructurées ou non (Partie III) et (ii) les interfaces métal/diélectrique (Partie IV). Nous pourrions ainsi mettre en évidence les informations obtenues ainsi que les questions encore non résolues.

III. Etude des matériaux diélectriques en couches minces nanostructurées ou non par les techniques dérivées de l'AFM

Les conditions expérimentales mises en œuvre pour l'injection de charge ont une influence importante sur les phénomènes physiques sous-jacents. En particulier, on peut noter que les paramètres influents sont soit liés à la sonde (géométrie, revêtement, etc), soit à l'application du potentiel (tension AC ou DC, durée de l'injection, environnement autour de la pointe, etc), soit au matériau étudié (composition du matériau, présence ou non de nanoparticules, organisation et nature des nanoparticules, etc). Ce sont ces derniers aspects liés à la physique de l'injection et du transport de charges dans le matériau qui nous intéressent. Par conséquent l'influence des conditions de mesure devra être comprise et maîtrisée pour s'assurer que les phénomènes observés sont uniquement liés aux matériaux. Dans la suite, nous nous proposons de passer en revue ces différents paramètres impactant la mesure avant de nous intéresser à l'étude des matériaux proprement dite.

1) Influence des conditions d'injection sur les résultats obtenus

a) *Atmosphère autour de la pointe*

Le premier paramètre qui conditionne l'injection de charge est l'environnement dans lequel elle est réalisée. Quand l'injection de charge est réalisée sans contrôle de l'environnement, la présence de l'humidité dans l'air entraîne la formation d'un ménisque d'eau entre la pointe et la surface de l'échantillon. De plus, il a été montré qu'au-delà d'un seuil de 20% d'humidité relative, le ménisque d'eau présent entre la pointe et la surface est ionisé et contribue à l'injection⁶⁰. Dans le cas d'une couche diélectrique de SiN_x (épaisseur 200nm), il a été montré que l'augmentation de l'humidité entraînait une augmentation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de potentiel (Figure I.9.a) ainsi qu'une dissipation plus rapide des charges (Figures I.9.b et I.9.c)⁶¹. Ces phénomènes, entièrement liés à la présence d'humidité, ne reflètent pas les propriétés intrinsèques du matériau.

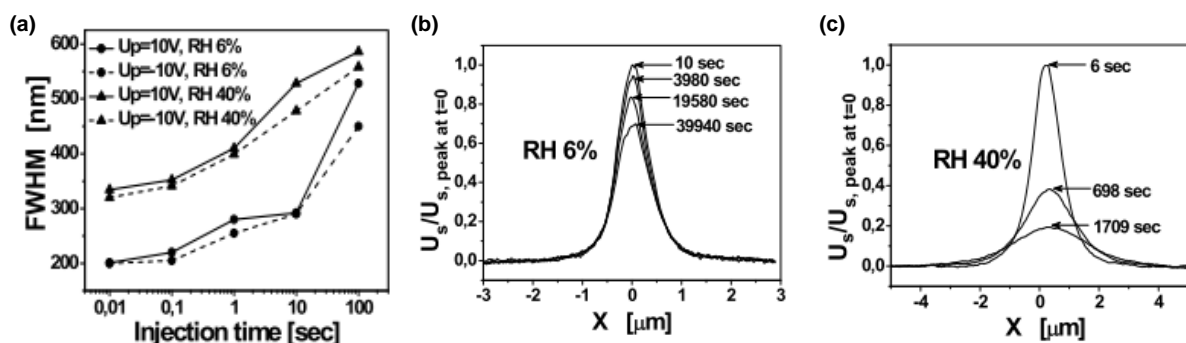


Figure I.9. (a) Largeur à mi-hauteur mesurée en fonction du temps d'injection pour une tension de polarisation de $\pm 10\text{V}$ et une humidité relative de 6% et 40%, et décroissance du potentiel de surface pour une humidité relative de (b) 6% et (c) 40% (Rowicka et al.⁶⁰).

Pour éviter que la présence d'humidité n'impacte les processus d'injection et de transport de charge, en masquant les phénomènes intrinsèques au matériau diélectrique, il est classique de réaliser ces mesures sous atmosphère contrôlée (gaz tels que azote ou argon⁶², avec un chauffage de la pointe et/ou de l'échantillon avant l'injection et/ou la mesure⁶³).

De plus, lorsque l'injection de charge est réalisée en présence d'humidité, un autre phénomène peut apparaître : l'oxydation locale. Ce phénomène se traduit par la formation d'un îlot d'oxyde formé suite à l'application d'un champ électrique élevé en présence d'un ménisque d'eau entre la pointe et la surface. Ce phénomène peut être utilisé comme procédé lithographique pour la création de points⁶⁴ (Figure I.10.a) ou de lignes dont l'épaisseur dépend du champ appliqué ou de la vitesse de la pointe (l'amplitude de l'îlot augmente quand la vitesse de déplacement de la pointe diminue et/ou quand la tension appliquée augmente)⁶⁵.

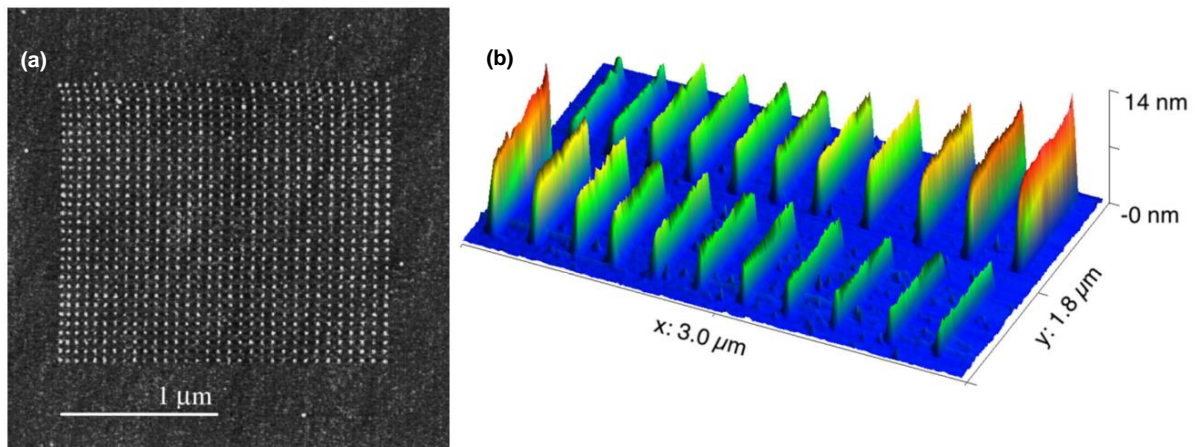


Figure I.10. (a) Image AFM d'une surface de Si(100) après oxydation avec une pointe AFM (tension de 14V durant 50ms et humidité relative à 40%) (García et al.⁶⁴). (b) Image de topographie 3D de lignes obtenues par l'oxydation d'une surface de rubrène par une pointe AFM. Au premier plan : influence de la vitesse de la pointe durant l'oxydation (de 10nm/s (gauche) à 35nm/s (droite)) avec une tension fixée à -22V. Au second plan : influence de la tension appliquée (de -12V (gauche) à -22V (droite)) avec une vitesse fixée à 10nm/s (Kamaludin et al.⁶⁵).

De plus le phénomène d'oxydation peut être utilisé pour :

- La détermination de la quantité de charges piégées grâce à l'étude de la hauteur des îlots formés^{56,66},
- La création de pièges⁶⁷ ou de filaments conducteurs pour des dispositifs RRAM⁶⁸,
- La fixation de biomolécules sur des substrats en Si pour des applications biologiques⁶⁹.

b) Différentes méthodes d'injection de charge avec la sonde AFM

Le deuxième paramètre qui a une influence sur l'injection de charge concerne la méthode d'injection, à savoir⁷⁰ :

- L'injection en mode contact^{71, 72}, c'est-à-dire que la sonde et la surface de l'échantillon sont maintenues en contact durant toute la durée de l'injection (Figure.I.11.a). Dans ce cas, la force appliquée sur la pointe, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines

de nanonewton, est généralement constante. Ce mode d'injection peut entraîner une usure de la pointe et/ou de la surface de l'échantillon.

- L'injection en mode tapping^{71,73,74}, durant laquelle la pointe va être successivement mise en contact puis éloignée de l'échantillon (Figure I.11.b). L'oscillation est alors contrôlée en fréquence et/ou en amplitude. Ce mode permet de réduire l'usure de la pointe et l'endommagement de l'échantillon mais a l'inconvénient de présenter des conditions d'injection plus difficiles à évaluer.

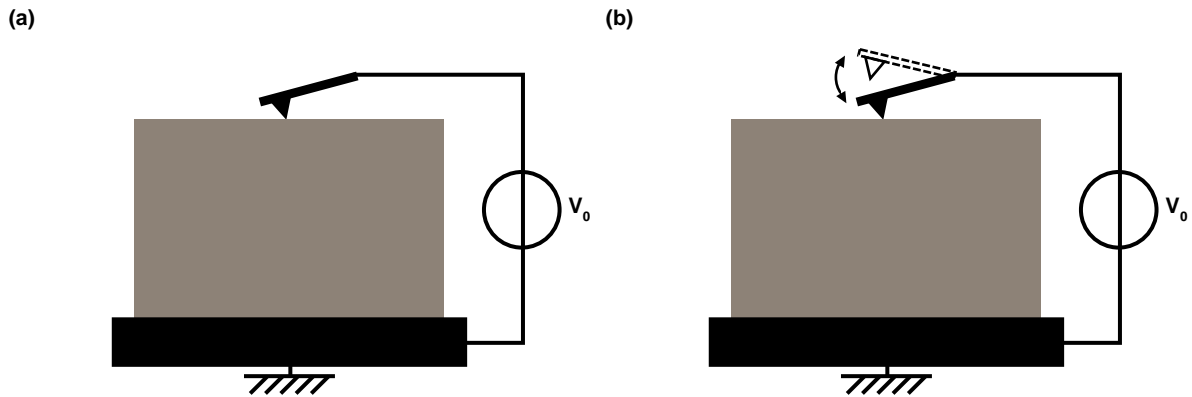


Figure I.11. Schéma de la configuration lors de l'injection en mode (a) contact et (b) tapping.

Enfin, la tension appliquée sur la pointe peut être continue ou alternative. Ainsi, 4 cas de figure sont possibles : mode contact avec une tension AC ou DC, et mode tapping avec une tension AC ou DC. On constate que l'injection de charge en mode tapping avec une tension AC conduit à une quantité de charges piégées plus importante que dans le cas d'une injection de charges en mode contact avec une tension DC.

2) Influence des paramètres de la pointe sur les résultats obtenus

Historiquement, l'effet corona (ou couronne) était considéré comme le mécanisme contrôlant l'injection de charge par une pointe AFM^{75,76,77}. Plus récemment, il a été montré que l'émission par effet de champ et l'émission thermoïonique sont les mécanismes prédominants régissant l'injection de charge par la pointe AFM, aussi bien en contact qu'à distance (distance allant jusqu'à 200nm-300nm)⁷⁸. Les résultats montrent également que l'injection est favorisée lorsque le rayon de courbure est plus faible. De plus, il a été démontré que le travail de sortie du revêtement de la pointe et le rayon de courbure ont un impact important sur l'injection de charge⁷⁹.

L'influence importante des paramètres de la pointe est également confirmée par les travaux de Reid *et al.*⁸⁰ qui proposent d'utiliser la méthode C-AFM pour mesurer la mobilité des charges dans des couches minces semiconductrices. Pour cela, ils utilisent deux types de pointes (avec revêtement Pt dont le rayon de courbure vaut 50nm et avec un revêtement diamant dont le rayon de courbure vaut 250nm) sur des couches fines polymères semiconductrice de P3HT, MDMO-PPV, et PFB. Les résultats des mesures courant/tension (Figure I.12), montrent des niveaux de courant très différents entre les deux types de pointes. Cela est lié à la nature du revêtement ainsi qu'au rayon de courbure de la pointe. En utilisant la loi de Mott-Gurney, modifiée pour tenir compte de la géométrie pointe-plan, les auteurs obtiennent des mobilités différentes selon

les revêtements de pointe ($2.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans le cas de la pointe avec un revêtement en Pt contre $8.45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans le cas de la pointe avec un revêtement en diamant).

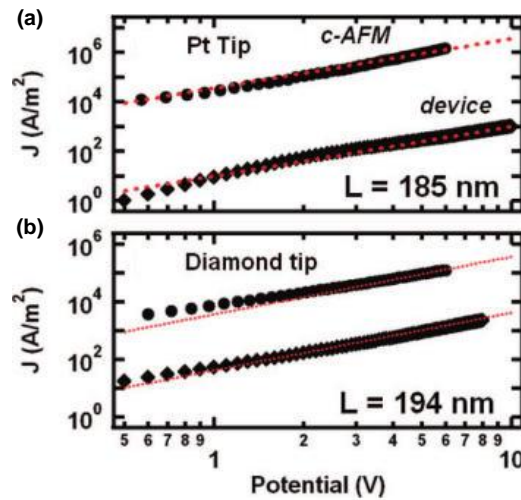


Figure I.12. Densité de courant J en fonction du potentiel appliqué sur une pointe ayant un revêtement (a) en Pt (rayon de courbure 50nm) sur une couche de P3HT de 185nm d'épaisseur et (b) en diamant (rayon de courbure 250nm) sur une couche de P3HT de 194nm d'épaisseur. Les tracés en cercles pleins représentent les résultats obtenus par mesure c-AFM et les losanges pleins en utilisant une méthode macroscopique. Les pointillés rouges représentent la loi de Mott-Gurney modifiée. (Reid et al.⁸⁰)

3) Etude des propriétés de transport et de rétention de charge dans les couches minces diélectriques

Après avoir présenté l'importance des paramètres d'injection (environnement et nature de la pointe), nous allons maintenant nous intéresser à l'étude à proprement parler des phénomènes d'injection et de rétention de charge dans les couches minces diélectriques homogènes ou nanocomposites.

a) *Etude de l'injection et de la rétention de charge dans la couche diélectrique*

Les travaux réalisés précédemment dans l'équipe⁸¹ ont montré qu'après injection de charge dans une couche mince de SiO_xN_y sous environnement contrôlé (i.e. d'azote), aucune modification de la topographie n'est observée, ce qui implique qu'aucune oxydation parasite n'a eu lieu (Figure I.13.a). En revanche le potentiel de surface a été modifié (Figure I.13.b).

La figure I.13.c montre le profil de potentiel résultant dont 3 paramètres sont extraits :

- Le maximum de potentiel V_m ,
- La largeur à mi-hauteur (FWHM - Full Width at Half Maximum) qui représente l'étalement latéral des charges,
- L'aire sous le pic qui, en première approximation, représente la quantité de charges injectées. Ce raisonnement reste valable tant que les charges restent piégées près de la surface.

Le maximum de potentiel, et donc l'aire sous le pic, sont influencés par l'épaisseur de la couche. Il a été montré que quand la quantité de charge injectée est constante, le maximum de potentiel augmente avec l'épaisseur de la couche⁸¹. Il a été ainsi démontré que l'épaisseur de la couche n'avait qu'une très faible influence sur la quantité de charge injectée et sur leur dynamique de dissipation⁸¹.

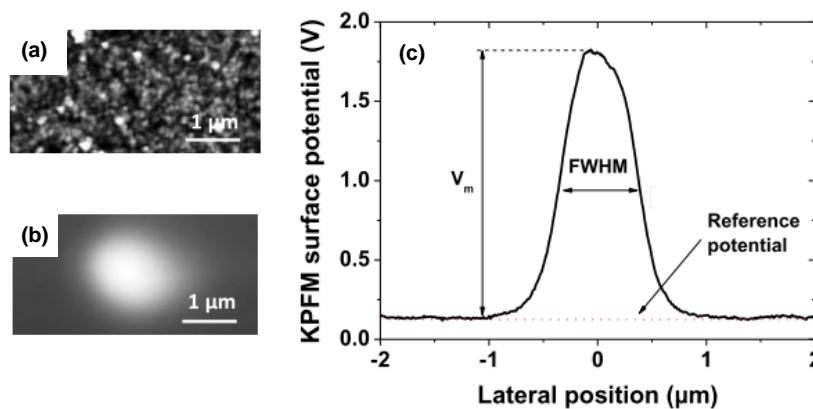


Figure I.13. Cartographie de (a) topographie et (b) potentiel de surface pour une injection de 2 minutes d'injection à +12V pour une couche de SiO_xN_y de 130nm d'épaisseur. (c) Profil de potentiel résultant (Mortreuil et al.⁸¹).

b) Etude du transport de charges sous champ

La détermination de la mobilité des charges électriques dans les couches minces diélectriques reste encore un défi. Pour y parvenir, Lambert *et al.*⁸² ont proposé un dispositif original permettant d'étudier le transport latéral d'un paquet de charges injecté à l'aide d'une pointe AFM, sous l'effet d'un champ électrique généré par des électrodes latérales (Figure I.14.a). L'étude est faite en environnement contrôlé dans une enceinte dégazée pendant 24 heures puis remplie d'azote.

En l'absence de champ électrique latéral, on assiste à une simple décroissance du maximum de potentiel sans étalement latéral des charges (Figure I.14.b) ce qui implique que les charges sont simplement dissipées dans le volume. En présence d'un champ électrique latéral, un comportement très différent est observé (Figure I.14.c). En effet, on assiste à un décalage de la position du maximum de potentiel accompagné d'une décroissance plus rapide du maximum de potentiel. En suivant l'évolution de la valeur moyenne de la position du pic au cours du temps, il est alors possible d'extraire une valeur pour la mobilité. Les auteurs déterminent ainsi une mobilité de $\mu=0.15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ pour les électrons dans le SiO_2 , valeur qui reste néanmoins plus faible de deux ordres de grandeur que les valeurs habituellement reportées dans la littérature.

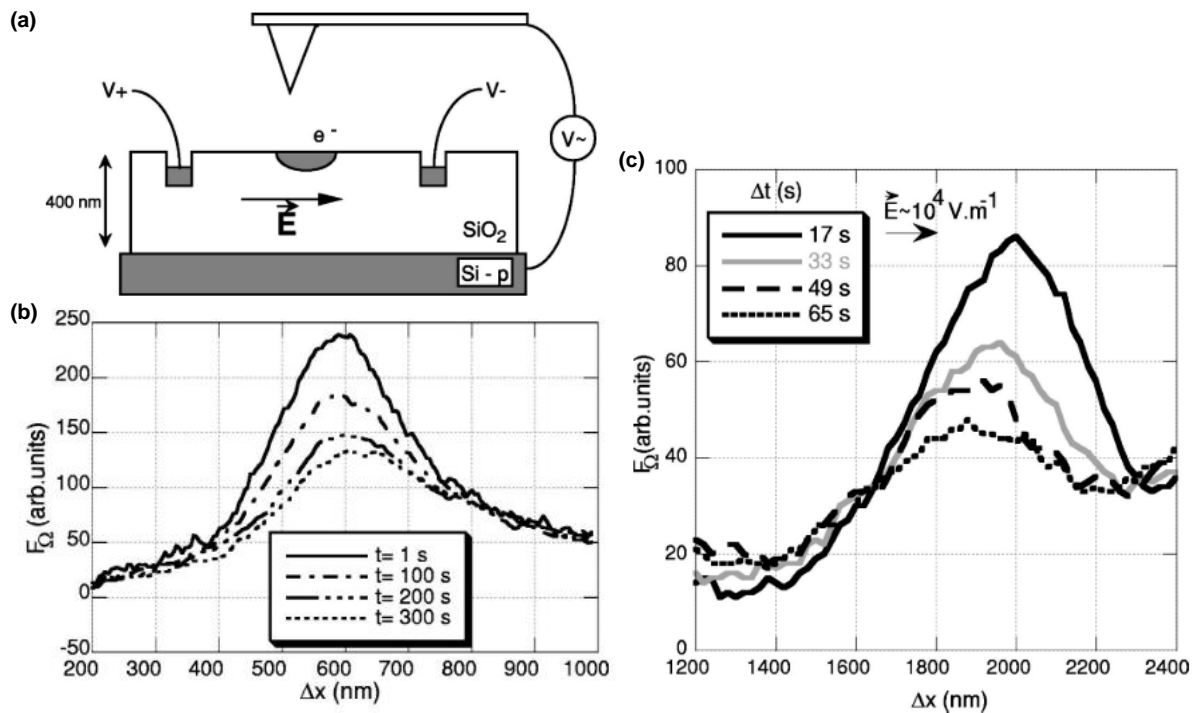


Figure 1.14. (a) Représentation schématique de la structure étudiée par Lambert et al. ; Comparaison de l'évolution de l'étalement des charges (b) en l'absence et (c) en présence d'un champ électrique latéral $E \approx 10^4 \text{ V.m}^{-1}$ (Lambert et al.⁸²)

c) Particularités des couches diélectriques nanocomposites

Les matériaux nanocomposites sont largement étudiés dans la littérature. Nous nous limiterons ici au cas des couches minces présentant des nanoparticules dont la position dans le volume est contrôlée ou non et qui ont des applications en micro- et nano-électronique.

Pour illustrer l'apport des matériaux nanocomposites, nous pouvons prendre l'exemple des mémoires non volatiles à nanocristaux de Si. Les performances de ces mémoires étant directement dépendantes de la taille, de la forme et de la disposition des nanocristaux, le contrôle de ces paramètres est essentiel. Le principe, pour la première fois évoqué par IBM en 1995⁶, consiste à remplacer une partie de l'oxyde de grille (Figure I.15.a) par une couche diélectrique contenant des nanocristaux (Figure I.15.b) pour limiter les courants de fuite qui deviennent prédominants avec la réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille. Les nanocristaux jouent alors le rôle de pièges pour les électrons.

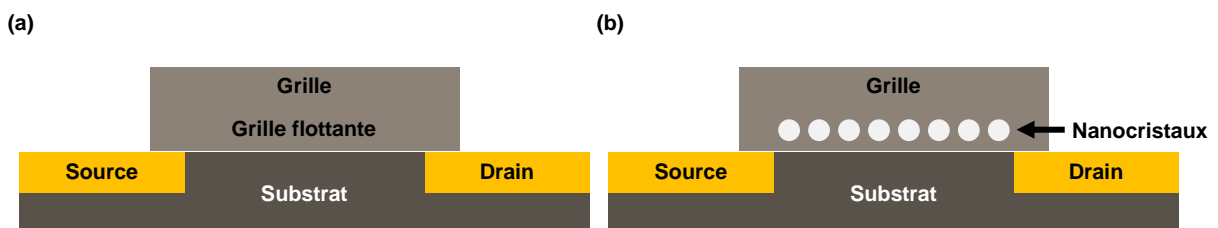


Figure I.15. Vue en coupe : (a) d'une structure MOS « classique » et (b) d'une structure MOS où la grille flottante est remplacée par des nanocristaux.

Pour mieux comprendre le fonctionnement de ces mémoires à nanocristaux et ainsi continuer à améliorer leurs performances il convient de comprendre les mécanismes rencontrés lors de l'injection et du transport de charge dans ce type de matériaux.

Dans la suite nous allons illustrer les phénomènes impliqués en présentant l'influence des nano-objets, de leur densité et de leur nature sur les phénomènes d'injection et de rétention de charges.

i. Influence de la présence des nano-objets sur le phénomène de piégeage des charges

Dumas *et al.*⁸³ ont étudié l'influence d'un plan de nanocristaux de Si (diamètre 3nm) enfoui à 3.5nm de la surface dans une couche de SiO₂ de 10nm d'épaisseur (Figure I.16.a). Ils ont constaté qu'en présence des nanocristaux de Si, le maximum de potentiel décroît (Figure I.16.b) et que le profil de potentiel s'élargit (Figure I.16.c) au cours du temps après l'injection. En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour une couche de SiO₂ sans nanoparticules les auteurs ont constaté une décroissance du potentiel 2.5 fois plus rapide, et un étalement de charges 1.5 fois plus rapide par rapport à la couche nanocomposite. Par conséquent la présence des nanocristaux augmente les propriétés de rétention de charge de la couche en SiO₂.

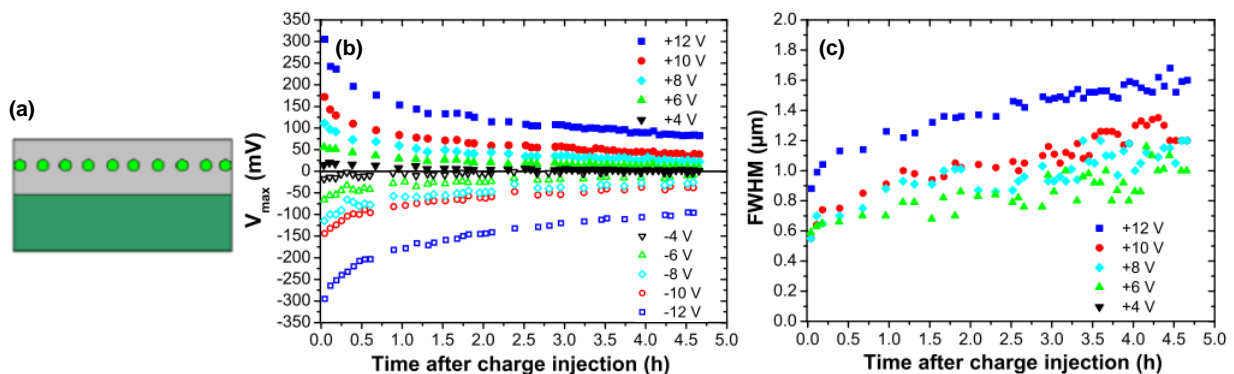


Figure I.16. (a) Vue en coupe de la structure ; évolution (b) du potentiel maximum et (c) de la largeur à mi-hauteur FWHM (Dumas *et al.*⁸³)

ii. Influence de la concentration en nanocristaux sur le phénomène de piégeage des charges

D'un point de vue applicatif, de nombreuses études mettent en évidence l'influence de la quantité de nano-objets sur la rétention de charges électriques (i.e. quantité de charges injectées) et sur les temps d'accès (lecture/écriture/effacement)⁸⁴.

L'influence de la densité de nano-objets a été étudiée par Dianoux *et al.*⁸⁵ sur des structures présentant un plan de nanocristaux de Si dans une couche de 3nm de SRO (silicon-rich-oxide) déposée sur une couche de 25nm de SiO₂ LPCVD (Figure I.17.a). Lors du dépôt SRO, les conditions expérimentales ont été modifiées de façon à obtenir des dépôts riches (rapport volumique de 0.67 entre le Si et le SiO₂) ou pauvres (rapport volumique de 0.06 et 0.09 entre le Si et le SiO₂) en nanocristaux.

L'injection de charge, réalisée avec une pointe ayant un revêtement en W_2C et sous atmosphère contrôlée (flux d'azote), a mis en évidence une forte influence de la densité des nanoparticules sur les phénomènes d'injection et de rétention de charge.

- Forte densité de nanocristaux : un comportement métallique est observé avec une dissipation rapide des charges due à la percolation des nanocristaux qui offre aux charges un chemin de conduction (Figure I.17.b).
- Densité faible en nanocristaux : pour la plus faible densité (rapport volumique de 0.06), les charges injectées restent très localisées dans les nanocristaux au niveau du point d'injection et le spot de potentiel est circulaire (Figure I.17.d). De plus, elles ne s'étalent pas au cours du temps. En revanche, dès que la densité de nanocristaux croît légèrement (rapport volumique de 0.09), les charges injectées s'étalent au niveau des nanocristaux voisins ce qui se traduit par un spot de potentiel non circulaire (Figure I.17.c).

Cet effet a été démontré pour d'autres types de matériaux nanocomposites tels que HfO_2/SiO_2 ⁸⁴ ou Fe/SiO_2 ⁸⁶ ayant des épaisseurs allant d'une dizaine de nanomètres à plusieurs centaines de microns⁸⁷.

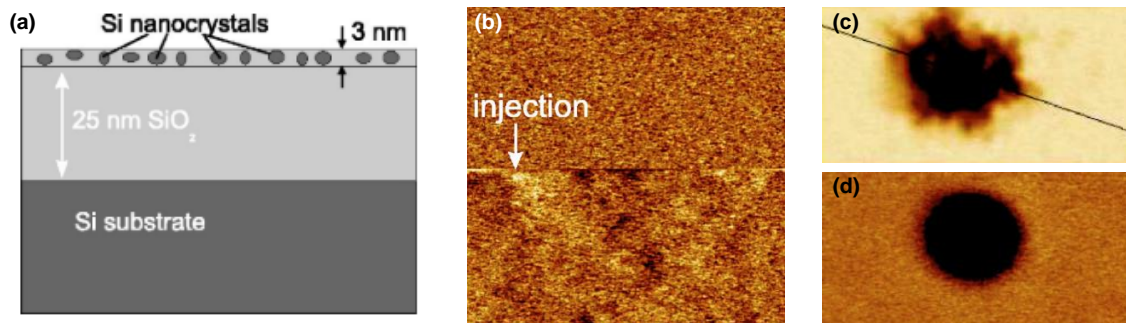


Figure I.17.(a) Vue en coupe de la structure étudiée. Cartographie du potentiel de surface mesuré par EFM directement après une injection (b) à $-10V$ pendant $1s$ sur un échantillon riche en nanocristaux (zone de scan : $4 \times 4 \mu m^2$), (c) à $-10V$ pendant $10s$ sur un échantillon pauvre ayant un rapport volumique de 0.09 (zone de scan : $3 \times 6 \mu m^2$) et (d) à $-8V$ pendant $0.5s$ sur un échantillon pauvre en nanocristaux ayant un rapport volumique de 0.06 (zone de scan : $1 \times 0.5 \mu m^2$) (Dianoux et al.⁸⁵)

iii. Influence de la nature des nanoparticules sur les mécanismes d'injection et de transport

Quelques études ont mis en évidence l'influence de la nature des nanoparticules sur les mécanismes d'injection et de transport de charge. On peut en particulier citer :

- L'influence de la composition des nanoparticules⁸⁸. En effet, il a été montré que la présence d'un plan de nanoparticules d'au ou de Pt enfoui à $2nm$ de la surface dans une matrice de $6nm$ de Al_2O_3 et $5nm$ de SiO_2 , la nature du métal n'avait d'influence ni sur l'injection de charge, ni sur l'étalement des charges au cours du temps. En revanche, la dissipation de charge dans le volume est beaucoup plus rapide en présence de nanoparticules d'au du fait de son plus faible travail de sortie par rapport au Pt.

- L'influence du traitement de surface des nanoparticules⁸⁷. En effet, il a été montré dans le cas de matériaux nanocomposites présentant une matrice de LDPE et des nanoparticules de SiO₂, qu'un traitement de surface de type hydrophile réduisait la vitesse de dissipation des charges pour une concentration en masse de nanoparticules comprises entre 0.5 wt% et 3 wt% (Figure I.18)

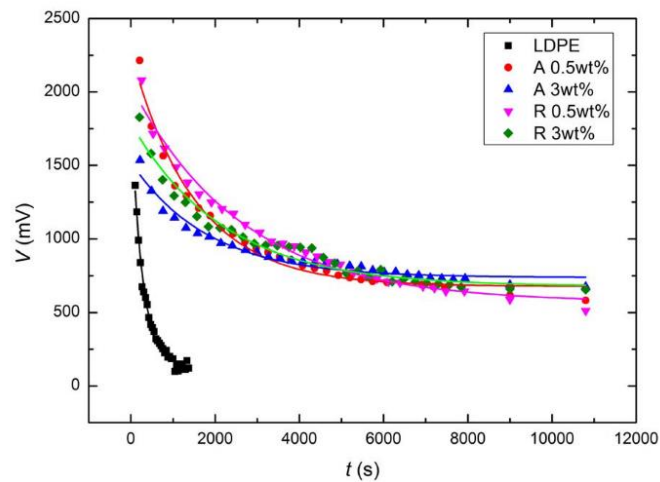


Figure I.18. Evolution du maximum de potentiel de surface mesuré au cours du temps. Les échantillons comportant des nanoparticules hydrophiles sont notés « A » et les échantillons contenant des nanoparticules hydrophobes sont notés « R » dans la légende (Chang et al.⁸⁷).

IV. Etude des phénomènes aux interfaces métal/diélectrique

1) Description énergétique

Comme présentée dans la partie I.2 l'injection de charge est conditionnée par la barrière d'injection pour les trous (équation I.2) ou pour les électrons (équation I.1). Or, de nombreuses études ont montré que (i) la barrière théorique est plus importante que celle mesurée expérimentalement^{89,90,91} et (ii) que pour certains couples métal/diélectrique⁷⁹ ou métal/semiconducteur¹⁵ le travail de sortie du métal n'a que peu d'influence sur la quantité de charge injectée.

Bardeen⁹² a été le premier à proposer l'existence d'états de surface (défauts physiques et/ou chimiques par exemple) qui créent des pièges dans la bande interdite du diélectrique, ceux-ci pouvant favoriser le passage de charges ou au contraire les piéger. La présence de ces états proche de l'interface constitue une hypothèse intéressante pour expliquer l'absence d'influence de la barrière d'injection sur la quantité de charges injectées.

Un des mécanismes possibles pour expliquer ce phénomène est le phénomène de « pinning » du niveau de Fermi E_{Fm} induit par les états d'interface tel que décrit dans la théorie MIGS (metal-induced gap states)⁹³. Cette théorie décrit ainsi la modification de la barrière d'injection par les états énergétiques à l'interface, induisant la création d'un niveau de neutralité de charge E_{CNL} (dipôle créé par le transfert de charges à l'interface métal et diélectrique) tel que décrit sur la Figure I.19. Si le niveau de Fermi du métal est proche de la bande de conduction et E_{CNL} proche de la bande de valence, alors l'injection des électrons sera conditionnée par la barrière d'injection (Equation I.1) et l'injection des trous par les niveaux MIGS.

Dans ce cas, la barrière de potentiel pour les trous sera modifiée de la façon suivante :

$$\phi_h = E_g - S(\phi_m - \phi_{CNL}) - (\phi_{CNL} - \chi) \quad (\text{Équation I.5})$$

E_g est le gap électronique, ϕ_{CNL} est le niveau de neutralité des charges (i.e. charge neutrality level) mesuré à partir du niveau du vide et qui dépend du matériau étudié.

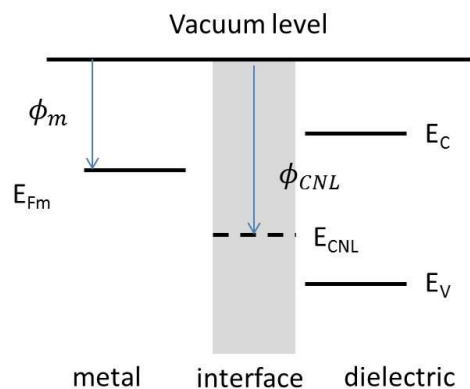


Figure I.19. Diagramme d'énergie à l'interface métal-diélectrique pour les niveaux MIGS (niveau de neutralité des charge ϕ_{CNL}) proche de la bande de valence. Le métal est décrit par son niveau de Fermi (E_{Fm}) et son travail de sortie ϕ_m . Le diélectrique est décrit par l'énergie de sa bande de valence E_V et de conduction E_C .

Avec S , le paramètre de pinning, qui est corrélé à la permittivité ϵ_∞ du matériau et qui obéit à la relation empirique suivante⁹⁴ :

$$S = \frac{1}{1+0.1(\epsilon_\infty-1)^2} \quad (\text{Équation I.6})$$

Pour $S \approx 1$ (permittivité faible), les états MIGS ont peu d'influence sur l'injection de trous.

Pour $S \approx 0$ (permittivité élevée), les états MIGS contrôlent majoritairement l'injection de trous.

D'une façon générale, on ne peut pas prévoir la position énergétique du niveau E_{CNL} . Il est donc difficile de savoir si les niveau MIGS vont impacter ou non l'injection de charge.

2) Etude des charges de contact aux interfaces métal/diélectrique

Pour étudier les charges d'interface, il faut pouvoir mesurer les propriétés directement au niveau de l'interface. Pour cela, deux types de configurations sont possibles pour avoir accès aux propriétés de l'interface :

- Electrodes latérales déposées sur le matériau à étudier⁹⁵ (Figure I.20.a)
- Réalisation d'une coupe transversale au niveau des électrodes⁹⁶ (Figure I.20.b)

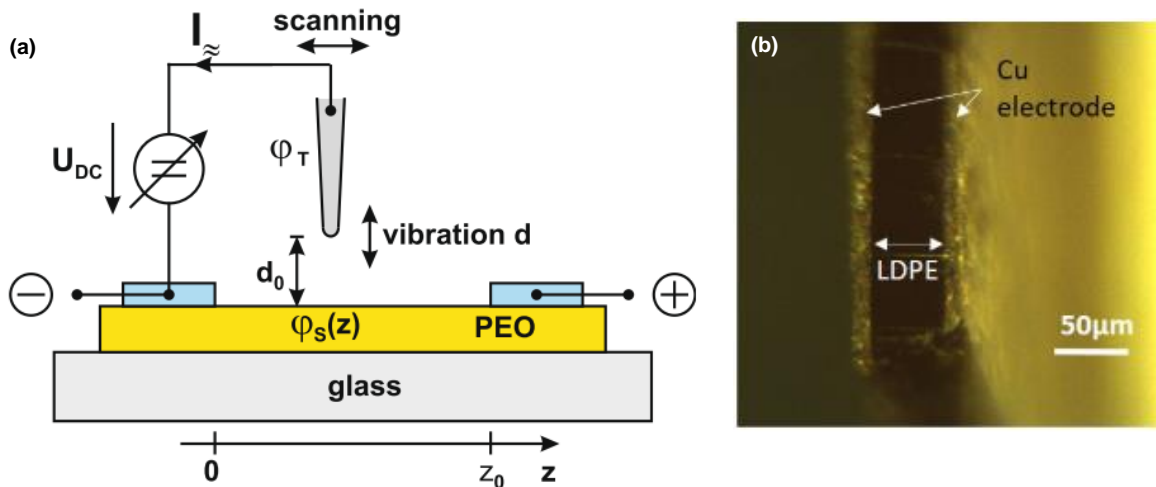


Figure I.20. (a) Electrodes latérales déposées sur le matériau à étudier (Martin et al.⁹⁵) et (b) découpe de cross-section au niveau des électrodes (couche de LDPE entre deux électrodes de Cu vue en coupe au microscope optique) (Villeneuve-Faure et al.⁹⁶)

Grâce à une mesure KPFM, il est possible d'obtenir le profil de potentiel de surface. Dans le cas d'interface Al/PEO (Figure I.21.a) et Cu/LDPE (Figure I.21.b) le profil obtenu est loin du profil théoriquement attendu présentant une transition abrupte aux interfaces et un potentiel constant dans le métal et dans le diélectrique. Le profil de potentiel inhomogène dans la couche diélectrique traduit la présence de charges aux interfaces. Dans le cas de l'interface Cu/LDPE,

le profil de topographie permet de voir une nette différence entre le LDPE et les électrodes (interfaces raides) (Figure I.21.b). A l'inverse, le potentiel de surface (Figure I.21.b) diminue lentement et présente une forme de cloche avec une largeur de transition d'environ 20 μm . Des résultats similaires ont été obtenus pour une interface LDPE/semiconducteur (i.e. LDPE dopé au noir de carbone)⁹⁷.

Différentes méthodes ont été proposées pour extraire le profil de charge de contact à partir des mesures de potentiel de surface. Tout d'abord, Faliya *et al.*⁹⁸ proposent une approche basée sur un traitement numérique inspirée de la méthode des moindres carrés, combiné à la résolution de l'équation de Poisson (Équation I.4). Les profils de charge d'espace qu'ils obtiennent pour l'interface Al/PEO sont en adéquation avec les prédictions faites par le modèle (Figure I.21.c). On voit des charges positives dans le PEO à proximité des électrodes d'Al et des charges images négatives induites sur les électrodes d'Al. Villeneuve-Faure *et al.*⁹⁶ ont proposé une approche basée sur l'équation de Poisson, qui permet d'extraire la densité de charge grâce à deux dérivations successives du profil de potentiel de surface (SDM – Second Derivative Method). Le profil de charge de contact obtenu est représenté sur la Figure I.21.d. On observe des charges positives dans le LDPE ce qui est en accord avec les résultats de calculs ab-initio⁹⁹.

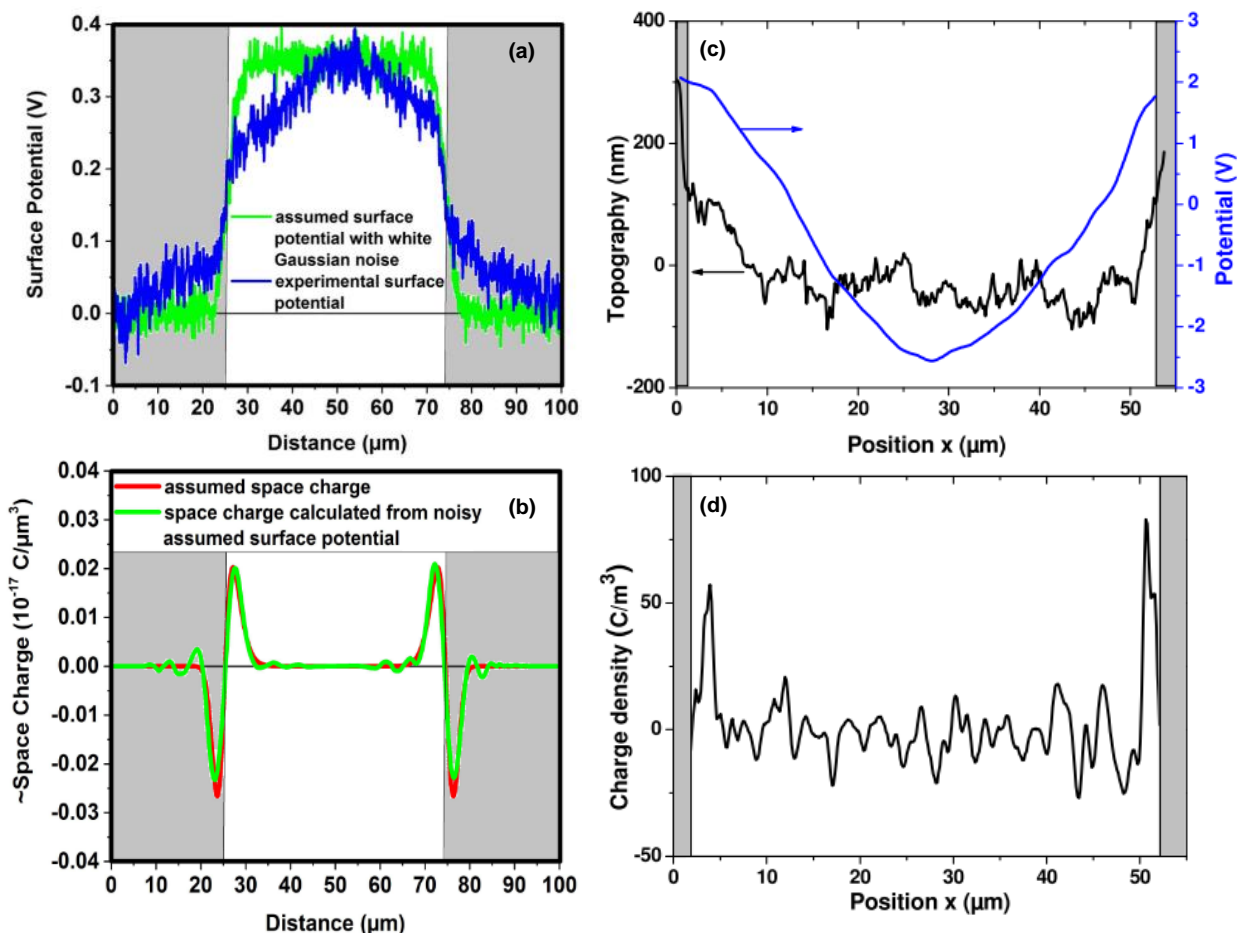


Figure I.21. (a) Potentiel de surface modélisé (en vert) et mesuré (en bleu) dans la structure Al/PEO/Al et (b) distributions de la charge modélisées sans tenir compte du bruit de mesure (en rouge) et en le prenant en compte (en vert). (Faliya *et al.*⁹⁸) ; (c) Profils de topographie et de potentiel mesurés par AM-KPFM dans la structure Cu/LDPE/Cu et (d) distribution de la charge d'espace obtenue en utilisant la méthode SDM. (Villeneuve-Faure *et al.*⁹⁶)

3) Etude de l'injection de charge aux interfaces métal/diélectrique

Pour étudier les phénomènes d'injection de charge aux interfaces métal/diélectrique, il existe deux approches possibles basées sur l'utilisation d'électrodes latérales soit déposées en surface^{95,98} soit enterrées dans la couche diélectrique^{81,96,100}. Quelle que soit l'approche utilisée, la méthode nécessite trois étapes. Tout d'abord une différence de potentiel est appliquée sur les électrodes de façon à injecter des charges dans la couche diélectrique. Ensuite le potentiel de surface est mesuré par KPFM soit en modulation d'amplitude (AM-KPFM) soit en modulation de fréquence (FM-KPFM)^{101,102}. Enfin, le profil de charge doit être extrait du profil de potentiel de surface. Pour ce faire, différentes approches peuvent être utilisées (comme pour la détermination des charges de contact). Parmi elles on peut citer :

- La méthode développée par Faliya *et al.*⁹⁸, qui est basée sur un traitement numérique inspirée de la méthode des moindres carrés, combiné à la résolution de l'équation de Poisson (Équation I.4),
- La méthode SDM qui repose sur l'équation de Poisson en 1D et qui consiste à dériver deux fois le potentiel de surface mesuré et qui permet ainsi d'obtenir directement la densité de charge¹⁰,
- La méthode FEM (Finite Element Method) qui permet de prendre en compte la géométrie réelle de l'échantillon et en particulier le fait que les électrodes ont une épaisseur finie¹⁰⁰ (Figure I.22.a). Dans cette approche, le profil de potentiel de surface est calculé en résolvant l'équation de Poisson (Équation I.4) et en prenant une distribution de charge gaussienne telle que

$$\rho(x) = \rho_0 \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{0.36W^2}\right) \quad (\text{Équation I.7})$$

Où ρ_0 est la valeur maximale de densité de charge pour chaque pic, x_0 la position du maximum pour chaque pic, W la largeur à mi-hauteur de chaque pic.

Un algorithme a été développé afin d'ajuster les paramètres de la distribution de charge pour ajuster le profil de potentiel obtenu expérimentalement par KPFM.

La comparaison des méthodes SDM et FEM dans le cas d'une interface Al/SiN_x a montré que la méthode FEM reproduit bien le potentiel de surface expérimental (Figure I.22.b), que la distribution de champ électrique (Figure I.22.c) et de densité de charge (Figure I.22.d) dans la couche de diélectrique sont similaires pour les deux méthodes. En effet, dans les deux cas, ils obtiennent un pic de charge similaire en forme et localisés à une distance d'environ 600nm par rapport aux électrodes. En revanche, pour la densité de charge un écart important est observé sur le maximum (Figure I.22.d). On observe la présence de bruit numérique dans la méthode SDM. Ce bruit propre à la méthode est lié au choix du pas puisque la méthode SDM considère la structure comme infinie alors que la méthode FEM est limitée à la géométrie du modèle.

Ainsi, la méthode SDM donne des résultats acceptables mais a tendance à sous-estimer la quantité de charges dans les couches dont l'épaisseur est inférieure à 1µm, c'est pourquoi la méthode FEM doit être préférée pour les couches minces.

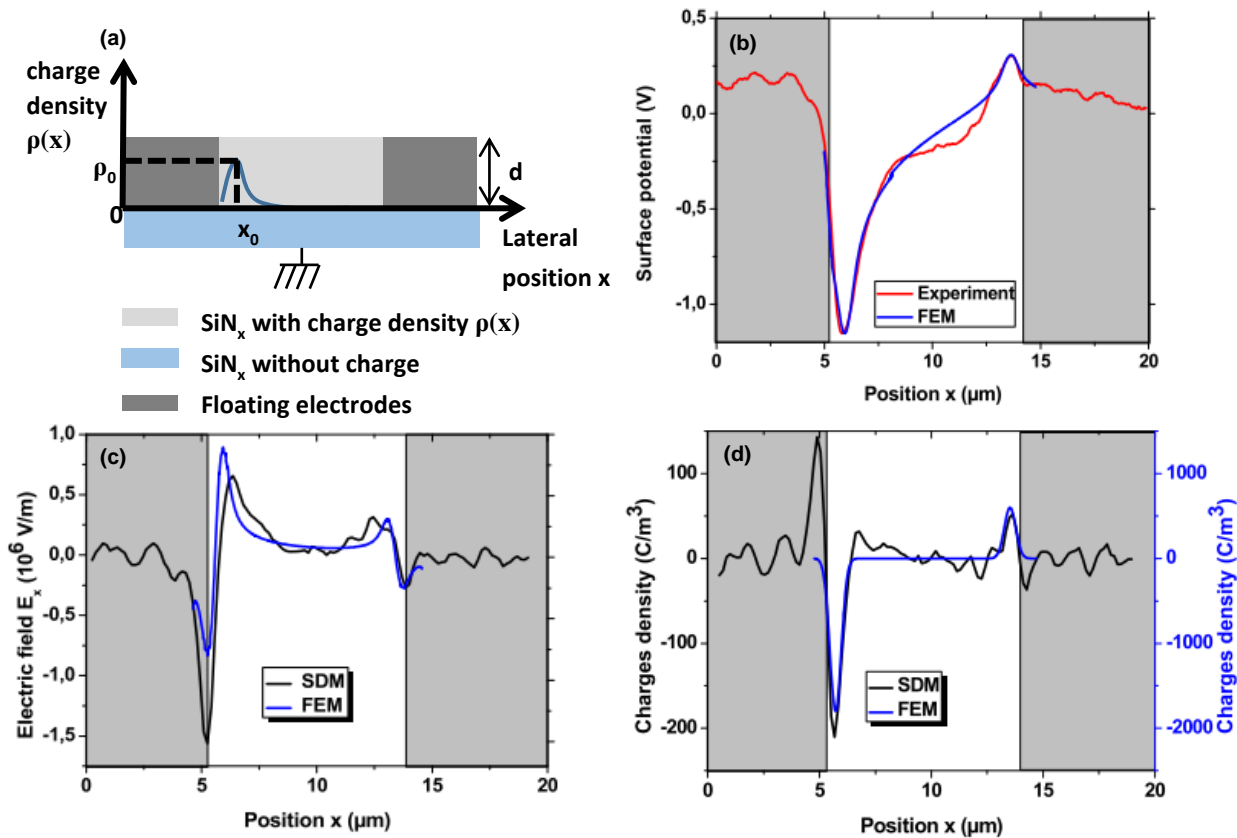


Figure I.22. (a) Représentation schématique de la structure modélisée ; comparaison entre (b) le potentiel de surface expérimental et celui obtenu par la méthode des éléments finis, (c) la distribution du champ électrique selon l'axe x et (d) les profils de densités de charge obtenus par la méthode SDM et celle des éléments finis. (Villeneuve-Faure et al.¹⁰⁰)

V. Conclusion et objectifs de la thèse

Concernant la caractérisation des couches minces diélectriques, la littérature montre que les méthodes classiques de mesure de charge d'espace ne sont pas applicables à cause de leur résolution spatiale (de l'ordre de quelques microns) non adaptée à l'étude de couches dont l'épaisseur est de quelques centaines de nanomètres au maximum. Pour répondre à cette problématique, nous avons vu que les méthodes dérivées de l'AFM telles que le KPFM, l'EFM ou le C-AFM étaient parfaitement adaptées. Elles permettent d'étudier l'injection et la rétention de charge dans des couches minces nanocomposites ou non, d'étudier le passage du courant ou encore d'extraire la densité de charges injectées à proximité des interfaces en présence ou non d'un champ électrique.

Toutefois, il est nécessaire d'améliorer la compréhension d'un certain nombre de phénomènes physiques liés plus particulièrement aux interfaces et aux matériaux nanocomposites.

Pour cela nous avons choisi d'étudier deux aspects :

- Le premier consiste en l'étude des phénomènes d'injection et de transport dans un matériau nanocomposite comportant un plan de nanoparticules conductrices enfoui à différentes profondeurs. L'accent sera également mis sur l'influence de la température sur les différents mécanismes.
- Le second consiste en l'étude des phénomènes d'injection et de transport de charge à l'interface métal/diélectrique. Nous mettrons ici l'accent sur l'influence de la nature du métal ainsi que la valeur du champ électrique appliqué. L'utilisation de métaux différents aura pour but de faire varier la barrière d'injection (Équations I.1 et I.2) et ainsi favoriser l'injection d'électron ou de trous.

VI. Références bibliographiques

1. Yewen Z., Lewiner, J., Alquie, C. and Hampton, N. Evidence of strong correlation between space-charge buildup and breakdown in cable insulation. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **3**, 778–783 (1996).
2. de Groot, W., Felnhofer, D. and Gusev, E. Reliability Aspects of Capacitive MEMS Devices. *Procedia Eng.* **25**, 180–186 (2011).
3. Chen, G., Zhou, C., Li, S. and Zhong, L. Space charge and its role in electric breakdown of solid insulation. in *2016 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference (IPMHVC)* 120–127 (IEEE, 2016).
4. Lundstrom, M. and Ren, Z. Essential physics of carrier transport in nanoscale MOSFETs. *IEEE Trans. Electron Devices* **49**, 133–141 (2002).
5. Barth, J. V., Costantini, G. and Kern, K. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature* **437**, 671–679 (2005).
6. Tiwari, S., Rana, F., Hanafi, H., Hartstein, A., Crabbé, E., Chan, K. A silicon nanocrystals based memory. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1377–1379 (1996).
7. Ishii, M. Static states and dynamic behaviour of charges: Observation and control by scanning probe microscopy. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, (2010).
8. Rezende, C. A., Gouveia, R. F., Da Silva, M. A. and Galembeck, F. Detection of charge distributions in insulator surfaces. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, (2009).
9. Stevens, G. C. and Baird, P. J. Nano- and meso-measurement methods in the study of dielectrics. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12**, 979–992 (2005).
10. Villeneuve, C., Teyssedre, G., Mortreuil, F., Boudou, L. and Makasheva, K. Space charge probing in dielectrics at nanometer scale by techniques derived from atomic force microscopy. *Proc. IEEE Int. Conf. Solid Dielectr. ICSD* 940–943 (2013).
11. Kao, K. C. and Hwang, W. *Electrical transport in solids, with particular reference to organic semiconductors*. Pergamon Press: New York (1981).
12. Coelho, R. and Aladenize, B. *Les diélectriques*. (1993).
13. Fowler, R. H. and Nordheim, L. Electron emission in intense electric fields. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **119**, 173–181 (1928).
14. Crowell, C. R. The Richardson constant for thermionic emission in Schottky barrier diodes. *Solid State Electron.* **8**, 395–399 (1965).
15. Tung, R. T. The physics and chemistry of the Schottky barrier height. *Appl. Phys. Rev.* **1**, 011304 (2014).
16. Bonelle, C., Blaise, G., Gressus, C. Le and Tréheux, D. *Les isolants*. (2010).
17. Chiu, F.-C. A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 1–18 (2014).
18. Frenkel, J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors [3]. *Phys. Rev.* **54**, 647–648 (1938).
19. Wright, G. T. Mechanisms of space-charge-limited current in solids. *Solid. State. Electron.* **2**, 165–189 (1961).

20. Ismail, L. N., Samsul, S., Musa, M. Z. and Norsabrina, S. Fabrication of p-type Organic Field Effect Transistor using PMMA:TiO₂ as Nanocomposite Dielectric Layer. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **340**, 012005 (2018).
21. Kang, T. S., Yoon, K. S., Baek, G. H., Ko, W. B., Yang, S. M., Yeon, B. M., Hong, J. P. High-Performance Amorphous InGaZnO Thin-Film Transistors via Staked Ultrathin High-k TaO_x Buffer Layer Grown on Low-k SiO₂ Gate Oxide. *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1600452 (2017).
22. Han, P., Lai, T. Ch., Wang, M., Zhao, X. R., Cao, Y. Q., Wu, D., Li, A. D. Outstanding memory characteristics with atomic layer deposited Ta₂O₅/Al₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/Ta₂O₅ nanocomposite structures as the charge trapping layer. *Appl. Surf. Sci.* **467–468**, 423–427 (2019).
23. Lewis, T. J. Nanometric Dielectrics. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1**, 812–825 (1994).
24. Coffin, H., Bonafos, C., Schamm, S., Carrada, M., Cherkashin, N., Ben Assayag, G., Dimitrakis, P., Normand, P., Respaud, M., and Claverie, A. Si nanocrystals by ultra-low energy ion implantation for non-volatile memory applications. *Mater. Sci. Eng. B* **124–125**, 499–503 (2005).
25. Milliere, L., Makasheva, K., Laurent, C., Despax, B., Boudou, L., Teyssedre, G. Silver nanoparticles as a key feature of a plasma polymer composite layer in mitigation of charge injection into polyethylene under dc stress. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49**, 015304 (2016).
26. Takada, T., Maeno, T. and Kushibe, H. An Electric Stress-Pulse Technique for The Measurement of Charges in A Plastic Plate Irradiated by an Electron Beam. *IEEE Trans. Electr. Insul.* **EI-22**, 497–501 (1987).
27. Li, Y., Aihara, M., Murata, K., Tanaka, Y. and Takada, T. Space charge measurement in thick dielectric materials by pulsed electroacoustic method. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 3909–3916 (1995).
28. Arnaout, M., Chahine, K., Baudoin, F., Berquez, L. and Payan, D. Iterative Deconvolution of PEA Measurements for Enhancing the Spatial Resolution of Charge Profile in Space Polymers. *J. Polym.* **2016**, 1–11 (2016).
29. Gallot-Lavallée, O., Griseri, V., Teyssedre, G. and Laurent, C. The pulsed electro-acoustic technique in research on dielectrics for electrical engineering. Today's achievements and perspectives for the future. *Rev. Int. génie électrique* **8**, 749–772 (2005).
30. Velazquez-Salazar, A. Mesure de charge d'espace par la méthode (F)LIMM : vers une caractérisation sous contrainte électrique DC externe. (Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, 2018).
31. Arnaout, M., Berquez, L., Baudoin, F. and Payan, D. Contribution to improving the spatial resolution of a pulsed electro acoustic cell measurement: An analysis of acoustics waves propagation. in *2010 10th IEEE International Conference on Solid Dielectrics* 1–4 (IEEE, 2010).
32. Laurenceau, P., Dreyfus, G. and Lewiner, J. New Principle for the Determination of Potential Distributions in Dielectrics. *Phys. Rev. Lett.* **38**, 46–49 (1977).

33. Alquie, C., Dreyfus, G. and Lewiner, J. Stress-Wave Probing of Electric Field Distributions in Dielectrics. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1483–1487 (1981).
34. Takada, T. Acoustic and optical methods for measuring electric charge distributions in dielectrics. *Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom. (CEIDP), Annu. Rep.* **1**, 1–14 (1999).
35. Takada, T., Miyake, H. and Tanaka, Y. Pulse Acoustic Technology for Measurement of Charge Distribution in Dielectric Materials for Spacecraft. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34**, 2176–2184 (2006).
36. Lang, S. B. Laser intensity modulation method (LIMM) : review of the fundamentals and a new method for data analysis. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **11**, 3–12 (2004).
37. Imburgia, A., Miceli, R., Sanseverino, E. R., Romano, P. and Viola, F. Review of space charge measurement systems: Acoustic, thermal and optical methods. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23**, 3126–3142 (2016).
38. Toureille, A., & Reboul, J. P. The thermal-step-technique applied to the study of charge decay in polyethylene thermoelectrets. 6th International Symposium on Electrets,(ISE 6) Proceedings., 23–27 (1988).
39. Notingher, P., Agnel, S., & Toureille, A. Thermal step method for space charge measurements under applied dc field. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 8(6), 985–994 (2001).
40. Terris, B. D., Stern, J. E., Rugar, D. and Mamin, H. J. Contact electrification using force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2669–2672 (1989).
41. Schönenberger, C. Charge flow during metal-insulator contact. *Phys. Rev. B* **45**, 3861–3864 (1992).
42. Marchi, F., Dianoux, R., Smilde, H. J. H., Mur, P., Comin, F., and Chevrier, J. Characterisation of trapped electric charge carriers behaviour at nanometer scale by electrostatic force microscopy. *J. Electrostat.* **66**, 538–547 (2008).
43. Schaadt, D. M., Yu, E. T., Sankar, S. and Berkowitz, A. E. Charge storage in Co nanoclusters embedded in SiO₂ by scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 472–474 (1999).
44. El Khoury, D., Arinero, R., Laurentie, J. C. and Castellon, J. Nanoscale surface charge detection in epoxy resin materials using electrostatic force spectroscopy. *AIP Adv.* **6**, (2016).
45. Lambert, J., Guthmann, C. and Saint-Jean, M. Relationship between charge distribution and its image by electrostatic force microscopy. *J. Appl. Phys.* **93**, 5369–5376 (2003).
46. Mélin, T., Diesinger, H., Barbet, S., Deresmes, D., Baron, T., and Stievenard, D. Electric Force Microscopy Of Individually Charged Silicon Nanoparticles. *MRS Proc.* **832**, F8.1 (2004).
47. Mélin, T., Deresmes, D. and Stiévenard, D. Charge injection in individual silicon nanoparticles deposited on a conductive substrate. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5054–5056 (2002).
48. Bostanci, U., Abak, M. K., Aktaş, O. and Dâna, A. Nanoscale charging hysteresis measurement by multifrequency electrostatic force spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 093108 (2008).

49. Dianoux, R. Injection et détection de charges dans des nanostructures semiconductrices par Microscopie à Force Atomique. (Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, 2004).
50. Zhou, Y. S., Wang, S., Yang, Y., Zhu, G., Niu, S., Lin, Z. H., Liu, Y., and Wang, Z. L. Manipulating nanoscale contact electrification by an applied electric field. *Nano Lett.* **14**, 1567–1572 (2014).
51. Palleau, E., Ressler, L., Borowik and Mélin, T. Numerical simulations for a quantitative analysis of AFM electrostatic nanopatterning on PMMA by Kelvin force microscopy. *Nanotechnology* **21**, (2010).
52. Borowik, Ł., Kusiaku, K., Thron, D. and Mlin, T. Calculating Kelvin force microscopy signals from static force fields. *Appl. Phys. Lett.* **96**, (2010).
53. Boullaras, A., Baudoin, F., Teyssedre, G., Villeneuve-Faure, C. and Clain, S. 3D modeling of electrostatic interaction between atomic force microscopy probe and dielectric surface: Impact of tip shape and cantilever contribution. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23**, 705–712 (2016).
54. Alhossen, I., Villeneuve-Faure, C., Baudoin, F., Bugarin, F. and Segonds, S. Sensitivity analysis of the electrostatic force distance curve using Sobol's method and design of experiments. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50**, (2017).
55. Porti, M., Avidano, M., Nafria, M., Aymerich, X., Carreras, J., and Garrido, B. A nanoscale approach to the electrical properties of MOS memory devices with Si-nanocrystals. *Microelectron. Eng.* **80**, 268–271 (2005).
56. Polspoel, W. and Vandervorst, W. Evaluation of trap creation and charging in thin SiO₂ using both SCM and C-AFM. *Microelectron. Eng.* **84**, 495–500 (2007).
57. Labardi, M., Barsotti, J., Prevosto, D., Capaccioli, S., Roland, C. M., and Casalini, R. Extended model for the interaction of dielectric thin films with an electrostatic force microscope probe. *J. Appl. Phys.* **118**, (2015).
58. Riedel, C., Schwartz, G. A., Arinero, R., Tordjeman, P., Lévêque, G., Alegria, A., and Colmenero, J. Nanoscale dielectric properties of insulating thin films: From single point measurements to quantitative images. *Ultramicroscopy* **110**, 634–638 (2010).
59. Arinero, R., Riedel, C. and Guasch, C. Numerical simulations of electrostatic interactions between an atomic force microscopy tip and a dielectric sample in presence of buried nano-particles. *J. Appl. Phys.* **112**, 114313 (2012).
60. Rowicka, E., Kashyn, D., Reagan, M., Hirano, T., Paramonov, P., Dolog, I., Mallik, R., and Lyuksyutov, S. Influence of Water Condensation on Charge Transport and Electric Breakdown Between an Atomic Force Microscope Tip, Polymeric, and (Semiconductor) CdS Surfaces. *Curr. Nanosci.* **4**, 166–172 (2008).
61. Zaghoul, U., Papaioannou, G. J., Coccetti, F., Pons, P. and Plana, R. Effect of Humidity on Dielectric Charging Process in Electrostatic Capacitive RF MEMS Switches Based on Kelvin Probe Force Microscopy Surface Potential Measurements. *MRS Proc.* 1222-DD02-11 (2009).
62. Lu, W., Wong, L. M., Wang, S. and Zeng, K. Effects of oxygen and moisture on the I-V characteristics of TiO₂ thin films. *J. Mater.* **4**, 228–237 (2018).

63. Zaghoul, U., Papaioannou, G. J., Bhushan, B., Coccetti, F., Pons, P., and Plana, R. On the influence of environment gases, relative humidity and gas purification on dielectric charging/discharging processes in electrostatically driven MEMS/NEMS devices. *Nanotechnology* **22**, 035705 (2011).
64. García, R., Calleja, M. and Pérez-Murano, F. Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2295–2297 (1998).
65. Kamaludin, M. S., Thompson, R. J., Hudziak, S., Mitrofanov, O. and Curson, N. J. Local anodic oxidation lithography on organic semiconductor crystals: Oxide depth revealed by conductance tomography. *Org. Electron.* **63**, 231–236 (2018).
66. Polspoel, W., Favia, P., Mody, J., Bender, H. and Vandervorst, W. Physical degradation of gate dielectrics induced by local electrical stress using conductive atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.* **106**, 024101 (2009).
67. Ganesan, K., Ilango, S., Mariyappan, S., Baroughi, M. F., Kamruddin, M., and Tyagi, A. K. Conductive atomic force microscopy studies on dielectric breakdown behavior of ultrathin Al₂O₃ films. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 092902 (2011).
68. Du, Y., Kumar, A., Pan, H., Zeng, K., Wang, S., Yang, P., and Wee, A. T. S. The resistive switching in TiO₂ films studied by conductive atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy. *AIP Adv.* **3**, 082107 (2013).
69. Qin, G., Gu, J., Liu, K., Xiao, Z., Yam, C. M., and Cai, C. Conductive AFM Patterning on Oligo(ethylene glycol)-Terminated Alkyl Monolayers on Silicon Substrates: Proposed Mechanism and Fabrication of Avidin Patterns. *Langmuir* **27**, 6987–6994 (2011).
70. Villeneuve-Faure, C., Makasheva, K., Boudou, L. and Teyssedre, G. Space Charge at Nanoscale: Probing Injection and Dynamic Phenomena Under Dark/Light Configurations by Using KPFM and C-AFM. *Electrical Atomic Force Microscopy for Nanoelectronics* (Springer) 267–301 (2019).
71. Silva-Pinto, E. and Neves, B. R. A. Charge Injection on Insulators via Scanning Probe Microscopy Techniques: Towards Data Storage Devices. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 4204–4212 (2010).
72. Xu, J., Xu, J., Zhang, P., Li, W. and Chen, K. Nanoscale quantification of charge injection and transportation process in Si-nanocrystal based sandwiched structure. *Nanoscale* **5**, 9971 (2013).
73. Zaghoul, U., Papaioannou, G. J., Bhushan, B., Coccetti, F., Pons, P., and Plana, R. New insights into reliability of electrostatic capacitive RF MEMS switches. *Int. J. Microw. Wirel. Technol.* **3**, 571–586 (2011).
74. Kusaka, T., Ojima, K., Matsumoto, T. and Kawai, T. Tunnelling charge injection into a pentacene layer using dynamic-mode scanning force microscopy. *Nanotechnology* **18**, 095503 (2007).
75. Ressler, L. and Le Nader, V. Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly. *Nanotechnology* **19**, 135301 (2008).
76. Morita, S., Sugawara, Y. and Fukano, Y. Atomic force microscope combined with scanning tunneling microscope [AFM/STM]. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 2983–2988 (1993).

77. Schönenberger, C. and Alvarado, S. F. Observation of single charge carriers by force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3162–3164 (1990).
78. Makasheva, K., Villeneuve-Faure, C., Laurent, C., Despax, B., Boudou, L., and Teysedre, G. Dielectric charging by AFM in tip-to-sample space mode: overview and challenges in revealing the appropriate mechanisms. *Nanotechnology* **26**, 295704 (2015).
79. Villeneuve-Faure, C., Makasheva, K., Boudou, L. and Teysedre, G. Charge injection in thin dielectric layers by atomic force microscopy: Influence of geometry and material work function of the AFM tip on the injection process. *Nanotechnology* **27**, (2016).
80. Reid, O. G., Munechika, K. and Ginger, D. S. Space Charge Limited Current Measurements on Conjugated Polymer Films using Conductive Atomic Force Microscopy. *Nano Lett.* **8**, 1602–1609 (2008).
81. Mortreuil, F., Boudou, L., Makasheva, K., Teysedre, G. and Villeneuve-Faure, C. Influence of dielectric layer thickness on charge injection, accumulation and transport phenomena in thin silicon oxynitride layers: a nanoscale study. *Nanotechnology* **32**, 065706 (2021).
82. Lambert, J., de Loubens, G., Guthmann, C., Saint-Jean, M. and Mélin, T. Dispersive charge transport along the surface of an insulating layer observed by electrostatic force microscopy. *Phys. Rev. B* **71**, 155418 (2005).
83. Dumas, C., Ressler, L., Grisolia, J., Arbouet, A., Paillard, V., BenAssayag, G., Schamm, S., and Normand, P. KFM detection of charges injected by AFM into a thin SiO₂ layer containing Si nanocrystals. *Microelectron. Eng.* **85**, 2358–2361 (2008).
84. Molina, J., Ortega, R., Calleja, W., Rosales, P., Zuniga, C., and Torres, A. HfO₂ nanoparticles embedded within a SOG-based oxide matrix as charge trapping layer for SOHOS-type memory applications. *J. Non. Cryst. Solids* **358**, 2482–2488 (2012).
85. Dianoux, R., Smilde, H. J. H., Marchi, F., Buffet, N., Mur, P., Comin, F., and Chevrier, J. (2005). Kinetic roughening of charge spreading in a two-dimensional silicon nanocrystal network detected by electrostatic force microscopy. *Physical Review B*, 71(12), 125303.
86. Yamada, K., Yoshii, S., Kumagai, S., Miura, A., Uraoka, Y., Fuyuki, T., and Yamashita, I. Effects of Dot Density and Dot Size on Charge Injection Characteristics in Nanodot Array Produced by Protein Supramolecules. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 7549–7553 (2007).
87. Chang, J., Han, B., Lv, X., Wang, J., Sun, Z., Song, W., and Wang, X. Study on Surface Charge Characteristics of Polyethylene/SiO₂ Nano-composites Observed by Kelvin Probe Force Microscope. *ICEMPE 2019 - 2nd Int. Conf. Electr. Mater. Power Equipment, Proc.* 264–267 (2019).
88. Lwin, Z. Z., Pey, K. L., Liu, C., Liu, Q., Zhang, Q., Chen, Y. N., Singh, P. K., and Mahapatra, S. Localized charge trapping and lateral charge diffusion in metal nanocrystal-embedded High- κ /SiO₂ gate stack. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 2009–2012 (2011).
89. Kadoya, T., Otsuka, M., Ogino, A., Sato, S., Yokomatsu, T., Maenaka, K., Yamada, J., and Tajima, H. Estimation of Charge-Injection Barriers at the Metal/Pentacene Interface through Accumulated Charge Measurement. *J. Phys. Chem. C* **121**, 2882–2888 (2017).
90. Bozhkov, V. G. and Shmargunov, A. V. Investigation of special features of parameters of Schottky barrier contacts caused by a nonlinear bias dependence of the barrier height.

- J. Appl. Phys.* **111**, 053707 (2012).
91. Meftali, N., Bouazabia, S., Fofana, I. and El Maouhab, A. Effect of injection barrier height on charge transport under bipolar injection. *Int. J. Numer. Model. Electron. Networks, Devices Fields* **32**, e2478 (2019).
 92. Bardeen, J. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Phys. Rev.* **71**, 717–727 (1947).
 93. Heine, V. Theory of Surface States. *Phys. Rev.* **138**, A1689–A1696 (1965).
 94. Tersoff, J. Schottky Barrier Heights and the Continuum of Gap States. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 465–468 (1984).
 95. Martin, B. and Kliem, H. Space charges in solid electrolytes detected by the scanning Kelvin probe. *J. Non. Cryst. Solids* **356**, 701–704 (2010).
 96. Villeneuve-Faure, C., Teyssedre, G., Le Roy, S., Boudou, L. and Makasheva, K. Interface properties in dielectrics: A cross-section analysis by atomic force microscopy. in *2018 12th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)* 1135–1138 (IEEE, 2018).
 97. Gullo, F., Villeneuve-Faure, C., Le Roy, S., Laurent, C., Teyssedre, G., Christen, T., Tornkvist, C., and Hillborg, H. Nano-scale characterization of insulator-semicon contacts. in *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)* vol. 2 792–795 (IEEE, 2016).
 98. Faliya, K., Kliem, H. and Dias, C. J. Space charge measurements with Kelvin probe force microscopy. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **24**, 1913–1922 (2017).
 99. Le Roy, S., Villeneuve-Faure, C., Chang, J. H. and Huzayyin, A. Coupling atomic scale modeling, fluid modeling and KPFM measurements to characterize an interface at nanoscale. in *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)* vol. 2 897–900 (IEEE, 2016).
 100. Villeneuve-Faure, C., Boudou, L., Makasheva, K. and Teyssedre, G. Methodology for extraction of space charge density profiles at nanoscale from Kelvin probe force microscopy measurements. *Nanotechnology* **28**, 505701 (2017).
 101. Cohen, G., Halpern, E., Nanayakkara, S. U., Luther, J. M., Held, C., Bennewitz, R., Boag, A., and Rosenwaks, Y. Reconstruction of surface potential from Kelvin probe force microscopy images. *Nanotechnology* **24**, 295702 (2013).
 102. Mortreuil, F., Villeneuve-Faure, C., Boudou, L., Makasheva, K. and Teyssedre, G. Charges injection investigation at metal/dielectric interfaces by Kelvin Probe Force Microscopy. in *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)* vol. 1 493–496 (IEEE, 2016).

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les phénomènes d'injection, de transport et de rétention de charge dans des couches minces diélectriques sont complexes et encore mal connus. Pour améliorer la compréhension de ces phénomènes, nous avons choisi de nous intéresser à deux types de structures :

- Les couches minces nanocomposites composées d'un mono-plan de nanoparticules d'argent dans une matrice de silice. L'intérêt de ce type de structure réside dans le fait que les nanoparticules jouent le rôle de pièges artificiels pour les charges¹. Dans ce contexte, nous étudierons l'influence de la position du plan de nanoparticules par rapport à la surface et de la température sur la dynamique d'injection et de rétention des charges au cours du temps.
- Les interfaces métal/diélectrique. Nous nous intéresserons aux phénomènes d'injection et de transport de charge aux interfaces. Pour cela, nous étudierons l'influence de la nature du métal (Al, Au et Cu) de l'électrode sur la quantité de charge injectée dans le diélectrique (SiN_x) et de sa décroissance au cours du temps.

Cette étude sera réalisée grâce au suivi par KPFM des modifications du potentiel de surface induites par les charges injectées.

Ce chapitre sera divisé en trois parties. La première nous permettra de décrire le principe des mesures AFM et KPFM. Dans la seconde partie, nous présenterons brièvement le procédé de fabrication des nanocomposites SiO_2/Ag et nous détaillerons le protocole expérimental utilisé pour l'injection locale de charge par la pointe AFM et la mesure de potentiel de surface par KPFM. Dans la dernière partie, nous présenterons brièvement le procédé de fabrication des structures métal/diélectrique/métal utilisées pour l'étude des phénomènes d'injection de charge aux interfaces. Nous montrerons l'effet du procédé de fabrication sur la fonctionnalité des structures et nous détaillerons le protocole expérimental utilisé pour l'injection des charges au niveau des électrodes et la mesure du profil de potentiel de surface par KPFM.

I. Microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) : principe de fonctionnement

Le mode KPFM est un mode électrique dérivé de l'AFM qui permet de mesurer conjointement la topographie et le potentiel de surface d'un matériau à l'échelle nanométrique². Avant de détailler son fonctionnement, nous allons décrire succinctement le principe de fonctionnement de l'AFM.

1) Principe de l'AFM

L'AFM a été inventée durant la seconde moitié des années 80, par Binnig *et al.*, sur la base du Microscope à effet tunnel (STM)³. La première version commerciale apparaît en 1989, et deux ans plus tard sont publiés les premiers travaux relatifs à la mesure de potentiel de surface par KPFM². Afin d'introduire correctement la méthode KPFM, nous proposons d'abord un rapide aperçu du principe de fonctionnement de l'AFM qui permettra au lecteur de mieux appréhender par la suite ses modes dérivés.

Un AFM est composé principalement de trois parties (Figure II.1) :

- Une sonde composée d'un bras de levier ayant à son extrémité une pointe. La pointe, qui sera en interaction avec la surface, est composée d'une pyramide à 3 faces dont l'extrémité est assimilée à une sphère dont le rayon de courbure R_c a une dimension allant de 3-4nm (pointe Si) à plus de 120nm (pointe Si avec un revêtement diamant).
- Un capteur de déflexion pour le bras de levier. Il se compose d'une diode laser, émettant un signal qui se réfléchit sur la face supérieure du bras de levier et qui est capté par une photodiode à 4 cadrans. Cette dernière délivre un signal électrique proportionnel à la déflexion du bras de levier.
- Un système de déplacement X-Y-Z de l'échantillon composé d'un tube piézoélectrique qui assure le scan dans les 3 directions de l'espace. Ce système peut être fixé soit sur le support de la sonde soit sur le support de l'échantillon (comme sur la figure II.1).

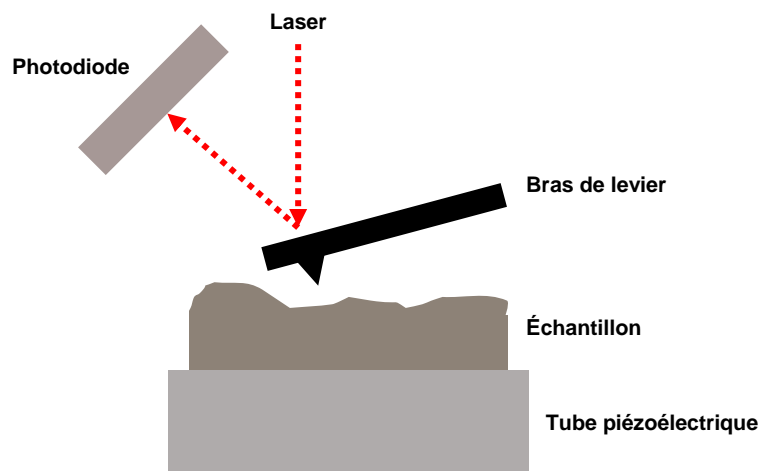


Figure II.1. Principaux éléments constituant un AFM.

Elles sont complétées par un microscope optique pour visualiser la surface de l'échantillon et positionner la sonde AFM dans la zone d'intérêt ; et un ordinateur et un contrôleur électronique pour assurer le pilotage de la mesure et le traitement du signal en sortie de la photodiode.

2) Topographie de surface

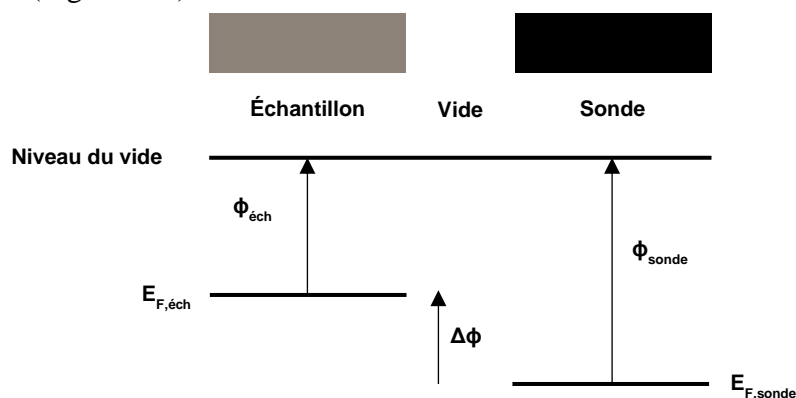
La mesure de la topographie de la surface peut être réalisée principalement grâce à trois modes différents : le mode contact, le mode contact intermittent, et le mode non-contact. A ces trois modes s'ajoute le mode Peak-Force tapping qui a été développé plus récemment en 2009.

Le premier mode développé est le mode contact, qui consiste en la mise en contact de la sonde AFM avec la surface de l'échantillon. Les forces induites étant très importantes, ce mode peut être destructif pour des échantillons fragiles (polymères, échantillons biologiques...). Il entraîne également une usure rapide de la pointe AFM ce qui est préjudiciable pour la résolution spatiale de la mesure.

Pour limiter ces effets, le mode contact intermittent (ou *tapping* chez Bruker) a été inventé. Ce mode consiste en une oscillation mécanique de la sonde AFM, assurée par une couche piézoélectrique située sur le support de la pointe. Ce mode permet de réduire considérablement les forces d'interaction entre la sonde et l'échantillon et ainsi d'étudier des échantillons fragiles.

3) Principe de la mesure KPFM

Le mode KPFM permet de mesurer la différence de potentiel de surface entre la sonde AFM et la surface de l'échantillon. Pour un métal le potentiel de surface correspond au travail de sortie. Pour un semi-conducteur ou un matériau diélectrique, le potentiel de surface correspond au niveau de Fermi qui dépend soit du dopage soit de la quantité de charges piégées. On définit alors le potentiel de contact $\Delta\phi$ comme la différence de potentiel de surface entre l'échantillon et la sonde AFM (Figure II.2).



$$\Delta\phi = \phi_{sonde} - \phi_{éch} \quad (\text{Équation II.1})$$

Figure II.2. Niveaux d'énergie pour la pointe et l'échantillon.

Le principe de la mesure KPFM repose sur l'application d'une tension V_{App} sur la sonde AFM, présentant une composante continue V_{DC} et alternative V_{AC} à la fréquence ω , telle que :

$$V_{App} = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (\text{Équation II.2})$$

Ainsi, lorsque la sonde AFM est à proximité de la surface, le potentiel de contact $\Delta\phi$ se rajoute à V_{App} pour obtenir la tension suivante :

$$V_{Tot} = (V_{DC} \pm \Delta\phi) + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (\text{Équation II.3})$$

La tension V_{Tot} induit sur la sonde AFM une force électrostatique présentant 3 composantes :

- continue $F_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[(V_{DC} - \Delta\phi)^2 + \frac{V_{AC}^2}{2} V_{AC} \right] \quad (\text{Équation II.4})$

- à la pulsation ω $F(\omega) = -\frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - \Delta\phi) \times V_{AC} \sin(\omega t) \quad (\text{Équation II.5})$

- à la pulsation 2ω $F(2\omega) = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{AC}^2 \cos(2\omega t + 2\varphi) \quad (\text{Équation II.6})$

Où C est la capacité entre la sonde AFM et la surface de l'échantillon, ω la pulsation, φ la phase, t le temps et z la distance entre la sonde et la surface de l'échantillon.

Le mode KPFM existe dans différentes configurations. Dans la suite nous détaillerons les deux configurations que nous avons utilisées dans cette thèse : la modulation d'amplitude (AM-KPFM) et la modulation de fréquence (FM-KPFM).

a) KPFM en modulation d'amplitude (AM-KPFM) en mode lift

Historiquement, c'est la première méthode de détection qui a été développée pour le KPFM⁴. Pour la mesure en AM-KPFM, une tension continue V_{DC} est ajustée de façon à annuler la force électrostatique $F(\omega)$ à la pulsation ω (Équation II.5). La tension V_{DC} ainsi obtenue correspond alors au potentiel de contact $\Delta\phi$:

$$V_{DC} = \Delta\phi \quad (\text{Équation II.7})$$

La mesure de potentiel de surface en AM-KPFM se déroule en mode « lift » et comporte deux étapes :

- Étape 1 : La topographie de la surface est mesurée en mode tapping (Figure II.3.a)
- Étape 2 : La sonde AFM est éloignée de la surface d'une hauteur h appelée hauteur de lift (Figure II.3.b). L'oscillation mécanique est supprimée et la tension V_{App} (Équation II.2) est appliquée sur la sonde (la pulsation ω correspond à la pulsation de résonance de la sonde AFM). La tension V_{DC} est ajustée pour annuler la force électrostatique ω (i.e. supprimer l'oscillation de la sonde) et le potentiel de contact est ainsi déterminé.

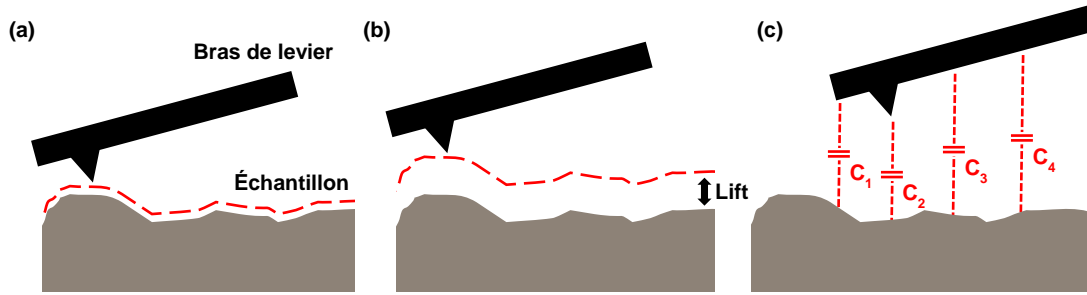


Figure II.3. Principe d'une mesure AM-KPFM en mode lift. (a) Premier passage (topographie). (b) Deuxième passage avec un lift (potentiel de surface). (c) Illustration du phénomène de capacités parasites dans une mesure AM-KPFM.

Le mode AM-KPFM est très utilisé pour la mesure de potentiel de surface car il est facile à mettre en œuvre, présente peu de sensibilité à la topographie (faible interaction entre la mesure de potentiel et de topographie - crosstalk^{5,6}). En revanche, sa résolution spatiale et sa sensibilité sont dégradées par l'influence des capacités parasites⁷ (Figure II.3.c). En effet, lorsque la sonde AFM est à proximité de la surface de l'échantillon, la capacité entre l'apex de la pointe et la surface est prédominante. Toutefois, les capacités induites entre l'échantillon et le cône, et entre l'échantillon et le bras de levier sont faibles mais non négligeables. Ces capacités vont avoir une contribution dans l'équation II.5 ce qui tendra à moyenniser le signal obtenu⁸.

b) KPFM en modulation en fréquence (FM-KPFM) en mode single pass

Le mode FM-KPFM est basé sur la mesure du gradient de force électrostatique à la pulsation ω

$$\frac{\partial F(\omega)}{\partial z} = -\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (V_{DC} - \Delta\phi) \times V_{AC} \sin(\omega t) \quad (\text{Équation II.8})$$

Le principe de la mesure repose alors sur l'annulation du gradient de force grâce à l'application de la tension V_{DC} . La valeur de la tension continue ainsi obtenue correspond, comme pour le mode AM-KPFM, à la différence de potentiel de contact $\Delta\phi$ (Equation II.7).

La mesure de potentiel en FM-KPFM en mode « single pass »⁹ permet la mesure simultanée de la topographie et du potentiel de surface en un seul passage (i.e. il n'y a plus de distance de lift). Pour cela, deux fréquences distinctes sont utilisées : une pour l'oscillation mécanique de la pointe ω_m qui correspond à la pulsation de résonance de la sonde AFM, et une ω_e pour la tension AC appliquée telle que $\omega_e \ll \omega_m$. C'est l'utilisation de ces deux fréquences qui permettra de séparer le signal de topographie du signal de potentiel grâce à deux détections synchrones.

Le mode FM-KPFM est moins sensible aux capacités parasites (meilleure sensibilité et meilleure résolution spatiale), mais la contrepartie est un rapport signal sur bruit dégradé¹⁰.

II. Nanocomposite Ag/SiO₂ : élaboration des structures et conditions expérimentales

D'après la littérature, les couches minces nanocomposites composées d'une matrice de SiO₂ et de nanoparticules d'argent sont attrayantes pour un certain nombre d'applications :

- Les nanoparticules d'Ag constituent des pièges artificiels qui permettent modifier la quantité de charge injectée¹¹ et de réduire/contrôler les phénomènes de transport de charge dans le volume¹².
- Les nanoparticules d'Ag permettent le contrôle de l'émission secondaire (émission d'électrons induite par un rayonnement ou un flux de particules) pour des applications spatiales¹³.
- Les nanoparticules d'Ag ont des propriétés biocides qui confèrent à la couche nanocomposite la possibilité de modifier l'interaction des protéines avec la surface en empêchant ou en limitant le développement d'un biofilm¹⁴.

Pour ces travaux, nous nous limiterons à l'étude de l'influence de la présence des nanoparticules d'argent sur les phénomènes d'injection et de rétention de charge car les mécanismes physiques sous-jacents restent mal connus. Cela passera par l'étude de différents paramètres tels que la position du plan par rapport à la surface ou la température.

Par la suite nous présenterons brièvement le procédé de fabrication des couches nanocomposites puis nous expliquerons le procédé d'injection de charge à l'échelle locale ainsi que la méthodologie de mesure du potentiel de surface résultant.

1) Présentation des couches minces de SiO₂ contenant des inclusions Ag

Ces structures ont été développées et élaborées par Kremena Makasheva (équipe SciPRA du LAPLACE) sur la base d'un procédé plasma¹¹. De façon simplifiée, le procédé de fabrication se décompose en trois étapes principales :

- Tout d'abord une couche de SiO₂ est élaborée par oxydation thermique du substrat en silicium.
- Une fois la couche de SiO₂ élaborée, le flux de précurseur est coupé et les nanoparticules d'argent sont déposées par pulvérisation cathodique. Leur taille et leur forme sont contrôlées par la puissance injectée dans le plasma.
- La dernière étape consiste en le dépôt de la couche de couverture en SiO₂. Pour cela, la cible d'argent est masquée, et les précurseurs sont injectés à nouveau comme dans la première étape. Le plan de nanoparticules est ainsi recouvert par une couche de silice dont l'épaisseur est proportionnelle à la durée de dépôt.

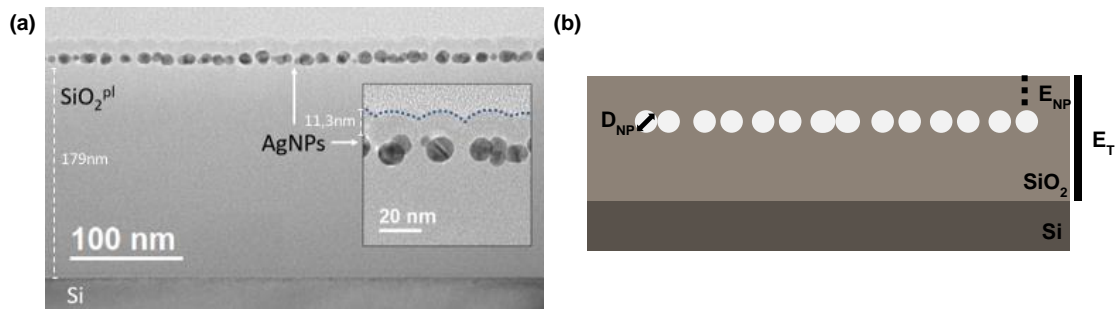


Figure II.4. (a) Image TEM (Rigoudy et al.¹⁵) et (b) schéma de la vue en coupe de la structure.

La figure II.4.a présente une image TEM en coupe d'une structure obtenue. On distingue parfaitement la couche de base en SiO₂, le plan de nanoparticules d'argent (notées AgNPs par la suite) et la couche de couverture en SiO₂. Ces observations permettent en particulier de déterminer les dimensions des AgNPs. L'épaisseur des deux couches de SiO₂ est déterminée par ellipsométrie spectroscopique.

La figure II.4.b présente de façon schématique la structure de nos échantillons. On distinguera l'épaisseur totale de la couche E_T, le diamètre des nanoparticules d'argent D_{NP} et l'épaisseur de la couche de couverture E_{NP}. Les valeurs de ces paramètres pour les différents échantillons ont été listées dans le tableau II.1.

Pour étudier l'influence de la présence des AgNPs, trois structures ont été réalisées (Tableau II.1) :

- Un échantillon de référence présentant uniquement une couche de SiO₂ seule avec une épaisseur moyenne de 150.6 ± 1.8 nm (échantillon 1).
- Deux échantillons présentant un plan de nanoparticules situé respectivement à 7 nm (échantillon 2) et à 21 nm (échantillon 3) de la surface. La forme des AgNPs est ellipsoïdale avec un axe majeur de 20 nm et un axe mineur de 15-17 nm environ. Par la suite nous avons approximé la forme des AgNPs par des sphères de diamètre D_{NP} (Figure II.4.b). Ces structures nous permettront d'étudier l'influence de la profondeur d'enfouissement des AgNPs sur les mécanismes d'injection et de rétention des charges.

| | E _{NP} | D _{NP} | E _T |
|---|-----------------|-----------------|----------------|
| | (nm) | (nm) | (nm) |
| 1 | - | - | 150.6±1.8 |
| 2 | 7.0±1.8 | 20.0±7.8 | 203.0±9.6 |
| 3 | 21.0±2.0 | 20.0±7.8 | 193.0±8.4 |

Tableau II.1. Caractéristiques des couches nanocomposites : épaisseur de la couche de couverture en SiO₂ (E_{NP}), diamètre des AgNPs (D_{NP}) et épaisseur totale (E_T) de la structure.

2) Protocole d'injection de charge et de mesure de potentiel de surface par AM-KPFM

Les étapes d'injection locale de charge et de mesure de potentiel de surface par KPFM seront réalisées dans la cellule environnementale d'un AFM Bruker Multimode 8 avec la même sonde AFM.

a) *Protocole d'injection de charge*

Le protocole d'injection se décompose en quatre étapes.

- Étape 1 : Conditionnement de l'échantillon. L'échantillon est chauffé à 130°C pendant 5 minutes sur une plaque chauffante pour éliminer le film d'eau présent en surface. Cette étape sert à éviter la formation d'un ménisque d'eau entre la surface de l'échantillon et la pointe AFM, ainsi que les phénomènes d'oxydation lors de l'étape d'injection de charge. Cette opération n'a pas d'incidence sur la structure de la matrice ni sur le plan de nanoparticules, l'ensemble étant stable thermiquement à cette température.
- Étape 2 : Mise en place de l'échantillon et vérifications. L'échantillon est placé dans la cellule environnementale de l'AFM sous atmosphère contrôlée (N_2). Une mesure de topographie de la surface est réalisée pour vérifier la fonctionnalité et la stabilité de la mesure.
- Étape 3 : Injection de charge. Pour cette étape la sonde AFM est mise en contact avec la surface de la couche diélectrique. Une tension continue V_0 est ensuite appliquée entre la pointe AFM et la face arrière de l'échantillon (Figure II.5.a) connectée à la masse. La force de contact entre la sonde et la surface est maintenue constante durant l'injection.
- Étape 4 : Mesure du potentiel de surface. Après l'injection de charge, le contact est supprimé et la pointe est mise en oscillation. Le potentiel de surface est mesuré par AM-KPFM en mode lift (Figure II.5.b). On notera qu'il faut environ 15s pour changer de configuration et ainsi passer de l'injection de charge à la mesure KPFM.

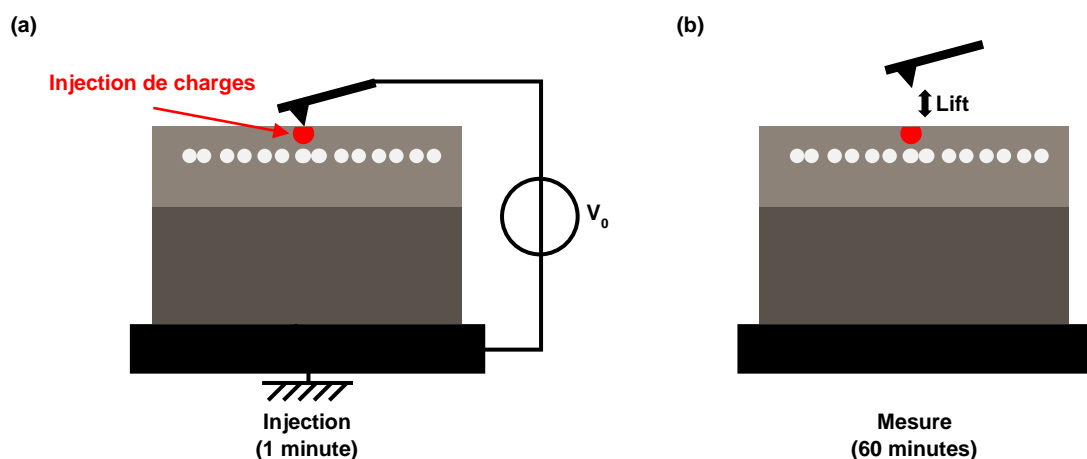


Figure II.5. (a) Illustration du protocole d'injection par la pointe et (b) de mesure de potentiel de surface par KPFM à l'intérieur de la cellule environnementale.

b) Conditions expérimentales

Pour notre étude, l'injection de charge et la mesure de potentiel de surface sont réalisées avec une pointe commerciale Bruker SCM-PIT-V2 en Si dopé recouverte d'un revêtement en PtIr. Ces pointes AFM présentent une constante de raideur k de 3N/m environ et un rayon de courbure R_c de 25nm environ. L'injection de charge est réalisée avec une force de contact de 30nN et une tension DC comprise entre -40V et +40V (pas de 10V) appliquée à la sonde pendant 1min.

La mesure est effectuée en mode AM-KPFM avec un lift de 50nm. Après chaque injection, un déplacement est effectué de façon à charger une nouvelle zone.

Pour étudier l'influence de la température sur l'injection et la rétention de charge ce protocole a été répété pour différentes températures allant de 25°C à 140°C par paliers de 30°C. Lors de cette étude, l'échantillon, toujours placé sous N₂ dans l'enceinte environnementale, est chauffé par le porte-échantillon. Une fois la température stabilisée dans l'enceinte, un délai de 5 minutes est observé avant de commencer l'injection de charge de façon à assurer l'équilibre thermique. Ensuite l'injection de charge et la mesure KPFM sont effectuées comme décrit précédemment.

c) Traitement des données KPFM

La figures II.6.a et II.6.b présentent respectivement la topographie de la surface et la cartographie du potentiel de surface après une injection de charge de 2 minutes à +10V. Sur la figure II.6.c est représenté le profil de potentiel extrait selon la ligne en pointillés bleus de la figure II.6.b et que nous exploiterons par la suite pour étudier les phénomènes d'injection et de décroissance de charge.

Le profil de potentiel de la figure II.6.c peut être ajusté par une fonction gaussienne tel que :

$$V(x) = V_0 + \frac{A_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{Équation II.9})$$

Avec V_0 la ligne de base du potentiel (i.e. le potentiel de surface de l'échantillon avant injection de charge), A_0 l'aire sous le pic, x la localisation latérale, x_c la position du maximum de la fonction et σ l'écart type.

De cet ajustement, trois paramètres sont extraits (Figure II.6.c) :

- Le maximum de potentiel de surface V_{max} .
- La largeur à mi-hauteur FWHM (*Full Width at Half Maximum*) qui traduit l'étalement latéral des charges (sachant que $FWHM = 2\sqrt{2 \ln(2)} \sigma \approx 2.3$).
- L'aire A_0 sous le pic de potentiel qui représente en première approximation la quantité de charges injectées^{16,17}. Cette approximation est valable pour des couches minces ayant des épaisseurs identiques¹⁸. Dans notre étude, les épaisseurs totales E_T des structures sont différentes (Tableau II.1), mais sont toutefois suffisamment proches pour permettre une comparaison.

L'acquisition d'une cartographie complète de potentiel de surface (figures II.6 a et b) prend 16 minutes pour une surface scannée de 80µm × 80µm (matrice de 512 points par 512 points). Il faut donc entre 6 et 8min pour atteindre la zone où s'est produite l'injection. Par conséquent,

l'acquisition de cartographies complètes est incompatible avec l'étude de l'injection et de la dissipation des charges. De ce fait, nous limitons la mesure à une seule ligne (en pointillés bleus sur la figure II.6.b) de façon à suivre l'évolution du profil de potentiel au cours du temps après injection.

Pour suivre la dynamique des charges post-injection, trois paramètres sont définis en fonction du temps après injection :

- Le maximum de potentiel de surface normalisé V_{mn} . La normalisation se fait par rapport à la valeur initiale du maximum.
- L'élargissement du pic de potentiel ΔW . Cela correspond à la différence entre la FWHM à l'instant t après l'injection et à la FWHM juste après injection.
- L'aire sous le pic normalisée A_n . La normalisation se fait par rapport à la valeur initiale de l'aire.

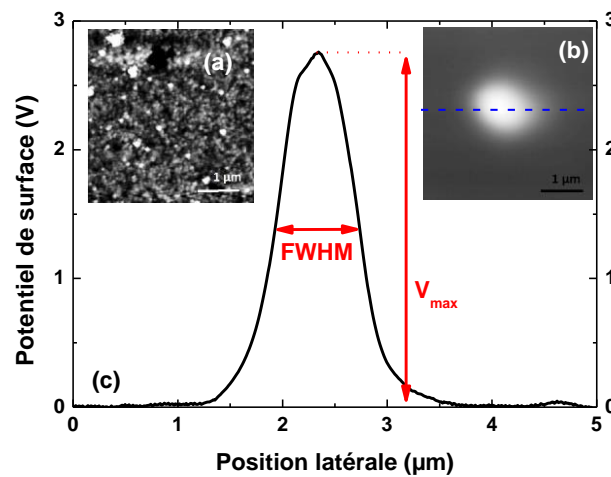


Figure II.6. (a) Topographie et (b) cartographie de potentiel de surface relevé sur une zone de $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ après 2 minutes d'injection à +10V dans une couche de SiO_xN_y et (c) Profil de potentiel de surface extrait selon la ligne en pointillés bleus.

III. Interfaces métal/diélectrique : élaboration des structures et conditions expérimentales

Dans les structures métal/isolant/métal (MIM) les phénomènes d'injection de charge dépendent de la nature du métal utilisé et plus particulièrement de la hauteur de la barrière d'injection. Toutefois, nous avons pu voir dans le chapitre I, que la valeur de la barrière d'injection n'explique pas l'ensemble des phénomènes observés. Notre objectif est donc d'étudier l'influence de la nature du métal sur l'injection et la rétention de charge dans le SiN_x .

1) Fabrication et validation des structures Métal-Isolant-Métal

a) *Procédé de fabrication*

Pour étudier l'injection à l'interface métal/diélectrique nous avons réalisé des structures MIM composées d'électrodes latérales métalliques enfouies sous une fine couche de diélectrique (Figure II.7). De façon à étudier l'influence de la distance inter-électrodes D , différentes distances ont été réalisées ($5\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$ et $40\mu\text{m}$). Nous avons aussi utilisé plusieurs métaux différents pour les électrodes (i.e. Al, Cu et Au).

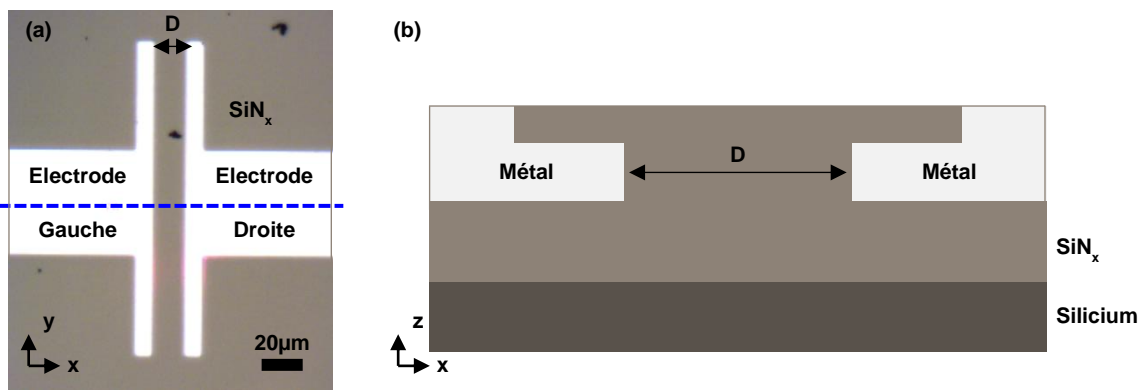


Figure II.7. (a) Vue de dessus par microscopie optique de la structure MIM (zoom au niveau des électrodes) et (b) vue en coupe schématisée de la structure (vue d'ensemble).

L'ensemble du procédé de fabrication des structures à électrodes latérales a été réalisé au sein de la salle blanche du LAAS par Fabien Mesnilgrente et Benjamin Reig. Ce procédé, développé lors de la thèse de Florian Mortreuil¹⁹, se décompose en 4 étapes :

- Étape 1 - Préparation du substrat Si : nettoyage à l'aide d'un mélange Piranha (acide sulfurique H_2SO_4 et peroxyde d'hydrogène H_2O_2) puis d'un traitement plasma O_2 .
- Étape 2 - Dépôt de la couche diélectrique : 300nm de SiN_x sont déposés par PECVD en mode Haute Fréquence.
- Étape 3 - Réalisation des électrodes (méthode lift-off) : un masque de résine (350nm de résine non photosensible LORA et $2.5\mu\text{m}$ de résine photosensible NLOF) est mis en forme par photolithographie. La couche de SiN_x est ensuite gravée chimiquement par HF sur une épaisseur de 70nm . Enfin le métal est déposé par pulvérisation et la résine retirée.
- Étape 4 - Passivation des électrodes : une fine couche de SiN_x (environ 5nm) est déposée par PECVD et gravée chimiquement au-dessus des pads métalliques pour permettre le contact électrique et la polarisation des électrodes.

A l'issue du procédé de fabrication, les échantillons sont découpés à la micro-tronçonneuse, puis collés sur une pastille métallique à l'aide de laque d'argent afin d'assurer un contact mécanique et électrique avant d'être étudiés par AFM. La figure II.7.a montre le type de structures obtenues.

b) Validation du procédé de fabrication

Avant toute étude des mécanismes d'injection et de rétention de charge, la topographie de surface des structures a été étudiée par AFM en mode tapping. L'objectif de cette étape est de vérifier (i) que le procédé de fabrication s'est déroulé correctement et (ii) qu'il existe un contact électrique entre l'électrode métallique et la couche diélectrique.

La figure II.8.a représente le profil de topographie de surface au niveau de la ligne en pointillés bleus de la figure II.7.a. On constate que les électrodes en Al (indiquées en gris sur la figure II.8.a) présentent une différence de hauteur de 50nm par rapport à la couche de SiN_x. De plus, la transition entre les deux matériaux est abrupte et aucun trou n'apparaît sur ce profil. D'après les travaux de F. Mortreuil²¹ (observation au Microscope Electronique à Balayage de l'interface métal/diélectrique) cela est le signe d'un contact mécanique réel entre le métal et le SiN_x et donc de l'existence d'une interface entre les deux matériaux. La figure II.8.b présente un schéma en coupe de la structure obtenue, traduisant une épaisseur de métal déposée insuffisante pour remplir le trou créé par gravure chimique. Toutefois, la structure paraît fonctionnelle.

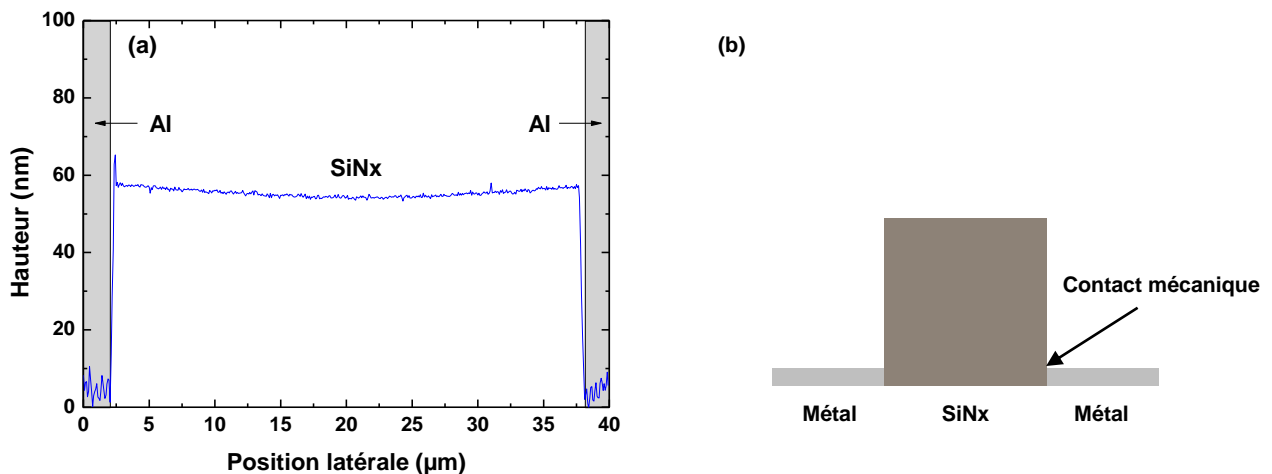


Figure II.8. (a) Profil de topographie obtenu par AFM en mode tapping pour la structure Al/SiN_x/Al et (b) vue en coupe schématisée des interfaces (la couche de passivation n'est pas représentée).

Les profils de topographie obtenus respectivement pour les électrodes en Au (Figure II.9.a) et en Cu (Figure II.9.b) montrent également des différences de hauteur entre le métal et le SiN_x. En effet, une différence de hauteur de 50nm et 25nm entre le SiN_x et les électrodes est obtenue respectivement pour la structure Au et pour la structure Cu. De plus, la forme des deux profils de topographie est différente de celle obtenue pour Al/SiN_x/Al (Figure II.8.a). En effet, des « trous » de 10nm et 25nm de profondeur apparente sont observés respectivement pour l'interface Au/SiN_x et Cu/SiN_x. Comme l'a montré F. Mortreuil ces « trous » sont le signe de la présence d'un gap d'air entre le métal et le diélectrique comme illustré sur la Figure II.9.c.

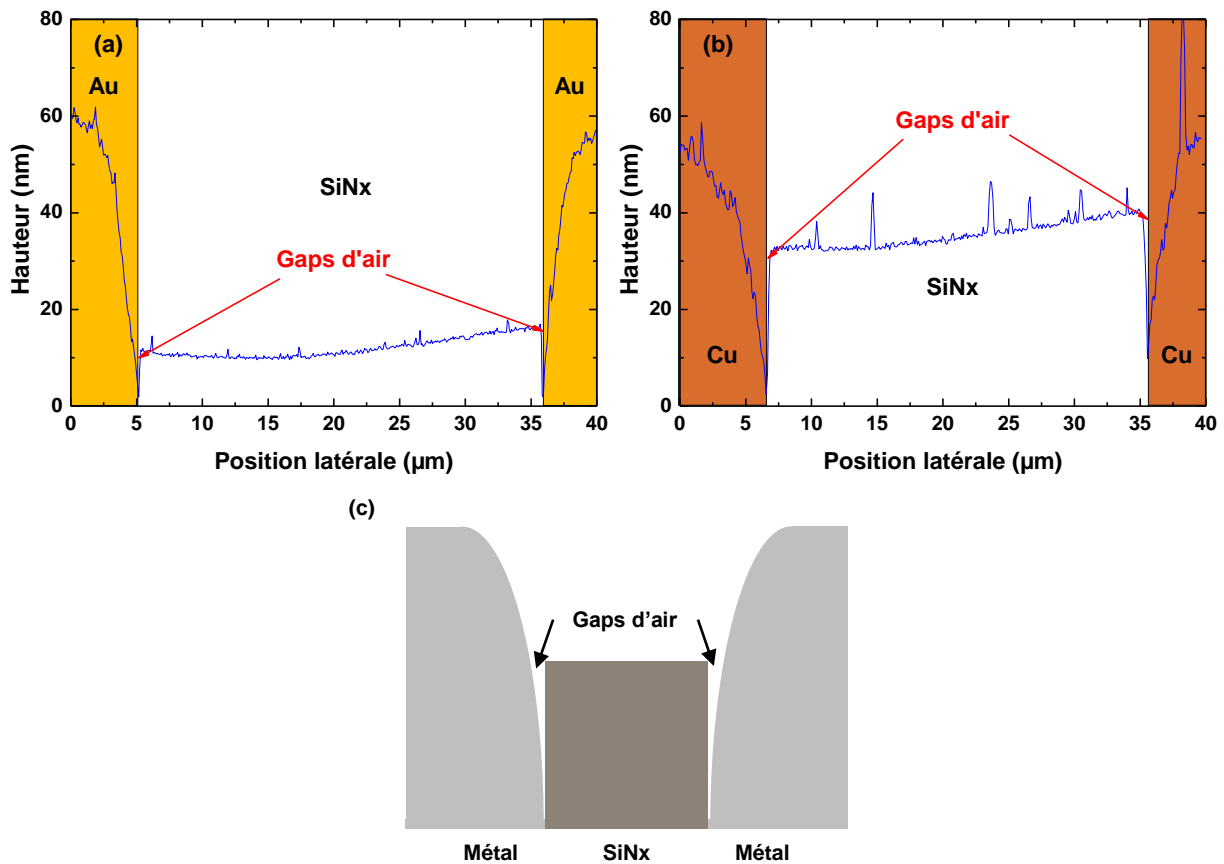


Figure II.9. Profil de topographie obtenu par AFM en mode tapping pour la structure (a) Au/SiN_x/Au et (b) Cu/SiN_x/Cu. ; (c) Vue en coupe schématisée des interfaces (la couche de passivation n'est pas représentée).

Un contact intime entre le métal et le SiN_x est nécessaire pour assurer une injection de charge maîtrisée et reproductible. La structure Al/SiN_x/Al étant la seule à répondre à cette condition, elle est par conséquent la seule à pouvoir être utilisée pour notre étude. Les gaps d'air présents dans la structure Au/SiN_x étant de petite dimension, nous avons tenté d'optimiser le procédé de fabrication pour tenter de le supprimer. Bien que le dépôt de la couche de passivation soit conforme, elle ne suffit pas à les combler car elle est trop fine (~5nm) par rapport à la hauteur des trous.

c) Evolution du procédé de fabrication

De façon à supprimer les gaps d'air, le procédé de fabrication a été modifié au niveau de l'étape 2 : la gravure chimique du SiN_x a été remplacée par une gravure plasma. La figure II.10.a montre le profil de topographie pour les structures Au/SiN_x obtenues avec ce nouveau procédé. On peut observer trois différences par rapport au profil obtenu précédemment (Figure II.9.a) :

- La couche de SiN_x est maintenant située à 5-10nm au-dessus des électrodes en Au,
- La présence « d'oreilles » de métal qui dépassent de 25nm au-dessus de la couche de SiN_x,
- La présence d'une dépression dans la topographie de la surface de l'électrode à proximité de l'interface qui est probablement liée à un effet d'ombrage. Toutefois la

largeur de cette dépression (2-3 μm) ainsi que la présence des oreilles laissent à penser que malgré la différence de hauteur il existe un contact intime entre le métal et le SiN_x (Figure II.10.b).

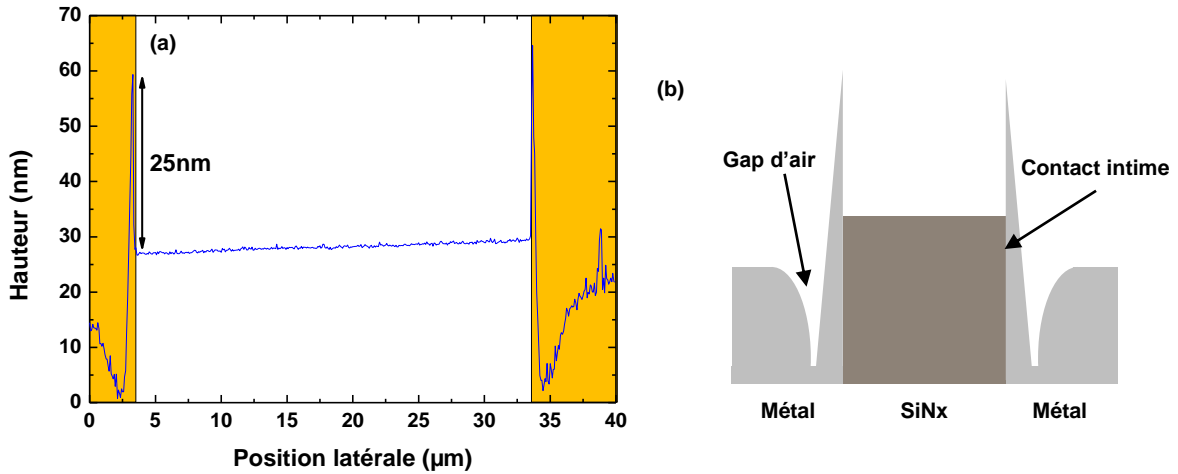


Figure II.10. (a) Profil de topographie obtenu par AFM en mode tapping pour la structure Au/SiN_x/Au avec le procédé de gravure plasma et (b) vue en coupe schématisée des interfaces (la couche de passivation n'est pas représentée).

Dans la suite de ces travaux nous étudierons l'injection et le transport de charge aux interfaces Al/SiN_x et Au/SiN_x. Nous montrerons également les résultats obtenus sur les interfaces Cu/SiN_x pour mettre en évidence le fait que la présence de gaps d'air empêche l'injection des charges.

2) Choix des métaux et potentiel de surface avant passivation

Le choix des trois métaux (Al, Au et Cu) a été réalisé au vu de la position de leur travail de sortie par rapport à la position des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) du SiN_x (Figure II.11.a). En effet, on constate que le travail de sortie de l'Al est proche de la BC ce qui devrait favoriser l'injection d'électrons alors que le travail de sortie de l'Au est proche de la BV ce qui devrait favoriser l'injection de trous.

La mesure de potentiel de surface pour les interfaces métal/SiN_x/métal a été réalisée, avant passivation, en mode FM-KPFM. Les cartographies de topographie (Figure II.12.b) et de potentiel de surface (Figure II.11.c), dans le cas de l'interface Al/SiN_x, montrent que la surface d'Al est située à une hauteur plus basse par rapport au SiN_x et que son potentiel de surface est plus élevé. Les cartographies de topographie (Figure II.11.d) et de potentiel de surface (Figure II.11.e), dans le cas de l'interface Au/SiN_x, montrent que la surface d'Au est située à une hauteur équivalente à celle du SiN_x et que son potentiel de surface est plus faible. De plus, la mesure du potentiel de surface au niveau des « oreilles » confirme qu'elles sont composées d'Au.

La figure II.12.f compare les profils de potentiels obtenus. On observe ainsi une différence de potentiel de 0.7V entre le SiN_x et l'Al et une différence de potentiel de -0.3V entre le SiN_x et

l'Au. Cela implique une différence de potentiel de surface de 1V entre l'Al et l'Au ce qui est parfaitement conforme aux prédictions du diagramme d'énergie de la figure II.11.a.

Dans la suite des travaux, nous utilisons une couche de passivation en SiN_x au-dessus des électrodes de façon à obtenir un profil de potentiel initial plat (correspondant au potentiel de surface du SiN_x).

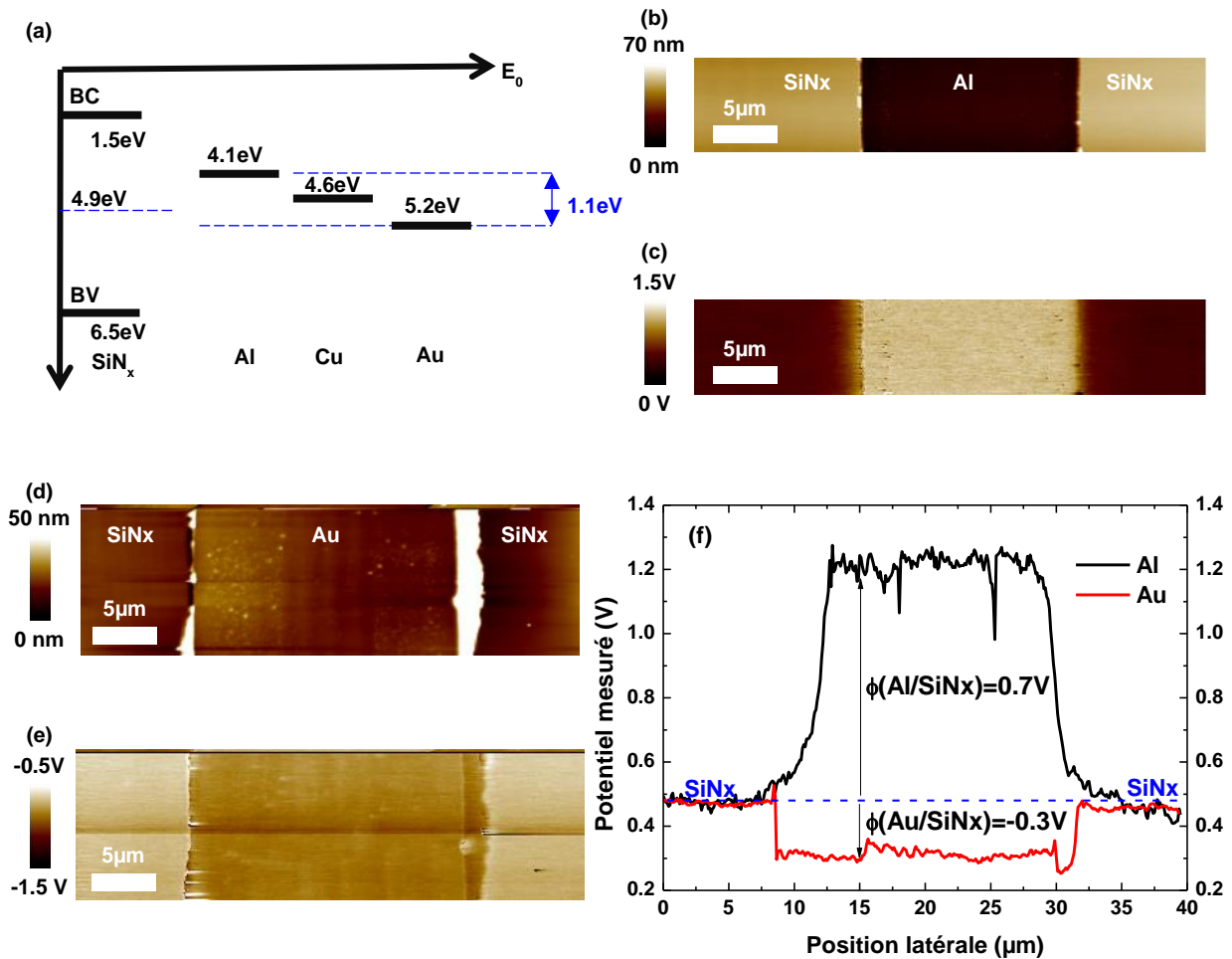


Figure II.11. (a) Diagramme d'énergie avec les matériaux utilisés, cartographies de (b) topographie et (c) de potentiel obtenues pour la structure Al sans injection préalable, cartographies de (d) topographie et de (e) potentiel obtenues pour la structure Au sans injection préalable. (f) Profils de potentiels obtenus pour les structures Al et Au sans injection préalable.

3) Protocole d'injection de charges et de mesure par FM-KPFM

Nous allons détailler ici le protocole mis en place pour réaliser l'injection des charges grâce aux électrodes latérales et la mesure de la modification du potentiel de surface induite par les charges. Ce protocole comporte trois étapes qui seront détaillées par la suite.

a) Mise en place de l'échantillon

La préparation de l'échantillon pour la mesure d'injection est délicate et conditionne la reproductibilité des mesures. Cette préparation comporte trois étapes :

- Étape 1 - Mise en place de l'échantillon : L'échantillon est fixé sur le porte-échantillon de l'AFM. Il convient de le positionner précisément de façon à ce que les électrodes soient placées parallèlement au bras de levier de la sonde AFM pour minimiser les capacités parasites (cet aspect sera détaillé dans la première partie du chapitre IV). De plus, des tests préliminaires non publiés ont montré que, du fait de la présence de la couche de passivation, l'étape de conditionnement (i.e. chauffage de l'échantillon et mise sous atmosphère contrôlée) n'était pas indispensable. En effet, les charges étant localisées en profondeur (i.e. à l'interface métal/diélectrique), elles ne peuvent pas interagir avec la couche d'eau en surface.
- Étape 2 - Contact électrique entre le générateur externe et les électrodes : Chaque électrode est reliée à un fil grâce à de la laque d'argent (contact mécanique et électrique). C'est la partie la plus délicate car l'AFM n'offre que peu d'espace pour positionner ces contacts (Annexe I). Les fils sont fixés sur la colonne du multimode à l'aide d'aimants pour limiter les effets des vibrations et de traction mécanique. Un fil (en noir sur la figure II.12.a) sera relié à la masse et un autre fil (en rouge sur la figure II.12.a) sera relié au potentiel appliqué V_0 .
- Étape 3 - Vérification de la validité des contacts électriques : La première étape consiste en la mesure de la topographie pour vérifier qu'elle est conforme à celle attendue (i.e. similaire à celles des figures II.9 et II.11). La seconde étape consiste à appliquer un potentiel $V_0=4V$ et à mesurer le potentiel de surface résultant par FM-KPFM. Cette faible différence de potentiel permet de vérifier la qualité du contact électrique sans injecter de charge. La figure II.12.b montre le profil de potentiel de surface obtenu. Nous observons un potentiel de surface de 0.87V à gauche (là où la masse est appliquée) et un potentiel de surface de 4.8V à droite (là où V_0 est appliqué). Nous avons donc bien ainsi une différence de potentiel de 4V entre les deux.

Après ces étapes de préparation et de vérification, l'échantillon est prêt pour l'étape suivante qui est l'injection de charge.

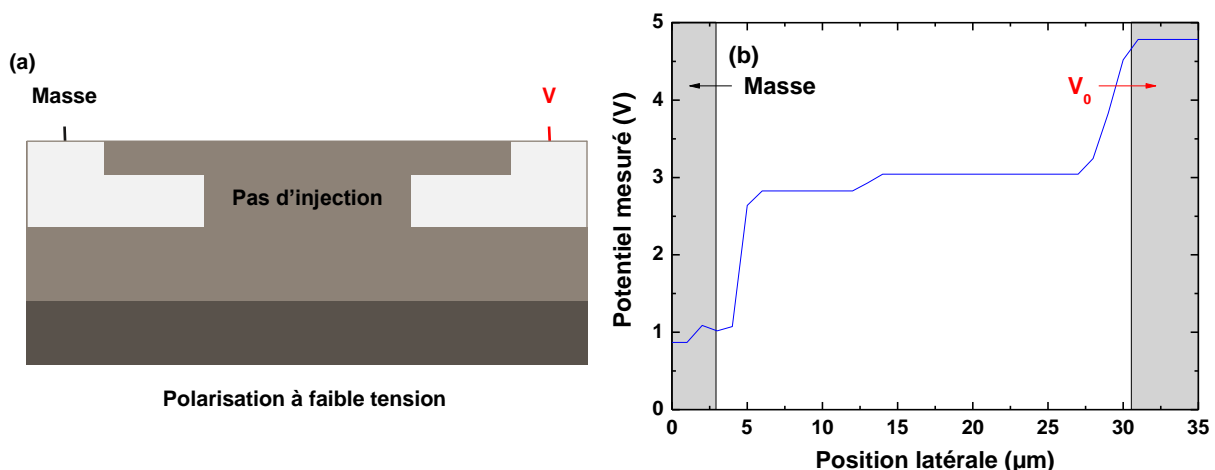


Figure II.12. (a) Illustration du protocole de polarisation des électrodes latérales et (b) profil de potentiel de surface mesuré par KPFM pendant une application de $V_0=4V$ sur l'électrode de droite.

b) Protocole d'injection de charge et de mesure KPFM

Avant la phase d'injection, le porte-pointe est retiré pour éviter les phénomènes d'arc électrique avec l'électrode polarisée. L'injection de charge est réalisée en appliquant une différence de potentiel V_0 entre les deux électrodes pendant 50 minutes (figure II.13.a). Pour cette étude, nous avons utilisé une gamme de différence de potentiel V_0 allant de 10V à 40V avec un pas de 10V. Les résultats présentés dans le chapitre IV ont tous été obtenus en plaçant systématiquement la masse sur l'électrode de gauche et en appliquant le potentiel V_0 sur l'électrode de droite.

Après l'injection de charge, les électrodes sont mises en volt-off (générateur éteint) et le porte-pointe est remis en place (figure II.13.b). La mesure de potentiel de surface est ensuite réalisée en mode FM-KPFM en single-pass avec une pointe Si présentant un revêtement en PtIr.

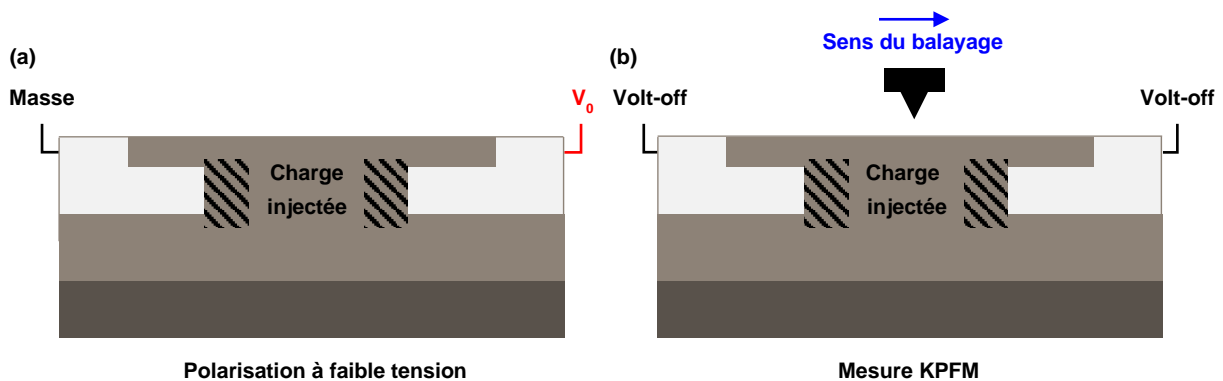


Figure II.13. Illustration du protocole (a) d'injection et (b) de mesure de potentiel de surface par KPFM.

c) Traitement des données KPFM

La figure II.14.a compare les profils de topographie de surface avant et après injection de charge pour la structure Al/SiN_x avec une distance inter-électrode théorique de 20μm. Les résultats montrent que la topographie n'est pas modifiée par la présence des charges injectées. Ce profil de topographie va nous permettre de déterminer la position de l'interface. La méthodologie utilisée pour positionner l'interface sera décrite dans le chapitre 4.

La figure II.14.b compare les profils de potentiel de surface avant et après l'injection de charge pour la structure Al/SiN_x. Avant injection le profil de potentiel est plat (grâce à la présence de la couche de passivation), alors qu'après injection on observe un pic négatif près de la cathode et un pic positif près de l'anode. Ces deux pics traduisent la présence des charges injectées.

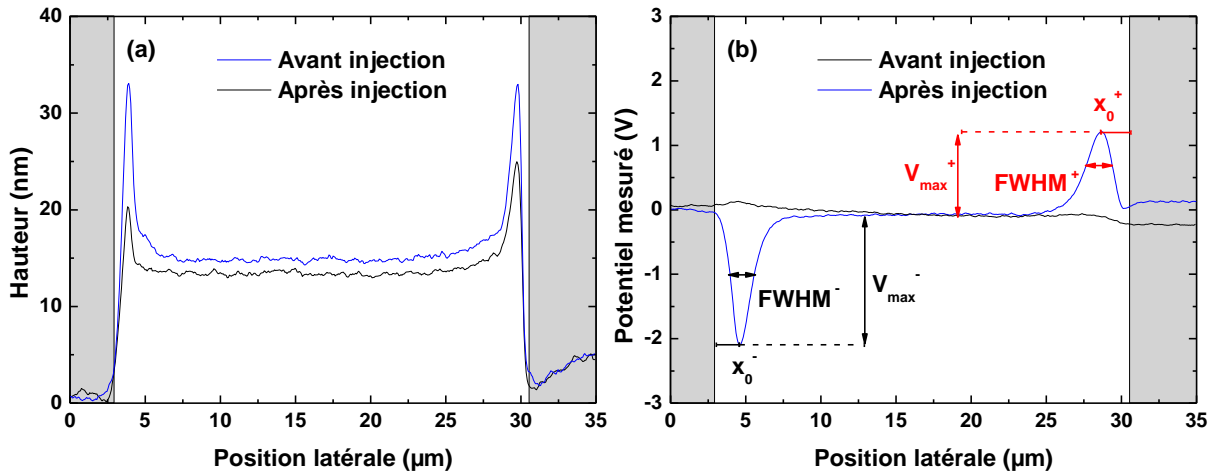


Figure II.14. Comparaison des profils de (a) topographique et (b) potentiel de surface mesurés avant et après 50 minutes d'injection à $V_0=30V$ pour une distance inter-électrode $D=20\mu m$. La position des électrodes est représentée en gris.

Dans la suite, nous utiliserons ces profils de potentiel pour étudier l'injection et la dissipation des charges aux interfaces métal/SiN_x. Chaque pic sera ajusté par une fonction gaussienne (Équation II.9) de façon à déterminer quatre paramètres :

- La distance séparant le maximum des pics par rapport à leurs interfaces respectives. Nous les avons représentés par les grandeurs x_0^- et x_0^+ (x_0^- pour le pic négatif par rapport à la cathode et x_0^+ pour le pic positif par rapport à l'anode).
- Le maximum de potentiel noté V_{max}^- pour le pic négatif et V_{max}^+ pour le pic positif.
- L'aire sous le pic A_0^- pour le pic négatif et A_0^+ pour le pic positif.
- La largeur à mi-hauteur, notée $FWHM^-$ pour le pic négatif et $FWHM^+$ pour le pic positif, qui représente l'étalement des charges dans la couche diélectrique.

Pour suivre la dynamique des charges post-injection, quatre paramètres seront étudiés en fonction du temps après injection :

- Le maximum de potentiel de surface normalisé V_{mn}^- pour le pic négatif et V_{mn}^+ pour le pic positif. La normalisation se fait par rapport à la valeur initiale de leurs maximums respectifs.
- L'élargissement du pic de potentiel ΔW^- pour le pic négatif et ΔW^+ pour le pic positif. Cela correspond à la différence entre la FWHM à l'instant t après l'injection et à la FWHM juste après injection pour chaque pic.
- L'aire sous le pic normalisée A_n^- pour le pic négatif et A_n^+ pour le pic positif. La normalisation se fait par rapport à la valeur initiale de leurs aires respectives.
- La distance séparant le maximum des pics par rapport à leurs interfaces respectives (x_0^- et x_0^+).

IV. Stratégie d'analyse et d'étude

Concernant l'étude des matériaux nanocomposites, notre objectif consiste à étudier l'influence de la température et de la position des nanoparticules par rapport à la surface sur les phénomènes d'injection et de transport de charge. D'un point de vue théorique, on s'attend à ce que l'augmentation de la température (i) abaisse la barrière d'injection, ce qui entraîne une augmentation de la quantité de charge injectée et (ii) augmente la mobilité des charges injectées et donc favorise le transport des charges (i.e. diminution des charges piégées). Ces deux phénomènes antagonistes pourront induire des phénomènes différents selon leur impact respectif. Si ces effets sont peu connus dans le cas du SiO_2 seul, ils le sont encore moins dans le cas des matériaux composites pour lesquels on ignore l'évolution du rôle de piège des AgNPs avec la température.

Concernant l'étude des interfaces métal/diélectrique, la hauteur de barrière ne permet d'expliquer que partiellement les phénomènes d'injection de charge à l'interface. Pour pouvoir améliorer la compréhension de ce phénomène, nous avons choisi d'étudier les interfaces Al/SiN_x et Au/SiN_x . Nous pourrions ainsi observer l'influence du travail de sortie de l'électrode sur l'injection et le transport de charge.

V. Références bibliographiques

1. Milliere, L., Makasheva, K., Laurent, C., Despax, B. and Teyssedre, G. Efficient barrier for charge injection in polyethylene by silver nanoparticles/plasma polymer stack. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 122908 (2014).
2. Nonnenmacher, M., O'Boyle, M. P. and Wickramasinghe, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921–2923 (1991).
3. Binnig, G., Quate, C. F. and Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
4. Collins, L., Kilpatrick, J., Kalinin, S. V. and Rodriguez, B. J. Nanoscale electrical measurements in liquids using AFM - progress and outlook. (2017).
5. Peter, F., Rüdiger, A. and Waser, R. Mechanical crosstalk between vertical and lateral piezoresponse force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 2006–2008 (2006).
6. Ziegler, D., Rychen, J., Naujoks, N. and Stemmer, A. Compensating electrostatic forces by single-scan Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology* **18**, (2007).
7. Jacobs, H. O., Leuchtmann, P., Homan, O. J. and Stemmer, A. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy. *J. Appl. Phys.* **84**, 1168–1173 (1998).
8. Villeneuve-Faure, C., Makasheva, K., Boudou, L. and Teyssedre, G. Space Charge at Nanoscale: Probing Injection and Dynamic Phenomena Under Dark/Light Configurations by Using KPFM and C-AFM. *NanoScience and Technology* 267–301 (2019).
9. Li, G., Mao, B., Lan, F. and Liu, L. Practical aspects of single-pass scan Kelvin probe force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, (2012).
10. Ziegler, D. and Stemmer, A. Force gradient sensitive detection in lift-mode Kelvin probe force microscopy. *Nanotechnology* **22**, 075501 (2011).
11. Makasheva, K., Villeneuve-Faure, C., Bonafos, C., Laurent, C., Pugliara, A., Despax, B., Boudou, L., Teyssedre, G. Dielectric Engineering of Nanostructured Layers to Control the Transport of Injected Charges in Thin Dielectrics. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **15**, 839–848 (2016).
12. Milliere, L., Makasheva, K., Laurent, C., Despax, B., Boudou, L., Teyssedre, G. Silver nanoparticles as a key feature of a plasma polymer composite layer in mitigation of charge injection into polyethylene under dc stress. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 15304 (2015).
13. Makasheva, K., Belhaj, M., Teyssedre, G., Rigoudy, C., Dadouch, S., Boudou, L. On the secondary electron emission phenomenon when originating from very thin layers. in *2017 IEEE 17th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)* vol. IEEE Inter 515–516 (IEEE, 2017).
14. Soumbo, M., Scarangella, A., Villeneuve-Faure, C., Bonafos, C., Roques, C., Makasheva, K. Combined effect of proteins and AgNPs on the adhesion of yeast *Candida albicans* on solid silica surfaces. in *2020 IEEE 20th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)* vols 2020-July 242–245 (IEEE, 2020).

15. Rigoudy, C. Couches minces diélectriques avec des inclusions de nanoparticules d'argent réalisées par voie plasma conçues pour le contrôle du gradient de charges électriques sous irradiation électronique pour des applications spatiales. (Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse) (2019).
16. Villeneuve-Faure, C., Makasheva, K., Bonafos, C., Despax, B., Boudou, L., Pons, P., Teyssedre, G. Kelvin force microscopy characterization of charging effect in thin a-SiO_xN_y:H layers deposited in pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition process by tuning the Silicon-environment. *J. Appl. Phys.* **113**, 204102 (2013).
17. Saint Jean, M., Hudlet, S., Guthmann, C. and Berger, J. Charge dynamics and time evolution of contact potential studied by atomic force microscopy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **56**, 15391–15395 (1997).
18. Mortreuil, F., Boudou, L., Makasheva, K., Teyssedre, G. and Villeneuve-Faure, C. Influence of dielectric layer thickness on charge injection, accumulation and transport phenomena in thin silicon oxynitride layers: a nanoscale study. *Nanotechnology* **32**, 065706 (2021).
19. Mortreuil, F. Etude des mécanismes d'injection et de stockage de charges électriques dans un film mince diélectrique par microscopie à sonde kelvin (KPFM). (Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse) (2015).

Chapitre III : Etude de l'injection et de la rétention de charge dans des couches minces nanocomposites – Influence de la température

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la présence d'un plan de nanoparticules d'argent (AgNPs) sur le phénomène d'injection et de transport de charge. Pour cela, différents paramètres seront étudiés tels que la position du plan de nanoparticules ou la température. Cette approche expérimentale sera complétée par des calculs de la distribution de champ électrique dans la couche nanocomposite, basés sur la méthode des éléments finis.

Le chapitre se divise en quatre parties. Les deux premières traitent de l'injection de charge dans le SiO₂ seul et dans les couches nanocomposites à température ambiante puis entre 50°C et 110°C. Les deux parties suivantes traitent des phénomènes de dissipation de charge dans le SiO₂ seul et dans les couches nanocomposites à différentes températures.

I. Etude de l'injection de charge dans une couche mince nanocomposite : influence de la position du plan de nanoparticules

Cette première partie est dédiée à l'étude de l'injection de charge dans le matériau nanocomposite à température ambiante. Nous étudierons tout d'abord l'injection de charge dans la couche de SiO_2 puis dans les matériaux nanocomposites. Pour pouvoir comparer les résultats obtenus et conclure sur l'influence des nanoparticules, nous présenterons également des calculs par éléments finis montrant la modification de la distribution de champ électrique induite par leur présence.

1) Dynamique d'injection de charge dans une couche homogène de SiO_2

La figure III.1.a présente les profils de potentiel de surface obtenus après injection de charge dans la couche de SiO_2 de 150nm d'épaisseur, en utilisant différents potentiels appliqués (protocole expérimental décrit dans le chapitre II partie II.2.a). Tout d'abord, nous pouvons remarquer que le profil de potentiel obtenu est de type gaussien et similaire à ceux obtenus classiquement sur des matériaux diélectriques proche de la silice¹. De plus, nous observons que l'amplitude du profil de potentiel augmente avec la tension appliquée et que cette augmentation semble légèrement plus faible pour les tensions négatives. Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats, les profils de potentiel sont ajustés selon la méthode décrite dans le chapitre II (Partie II.2.c) et nous analysons l'évolution du maximum de potentiel V_{\max} et de la FWHM en fonction de la tension appliquée (Figure III.1.b). Ces résultats montrent que le maximum du profil de potentiel augmente linéairement avec la tension appliquée V_0 et que ce phénomène est, en effet, légèrement plus marqué pour les tensions positives. On constate également l'augmentation de la FWHM avec le potentiel appliqué V_0 . Cette augmentation est symétrique pour les deux polarités. Les résultats obtenus sont proches de ceux présentés dans la littérature. En effet, un maximum de potentiel de 1.4V et une FWHM de 0.5 μm avaient été obtenus pour une injection de 1min à 12V dans une couche de SiO_xN_y de 130nm d'épaisseur².

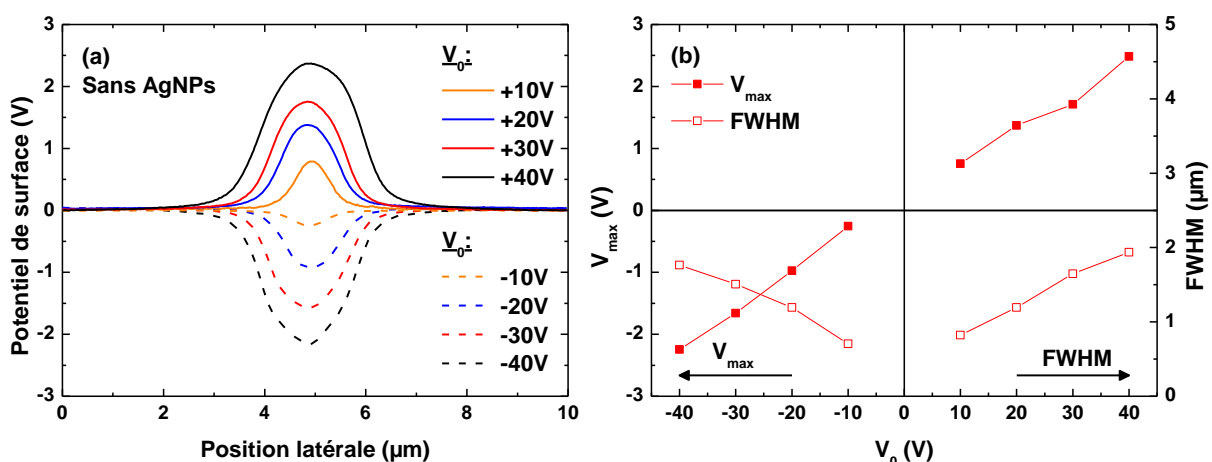


Figure III.1 (a) Profil de potentiel après injection de charge dans la couche de SiO_2 (épaisseur 150nm) pour différentes tensions appliquées pendant 1min. (b) Evolution du potentiel de surface maximum V_{\max} et de la largeur à mi-hauteur FWHM en fonction de la tension appliquée V_0 lors de l'injection.

2) Dynamique d'injection de charge dans les couches nanocomposites

Les figures III.2.a et III.2.b comparent les profils de potentiel de surface obtenus pour différentes tensions d'injection dans une couche nanocomposite présentant un plan de nanoparticules situé à respectivement 7nm et 21nm de la surface. On constate tout d'abord que le profil de potentiel présente une forme gaussienne similaire à ceux obtenus pour la couche de SiO₂. Comme précédemment, on observe une augmentation du maximum de potentiel avec la tension appliquée, augmentation légèrement plus marquée pour les tensions positives.

La figure III.2.c (nanocomposite avec un plan de nanoparticules à 7nm de la surface) montre que le maximum de potentiel V_{max} augmente avec la tension appliquée, cette augmentation étant plus marquée pour les tensions positives. On constate également que la FWHM augmente avec la tension appliquée de façon symétrique. Les mêmes phénomènes ont été observés lorsque le plan de nanoparticules est situé à 21nm de la surface (Figure III.2.d).

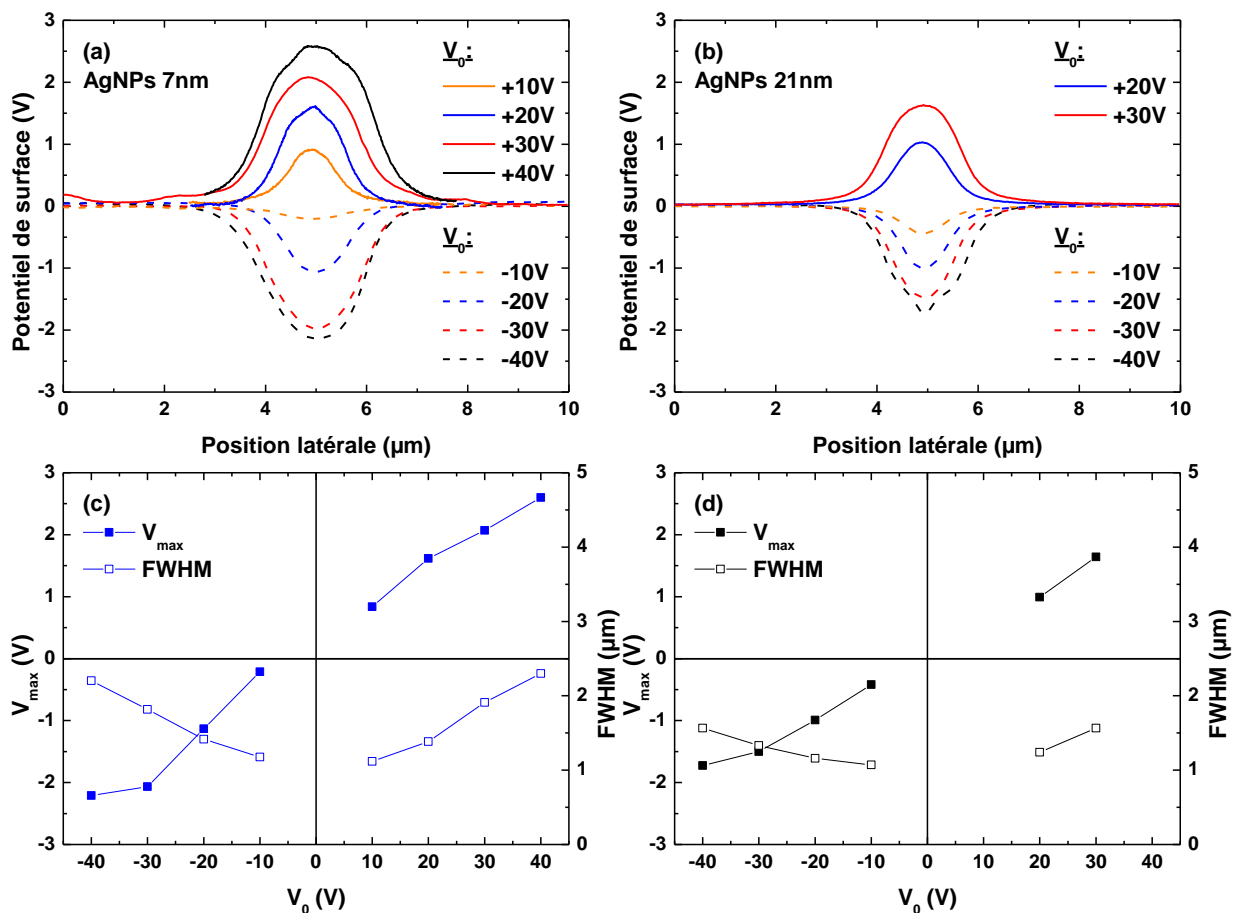


Figure III.2 Profil de potentiel après injection de charge dans la couche nanocomposite présentant un plan de AgNPs à (a) 7nm de la surface (épaisseur 203nm) et (b) 21nm de la surface (épaisseur 193nm) pour différentes tensions appliquées pendant 1min. Evolution du potentiel de surface maximum V_{max} et de la largeur à mi-hauteur FWHM en fonction de la tension appliquée V_0 lors de l'injection quand le plan de nanoparticules est à (c) 7nm et (d) 21nm de la surface.

La comparaison que nous présentons ici est limitée, car les couches diélectriques ont des épaisseurs différentes. Cela implique que, pour une tension d'injection donnée, le champ électrique résultant est différent. De plus, la présence des nanoparticules d'Ag peut également modifier la distribution de champ électrique dans la couche diélectrique. Il nous faut donc étudier et prendre en compte cette modification de la distribution de champ.

3) Influence de la présence du plan de AgNPs sur la distribution de champ électrique lors de l'injection des charges

Pour étudier la distribution de champ électrique dans la couche nanocomposite lors de l'injection de charge, nous avons développé un modèle 2D axisymétrique grâce au logiciel commercial COMSOL. Le schéma en coupe de la structure complète est représenté sur la figure III.3. La sonde AFM sera, en première approximation, modélisée par un cône de révolution présentant un apex sphérique de 25nm de rayon, et elle sera entourée d'une boîte d'air dont les dimensions latérales sont suffisantes pour limiter les effets de bord. La couche en SiO₂ correspondra à l'épaisseur totale moyenne de la couche soit 200nm (cf. tableau II.1.).

Le champ électrique E est calculé, dans la couche de SiO₂ et dans l'air, grâce à l'équation de Poisson en l'absence de charges :

$$\text{div} (\epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}) = 0 \quad (\text{Équation III.1})$$

Avec ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative du milieu ($\epsilon_r = 1$ pour l'air et $\epsilon_r = 3.9$ pour le SiO₂).

La pointe AFM, en contact avec la surface, est portée à un potentiel V_0 , correspondant à la tension d'injection, alors que la face arrière de la couche de SiO₂ est portée à la masse. Un potentiel flottant est appliqué autour de chaque nanoparticule d'Ag. Les conditions aux limites correspondent à aucune charge sur les bordures extérieures du domaine.

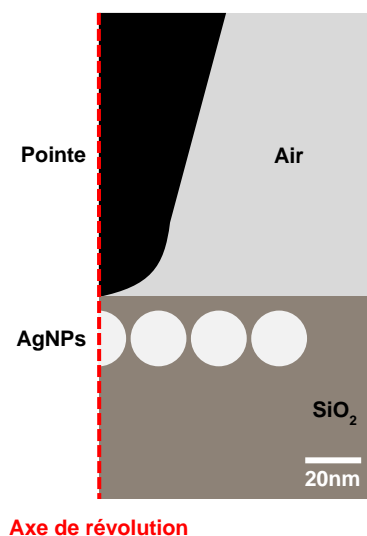


Figure III.3. Vue schématique en coupe de la configuration du modèle pointe/plan étudié.

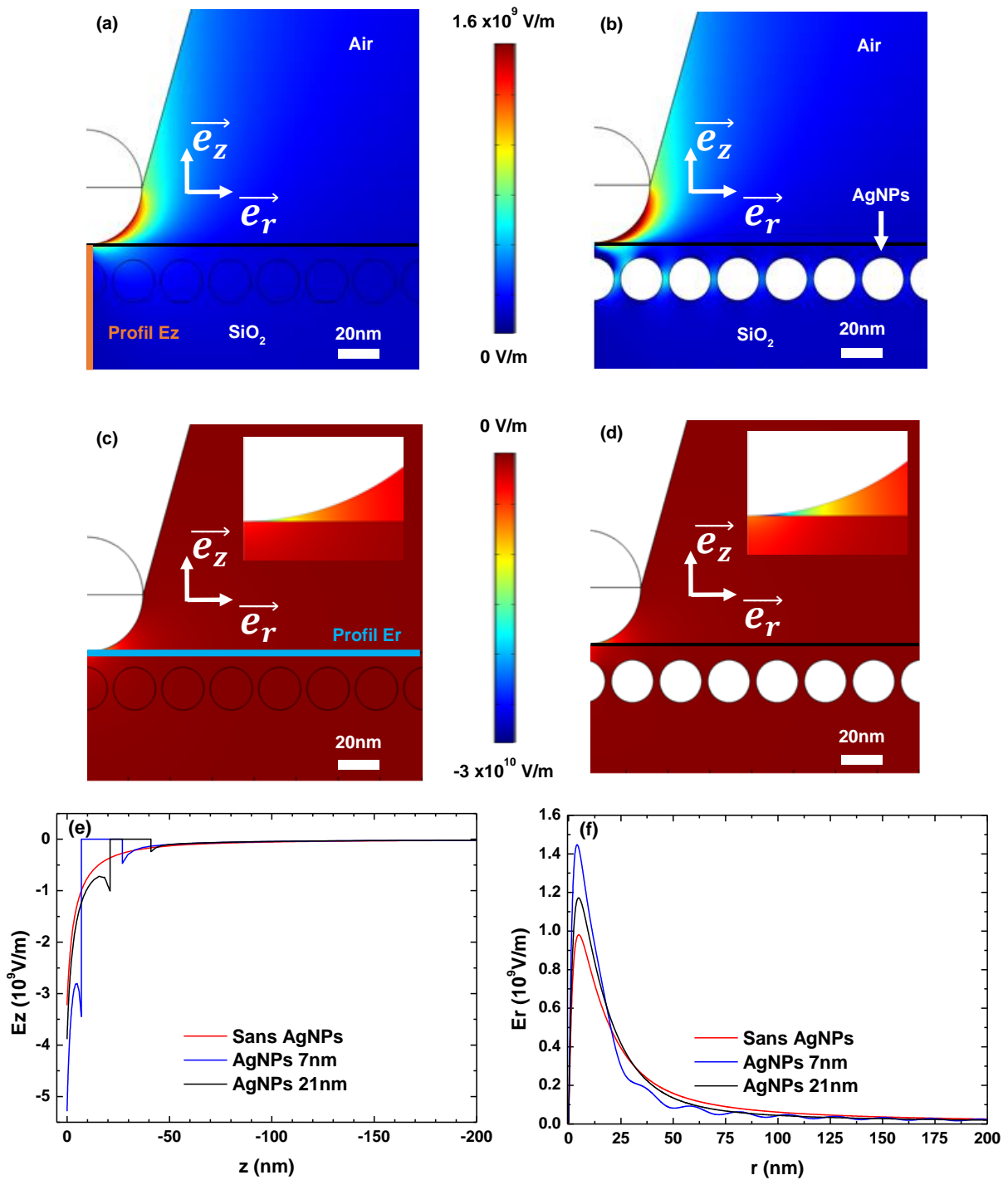


Figure III.4. Distribution de champ électrique (a) vertical E_z et (c) latéral E_r pour une couche de SiO₂ de 200nm (polarisation par la pointe avec une tension $V_0 = -40V$). Distribution de champ électrique (b) vertical E_z et (d) latéral E_r pour une couche nanocomposite de 200nm présentant un plan de nanoparticule à 7nm de la surface. Evolution de la composante (e) verticale E_z et (f) latérale E_r du champ électrique en fonction de la position du plan de AgNPs.

Le maillage a été raffiné dans la zone sous la pointe et autour des nanoparticules. De plus, de façon à s'affranchir de l'influence du maillage, un maillage identique sera utilisé pour les deux configurations (avec et sans nanoparticules). Pour cela, la nanoparticule sera considérée comme étant composée de SiO_2 dans la configuration sans nanoparticule.

La figure III.4 compare la distribution de champ vertical E_z et latéral E_r dans une couche homogène de SiO_2 (Figure III.4.a et III.4.c) et dans une couche nanocomposite ayant un plan de nanoparticules à 7nm de la surface (Figure III.4.b et III.4.d) lorsqu'un potentiel $V_0 = -40\text{V}$ est appliqué sur la pointe. Les valeurs du champ vertical et latéral sont prises selon une ligne, au point de contact avec la pointe, respectivement selon l'axe vertical pour E_z et selon l'axe horizontal pour E_r (les « sondes » COMSOL ont été représentées en traits épais, en orange pour E_z sur la figure III.4.a et en bleu clair pour E_r sur la figure III.4.b). La distribution de champ vertical E_z est fortement influencée par la présence du plan de nanoparticules. En effet, la comparaison des figures III.4.a et III.4.b montre un renforcement de champ sous la pointe et entre les nanoparticules dans le cas de la couche nanocomposite. La figure III.4.e compare les profils de champ vertical E_z , dans le volume de la couche, selon l'axe de révolution. On constate que le profil de E_z est modifié uniquement dans la zone comprise entre le plan de nanoparticules et la surface (le champ n'est pas calculé à l'intérieur des nanoparticules, en raison de leur nature métallique). Le maximum de champ E_z se situe au point d'injection et sa valeur augmente quand le plan de nanoparticules se rapproche de la surface. En effet, la valeur du maximum du champ vertical E_z est multipliée par un facteur 1.56 et 1.14 pour un plan situé à respectivement 7nm et 21nm de la surface. En revanche, la distribution de champ latéral E_r semble peu influencée par la présence du plan de nanoparticules (Figures III.4.c et III.4.d). Toutefois, la comparaison des profils de champ latéral E_r à la surface (Figure III.4. f) montre une influence du plan de nanoparticules. En effet, la largeur du profil de E_r diminue et le maximum du profil augmente légèrement quand le plan de nanoparticules se rapproche de la surface. On constate que la valeur du maximum est multipliée par un facteur 1.4 et 1.2 pour un plan situé à respectivement 7nm et 21nm de la surface.

4) Influence de la présence du plan de nanoparticules sur le phénomène d'injection de charge

Les résultats de simulation que nous venons de présenter vont nous permettre de comparer les résultats expérimentaux présentés dans les parties 1 et 2 en tenant compte des différences d'épaisseur et de l'influence des AgNPs. Les résultats expérimentaux discutés dans cette partie le sont en fonction des valeurs maximum des champs électriques latéral E_r et vertical E_z au point de contact pointe-échantillon. La figure III.5.a représente l'évolution de l'aire A_0 sous le pic de potentiel en fonction du maximum du champ vertical E_z . Pour l'ensemble des échantillons, on peut voir que l'aire augmente avec le champ vertical E_z appliqué et que cette augmentation est légèrement plus marquée pour les champs positifs. Cela implique que la quantité de charge injectée augmente avec la tension de façon quasi similaire pour les électrons et les trous. Toutefois, la comparaison de l'aire sous le pic est délicate lorsque les couches diélectriques sont d'épaisseurs différentes. En effet, il a été montré que pour une distribution de charge identique, le maximum de potentiel, et donc l'aire sous le pic, augmente avec l'épaisseur de la couche². Cette augmentation étant d'autant plus importante que l'épaisseur de la couche est faible. Cependant, les épaisseurs utilisées ici sont suffisamment importantes et proches

(entre 150nm et 200nm) pour rendre la comparaison possible. Pour un champ donné, l'aire sous le pic diminue quand le plan de nanoparticules se rapproche de la surface. Cela sous-entend donc que la présence des nanoparticules proches de la surface limite le phénomène d'injection.

Sur la figure III.5.b nous représentons l'évolution de la FWHM du pic de potentiel en fonction du maximum du champ latéral E_r . On constate que quel que soit l'échantillon, la FWHM augmente avec le maximum du champ latéral et que cette augmentation est similaire quelle que soit sa polarité. Cela traduit un mécanisme d'étalement des charges similaire pour les électrons et les trous. Ce phénomène avait déjà été observé précédemment pour des couches fines (i.e. 40nm) de SiO_xN_y ³. La présence de nanoparticules influence peu l'étalement latéral des charges lors de l'injection car l'ensemble des courbes sont globalement superposées.

Ces résultats sont différents de ceux obtenus dans le cas d'un plan de AgNPs dans une matrice SiOC:H ⁴. En effet, dans ce cas l'aire sous le pic et l'étalement des charges étaient plus importants en présence de NPs. Cette différence provient du fait que la matrice en SiOC:H retient moins bien les charges que celle en SiO_2 ce qui permet un étalement des charges plus important aussi bien latéralement que dans le volume.

Enfin, nous pouvons remarquer que les champs calculés ici sont très importants et sont même supérieur au champ de claquage pour la silice⁵. Toutefois, lors de nos expériences aucun phénomène de claquage n'a été observé. Cela est principalement dû aux conditions particulières dans lesquelles nous sommes lors de l'injection locale de charges par AFM : petite surface de contact ($\sim 10\text{-}100\text{nm}^2$) et répartition inhomogène du champ électrique dans la couche (i.e. E_z diminue d'une décade entre la surface et une profondeur de 10-20nm (Figure III.4.e)).

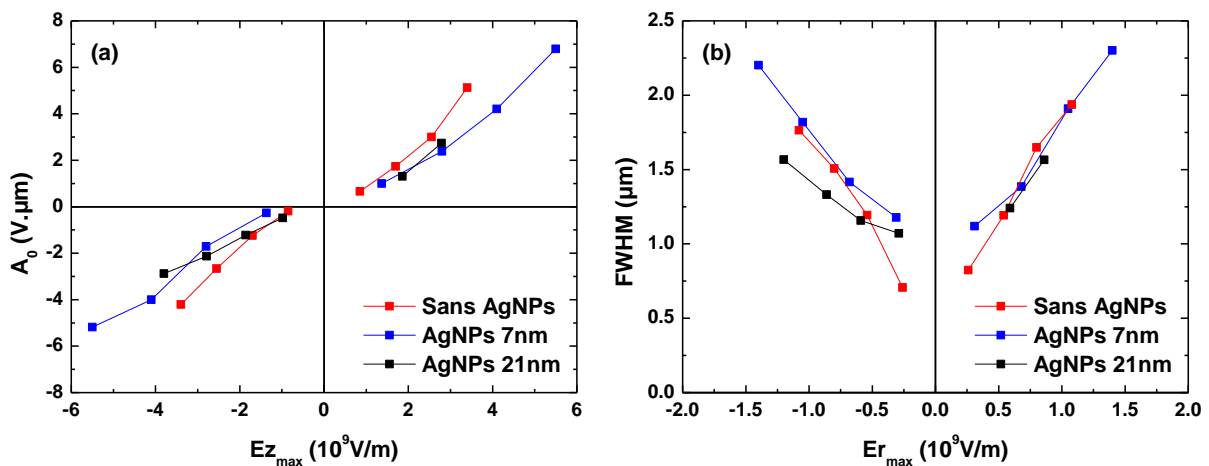


Figure III.5. Evolution (a) de l'aire sous le pic A_0 en fonction du maximum du champ électrique vertical $E_{z,max}$ et (b) de la largeur à mi-hauteur $FWHM$ en fonction du maximum du champ électrique latéral $E_{r,max}$.

II. Etude de l'injection de charge dans une couche mince nanocomposite : Influence de la température

1) Influence de la température sur la dynamique d'injection de charge dans une couche homogène de SiO₂

La figure III.6.a compare les profils de potentiel résultant d'une injection de charge à -30V pendant 1min dans une couche de SiO₂ pour différentes températures. On constate que la forme du profil de potentiel est conservée quelle que soit la température. De plus, quand la température augmente on observe une augmentation de l'amplitude et de la largeur du profil de potentiel.

La comparaison des figures III.6 nous permet de distinguer des comportements différents en fonction des températures :

- Pour des températures comprises entre 25°C et 50°C, le maximum de potentiel V_{\max} , la FWHM et l'aire suivent des comportements similaires en augmentant quasi linéairement avec la tension appliquée.
- Pour des températures comprises entre 80°C et 110°C, on observe également une augmentation du maximum de potentiel V_{\max} et de la FWHM avec la tension appliquée. Concernant la FWHM, une forte dispersion des valeurs laisse à penser qu'elle est peu influencée par la température. Pour un champ électrique donné, l'aire, et donc en première approximation la quantité de charge, augmente avec la température. L'étalement plus important pourrait ainsi s'expliquer par une mobilité plus importante des charges, lors de l'injection, lorsque la température est plus élevée. En effet, d'après la littérature, une augmentation de la mobilité d'environ une décade est observée pour une augmentation de température de 30°C ($\mu=1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V.s}$ à 110°C contre $\mu=3 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V.s}$ à 80°C)⁶ dans le cas de la silice.
- Pour une température de 140°C, nous obtenons soit des profils incohérents (pics positifs s'accompagnant d'une modification de la topographie qui sont peut-être liés à un claquage de la couche) soit une modification très faible ou nulle du potentiel de surface. Ceci laisse penser qu'à ces températures la conductivité est suffisamment élevée pour que le phénomène de transport soit prépondérant par rapport au piégeage (dissipation rapide des charges ou claquage).

En conclusion, on observe que pour une tension (i.e. un champ électrique) donnée, la quantité de charge injectée augmente avec la température. Cette augmentation s'accompagne d'un étalement plus important des charges sûrement dû à une augmentation de la conductivité latérale et dans le volume.

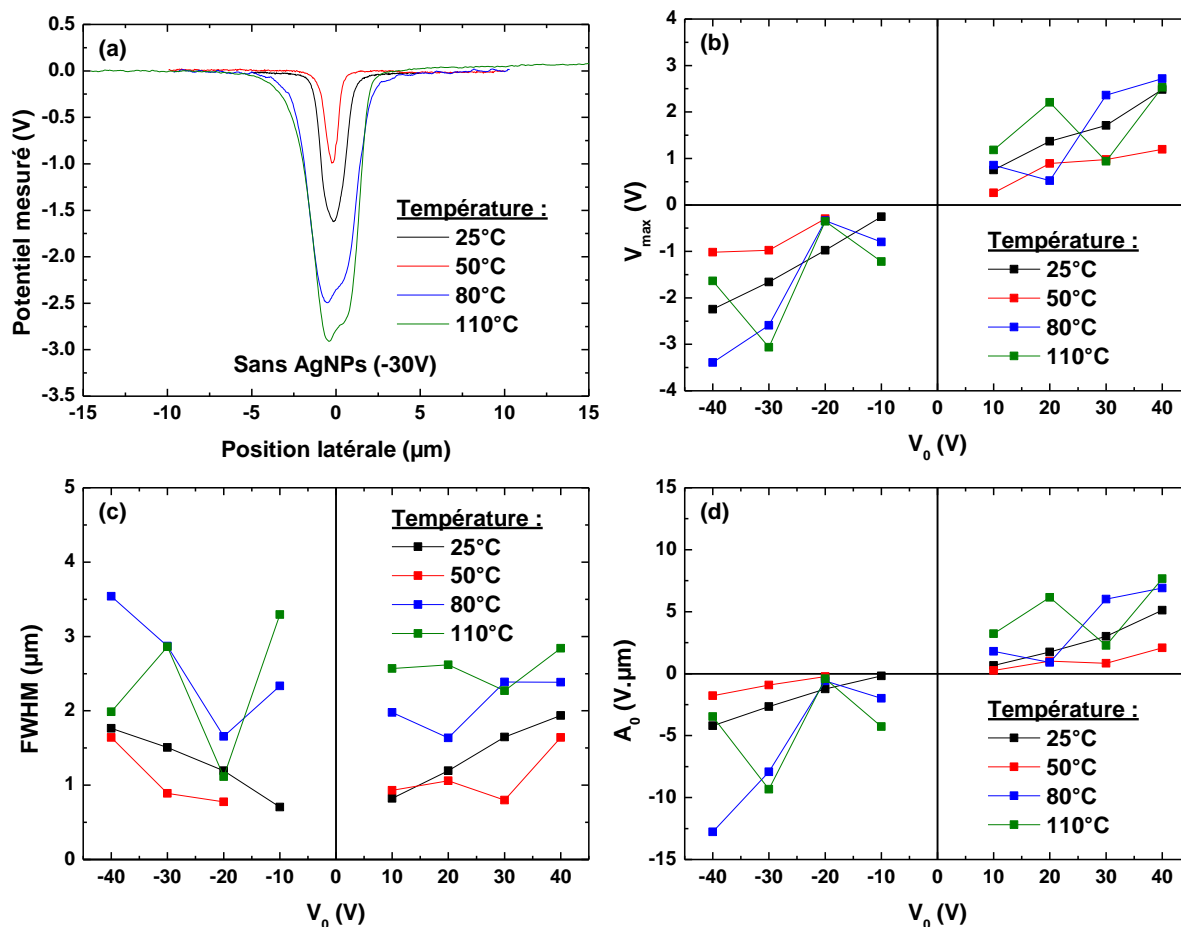


Figure III.6. (a) Comparaison des profils de potentiel pour une injection de charge à -30V pendant 1min, dans une couche de SiO₂ (épaisseur 150nm) en fonction de la température. Evolution (b) du maximum de potentiel V_{max} , (c) de la largeur à mi-hauteur FWHM et (d) de l'aire sous le pic A_0 en fonction de la tension d'injection pour différentes températures.

2) Influence de la température sur la dynamique d'injection de charge dans une couche nanocomposite

La figure III.7.a compare les profils de potentiel résultant d'une injection de charge à -40V pendant 1min dans une couche nanocomposite ayant un plan de AgNPs situé à 7nm de la surface. On constate, comme précédemment, que la forme du profil de potentiel est conservée même quand la température augmente. De plus, on observe, comme pour la couche de SiO₂, une augmentation de la FWHM du pic avec la température. Toutefois, cet élargissement semble s'accompagner ici d'une diminution de l'amplitude du pic.

Pour mieux comprendre les phénomènes en jeu, l'évolution de l'amplitude maximale V_{max} (Figure III.7.b), de la FWHM (Figure III.7.c) et de l'aire A_0 (Figure III.7.d) ont été tracées en fonction de la tension appliquée pour différentes températures.

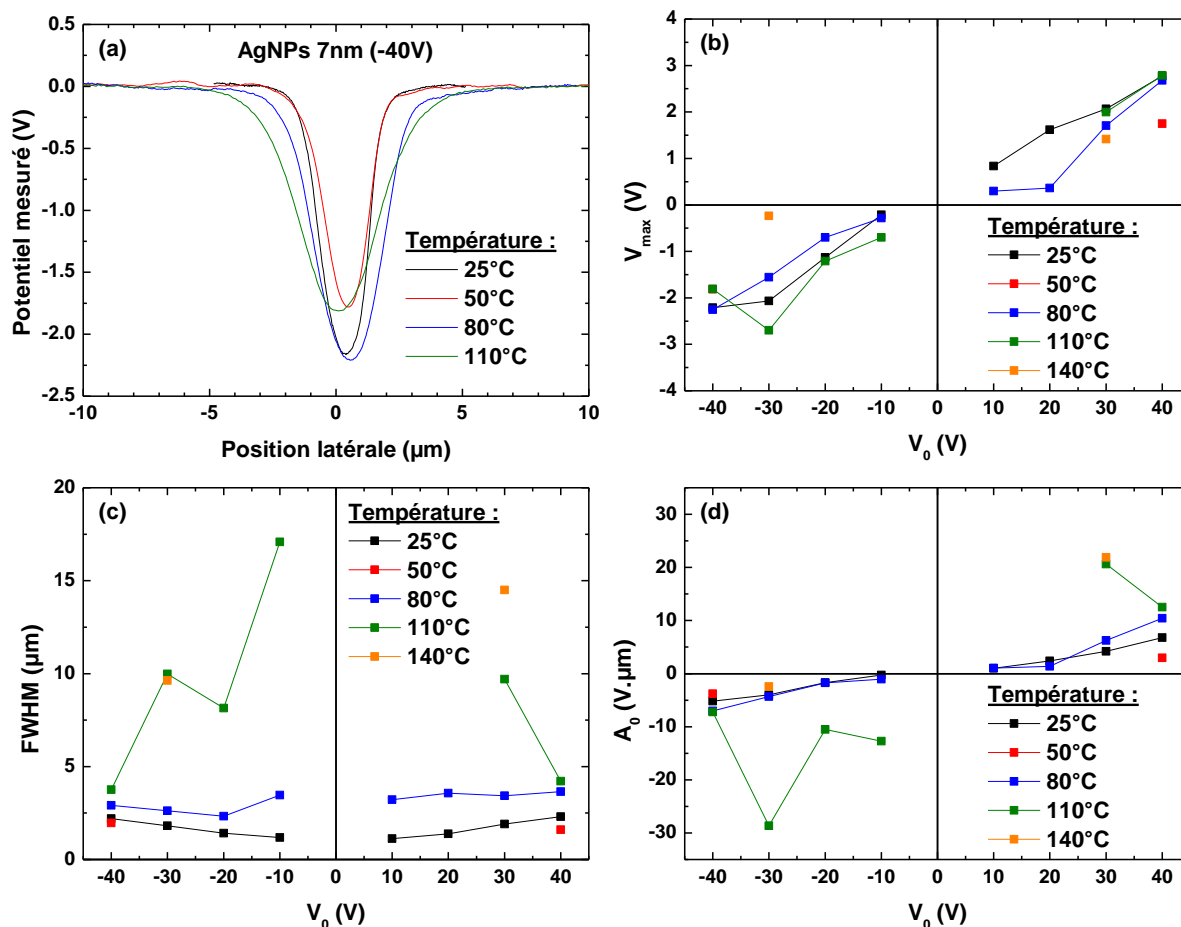


Figure III.7. (a) Comparaison des profils de potentiel pour une injection de charge à -40V, dans une couche nanocomposite présentant un plan de AgNPs à 7nm de la surface, en fonction de la température. Evolution (b) du maximum de potentiel V_{max} , (c) de la largeur à mi-hauteur FWHM et (d) de l'aire sous le pic A_0 en fonction de la tension injection pour différentes températures.

Le comportement suivant a été observé :

- Pour des températures comprises entre 25°C et 80°C, le V_{max} , la FWHM et l'aire augmentent quasi linéairement avec la tension appliquée en suivant des dynamiques similaires.
- Pour une température de 110°C, on observe également une augmentation du V_{max} avec la tension appliquée. De plus les valeurs de V_{max} sont comparables à celles obtenues à basse température (25°C-80°C). La FWHM est plus importante qu'à basse température (i.e. 25°C-50°C). En revanche, la FWHM diminue avec la tension appliquée, ce qui est assez étonnant. Pour l'instant nous n'avons aucune hypothèse permettant d'expliquer ce comportement. Enfin, l'aire sous le pic est plus importante qu'à basse température.
- Pour une température de 140°C, nous sommes parvenus à injecter des charges uniquement à -30V et à +30V. Le profil obtenu à -30V présente un maximum de potentiel très faible (-0.2V) et une FWHM importante (9.87 μm) par rapport aux pics à plus faible température. Cela pourrait être la conséquence d'une dynamique de transport des charges latérale et dans le volume qui augmente avec la température. A l'inverse, à +30V l'aire est importante et du même ordre qu'à 110°C.

La figure III.8.a compare les profils de potentiel résultant d'une injection de charge à -40V pendant 1min dans une couche nanocomposite ayant un plan de AgNPs situé à 21nm de la surface. On constate, comme précédemment, que le profil gaussien est conservé même quand la température augmente et que la FWHM augmente avec la température. Concernant l'amplitude du pic on assiste à une augmentation de l'amplitude jusqu'à 80°C. Comme précédemment, l'évolution de l'amplitude maximale (Figure III.8.b), de la FWHM (Figure III.8.c) et de l'aire (Figure III.8.d) ont été tracées en fonction de la tension appliquée pour différentes températures.

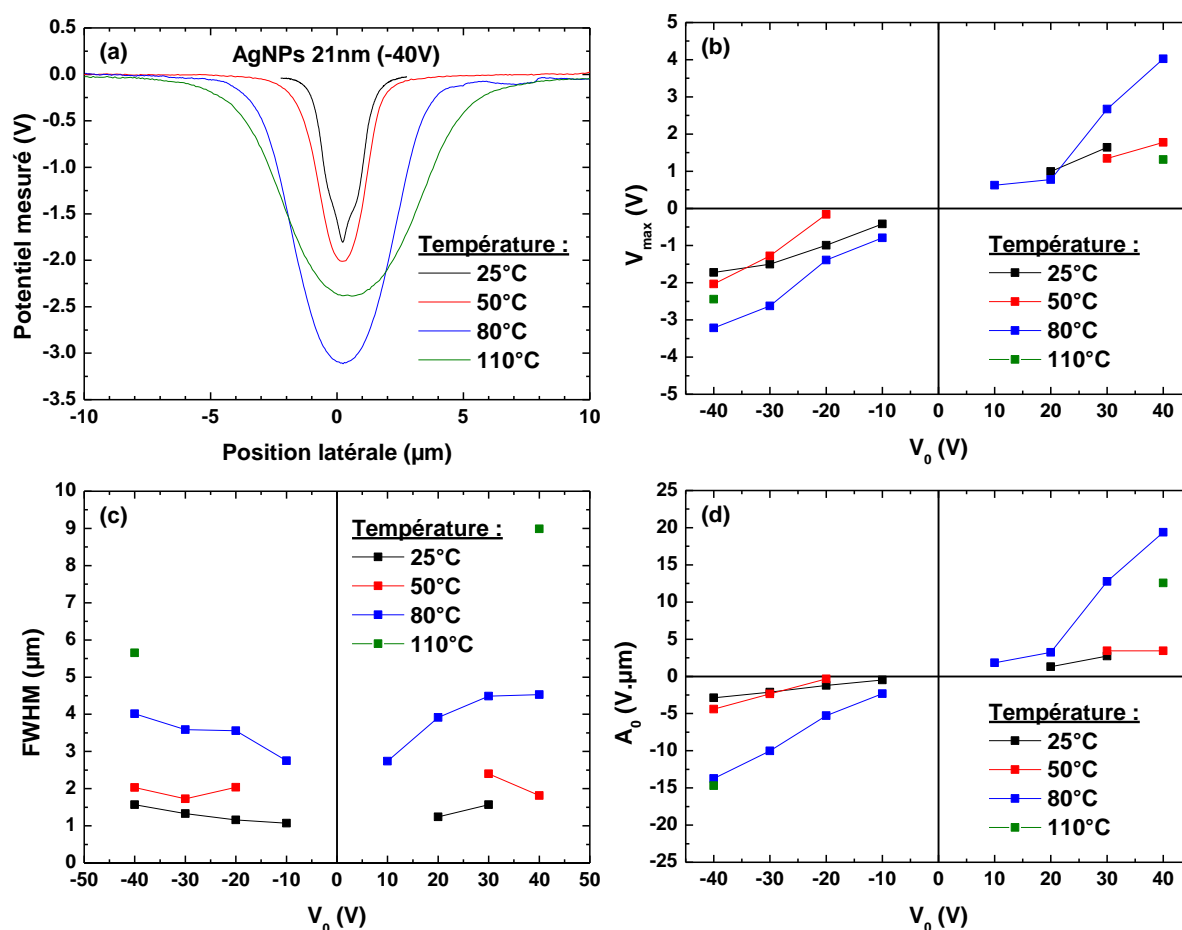


Figure III.8. (a) Comparaison des profils de potentiel pour une injection de charge à -40V, dans une couche nanocomposite présentant un plan de AgNPs à 21nm de la surface, en fonction de la température. Evolution (b) du maximum de potentiel V_{max} , (c) de la largeur à mi-hauteur FWHM et (d) de l'aire sous le pic A_0 en fonction de la tension injection pour différentes températures.

Le comportement suivant a été observé :

- Pour des températures entre 25° et 50°C, le V_{max} , l'aire et la FWHM augmentent quasi linéairement avec la tension appliquée.
- Pour une température de 80°C, on observe également une augmentation du V_{max} , de l'aire et de la FWHM avec la tension appliquée. Concernant le maximum de potentiel, cette augmentation est comparable à celle à basse température (25°C-50°C), alors que

celle de la FWHM est beaucoup plus importante qu'à basse température. Cela implique que l'aire, et donc en première approximation la quantité de charge, augmente plus rapidement avec le potentiel appliqué.

- Pour une température de 110°C, aucune modification du potentiel de surface n'a été observée pour les tensions comprises entre -30V et +30V inclus. Pour des tensions de $\pm 40V$ le V_{max} est plus faible et la FWHM beaucoup plus importante que les valeurs à plus basse température.

Des problèmes expérimentaux (injection dans une zone peu homogène, mécanismes difficilement explicables et identifiables à 50°C et au-dessus de 110°C, profils présentant un rapport signal sur bruit non satisfaisant, ...) expliquent l'absence de données pour certaines polarisations. Toutefois, comme précédemment, on observe que pour une tension (i.e. un champ électrique) donnée, l'aire et donc en première approximation la quantité de charge injectée augmente avec la température. Cette augmentation s'accompagne d'un étalement plus important des charges sûrement dû à une augmentation de la conductivité latérale et dans le volume. Le comportement observé pour la couche nanocomposite ayant des AgNPs à 21nm de la surface semble assez proche de celui observé pour la couche de SiO₂ seul, toutefois du fait de la différence d'épaisseur et des différences de distribution de champ électrique dans la couche (Figure III.4), il est indispensable de comparer les dynamiques en fonction du champ électrique appliqué. C'est ce qui sera discuté dans la prochaine partie.

3) Influence de la présence du plan de nanoparticules sur le phénomène d'injection de charge – effet de la température

Le comportement observé à 50°C étant similaire à celui observé à 25°C (partie I.4), nous nous intéresserons ici uniquement au comportement observé à plus haute température c'est à dire entre 80°C et 110°C.

Pour une température de 80°C on constate que :

- La FWHM augmente avec le maximum du champ électrique latéral E_r . Toutefois la comparaison des différentes couches est complexe (Figure III.9.a). Pour le SiO₂ seul et quand le plan de nanoparticules est situé à 21nm de la surface, la FWHM augmente avec le champ latéral maximal E_r . La seule différence provient de l'ordonnée à l'origine plus importante en présence du plan de nanoparticules. Concernant le cas où le plan de nanoparticules est situé à 7nm de la surface, le champ électrique latéral E_r n'a qu'une faible influence sur la FWHM.
- L'aire augmente quasi linéairement avec le maximum du champ électrique vertical E_z (Figure III. 9.b). On constate que, quelle que soit la polarité, la présence du plan de AgNPs proche de la surface limite l'injection (aire plus faible que pour SiO₂ seul ou avec le plan à 21nm de la surface). Le SiO₂ et le nanocomposite présentant un plan de AgNPs à 21nm de la surface ont des comportements identiques, excepté pour les plus forts champs positifs où l'aire est plus importante en présence du plan de AgNPs.

Pour une température de 110°C on constate que :

- La FWHM est beaucoup plus importante en présence du plan de nanoparticules que dans le SiO₂ seul (Figure III.9.c). Un phénomène assez étrange est observé pour la

couche nanocomposite présentant un plan de NP situé à 7nm de la surface : la FWHM diminue avec le champ latéral maximal E_r . Une hypothèse possible serait une compétition entre les mécanismes de conduction latérale et en volume. En effet, à faible tension appliquée, la conduction dans le volume est faible et l'étalement latéral est favorisé. Quand la tension appliquée augmente le champ vertical E_z augmente plus vite que le champ latéral E_r ce qui implique que le transport dans le volume augmente au détriment du transport latéral, les charges sont alors transportées dans le volume plutôt qu'étalées latéralement, ce qui expliquerait la diminution de la FWHM.

- L'augmentation de l'aire avec le champ électrique est identique quelle que soit la structure (Figure III.9.d). Le principal problème auquel nous sommes confrontés ici, est qu'il est impossible de séparer les contributions de deux effets : les nanoparticules (i.e. pièges) d'une part, et la température qui, en augmentant, favorise le hopping (i.e. augmentation de la mobilité) d'autre part. Si les nanoparticules ont bien un rôle ici (conjointement à la température qui permettrait de fournir suffisamment d'énergie aux charges et d'activer suffisamment de pièges profonds pour avoir une injection importante⁷) cela signifie que les distributions de charge en volume sont différentes, or l'expérience ne permet pas de donner d'informations sur cet aspect.

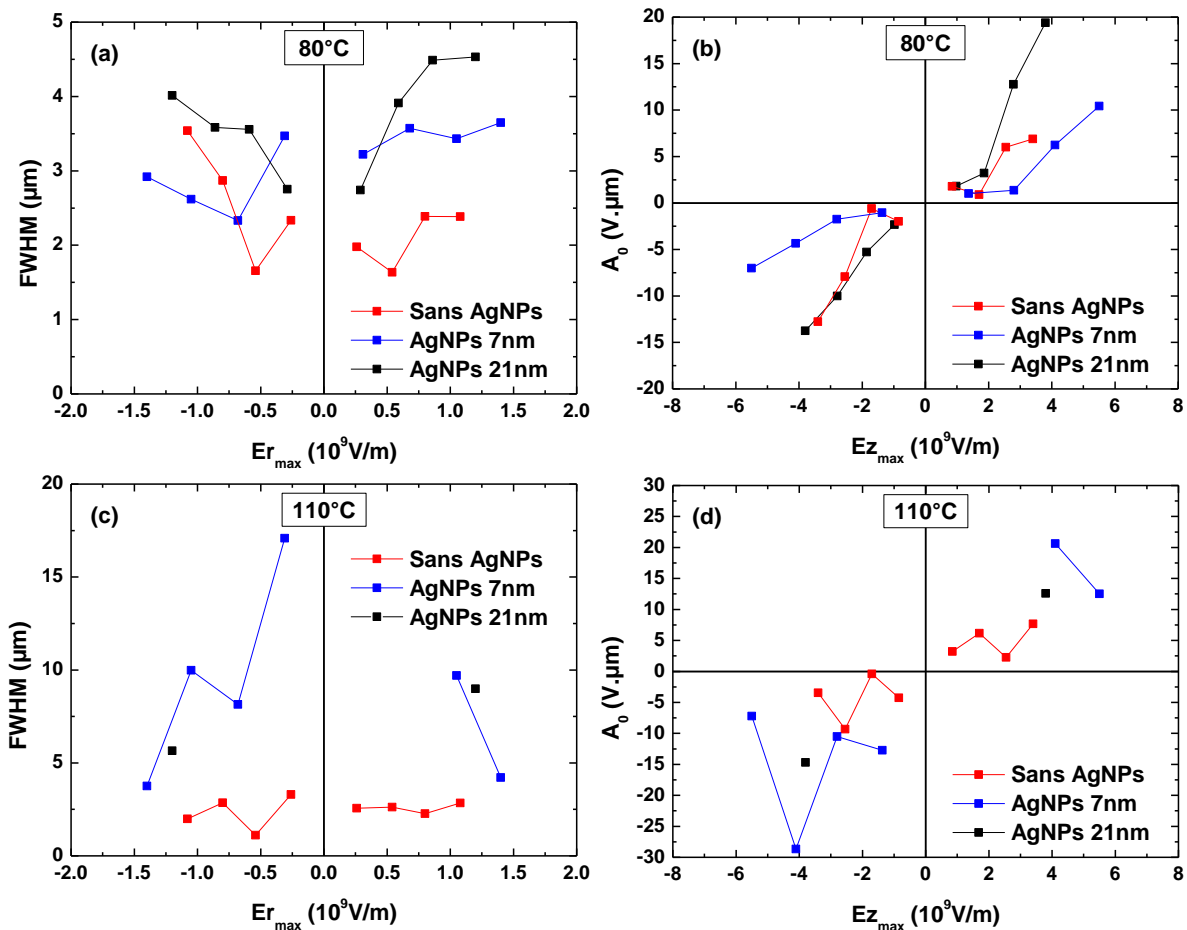


Figure III.9. Evolution de (a) la FWHM en fonction du champ $E_{r,max}$ et (b) de l'aire en fonction du champ $E_{z,max}$ pour une température de 80°C. Evolution de (c) la FWHM en fonction du champ $E_{r,max}$ et (d) de l'aire en fonction du champ $E_{z,max}$ pour une température de 110°C.

4) Conclusion

Cette étude nous a permis de confirmer que la température avait une influence notable sur l'injection de charge :

- A faible température ($25^{\circ}\text{C} < T < 50^{\circ}\text{C}$), l'influence des nanoparticules est faible. En effet, on observe que l'aire sous le pic de potentiel est légèrement plus faible quand le plan de nanoparticules est proche de la surface (i.e. distance de 7nm) comparé au SiO_2 seul ou au cas où le plan est loin de la surface (i.e. 21nm). C'est-à-dire que la présence du plan de AgNPs proche de la surface limite légèrement l'injection de charge à température proche de l'ambiante.
- A haute température ($80^{\circ}\text{C} < T < 110^{\circ}\text{C}$), l'influence des nanoparticules est importante. A 80°C , la présence des AgNPs proches de la surface a un effet retardateur par rapport à l'influence de la température sur l'injection de charge. En effet, à 80°C la quantité de charge injectée est moindre quand le plan est proche de la surface, comparé au cas du SiO_2 seul ou au cas où le plan est loin de la surface (i.e. 21nm). En revanche à 110°C , la quantité de charge injectée dans la couche nanocomposite est légèrement plus importante que dans le SiO_2 seul, et ce quelle que soit la position du plan de AgNPs.

III. Etude de la dissipation des charges dans une couche mince nanocomposite : influence de la position du plan de nanoparticules

1) Dynamique de dissipation de charge dans une couche homogène de SiO₂

La figure III.10 présente l'évolution des profils de potentiel au cours du temps après injection à respectivement +30V (Figure III.10.a) et -30V (Figure III.10.b). On constate que, quelle que soit la polarisation utilisée, le profil reste gaussien au cours du temps. De plus, l'amplitude du signal diminue et la largeur du pic semble augmenter au cours du temps. A ce stade, aucune différence de dynamique n'est observée entre les polarisations positives et négatives.

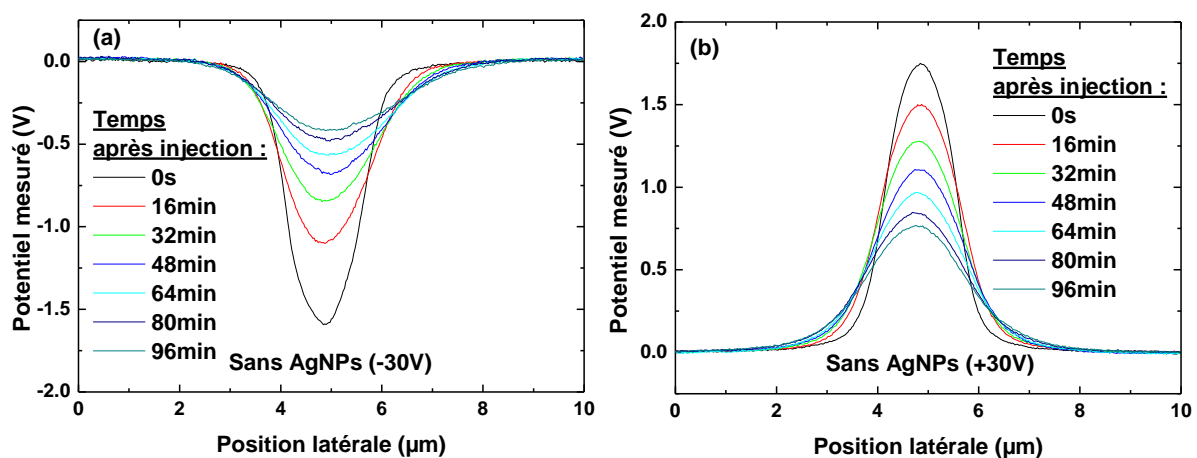


Figure III.10. Evolution du profil de potentiel au cours du temps après l'injection pour une tension d'injection de (a) -30V et (b) +30V dans une couche de 150nm de SiO₂.

Pour mieux identifier la dynamique de dissipation des charges, la figure III.11 compare l'évolution du maximum de potentiel normalisé V_{mn} (Figure III.11.a), de l'élargissement du pic ΔW (Figure III.11.b) et de l'aire normalisée A_n (Figure III.11.c) en fonction du temps pour les différentes tensions d'injection. On constate tout d'abord que, quelle que soit la tension ou la polarisation choisie, l'évolution au cours du temps des paramètres (V_{mn} , ΔW ou A_n) est similaire, excepté pour les tensions les plus faibles ($\pm 10V$). Plusieurs aspects peuvent se combiner pour expliquer ce comportement. (i) Du point de vue de la mesure, la faible amplitude du pic de potentiel pour ces valeurs de tensions (cf. Figure III.1), entraîne une erreur de mesure plus importante quand l'amplitude du pic commence à décroître. (ii) Du point de vue des phénomènes physiques, une explication possible est que les charges injectées à $\pm 10V$ soient piégées sur des niveaux énergétiques peu profonds et qu'elles auront donc tendance à se dépiéger plus vite.

Par conséquent, les tendances étant similaires nous nous limiterons pour l'étude en température à ne présenter l'évolution que pour une seule tension.

Concernant la dynamique des charges, on constate que :

- Le maximum de potentiel normalisé (Figure III.11.a) décroît plus rapidement au cours du temps que l'aire normalisée (Figure III.11.c). En effet, on obtient une perte entre 30% et 60% pour V_{mn} et entre 20% et 40% pour A_n au bout de 70 minutes.
- Le faible élargissement du pic au cours du temps (Figure III.11.b). En effet, on obtient un élargissement entre $0.6\mu\text{m}$ et $1.2\mu\text{m}$ qu'il faut comparer à la FWHM initiale autour de $1.2\mu\text{m}$ - $1.5\mu\text{m}$ (Figure III.1.b). Cet élargissement explique la décroissance plus rapide de V_{mn} par rapport à A_n . Une vitesse d'élargissement moyenne SW_{moy} de $12.9\text{nm}/\text{min} \pm 5.1\text{nm}/\text{min}$, a été obtenue en déterminant la pente de l'ensemble des courbes (sauf $\pm 10\text{V}$ qui n'ont pas un comportement représentatif de la tendance générale à cause d'une décroissance très rapide ou une mesure incomplète) et en faisant la moyenne et l'écart type.

A partir de ces résultats on peut mettre en évidence que les charges se dissipent selon deux mécanismes : un mécanisme de transport de charge en latéral (i.e. élargissement du pic de potentiel) et un mécanisme de transport en volume (décroissance simultanée de V_{mn} et A_n).

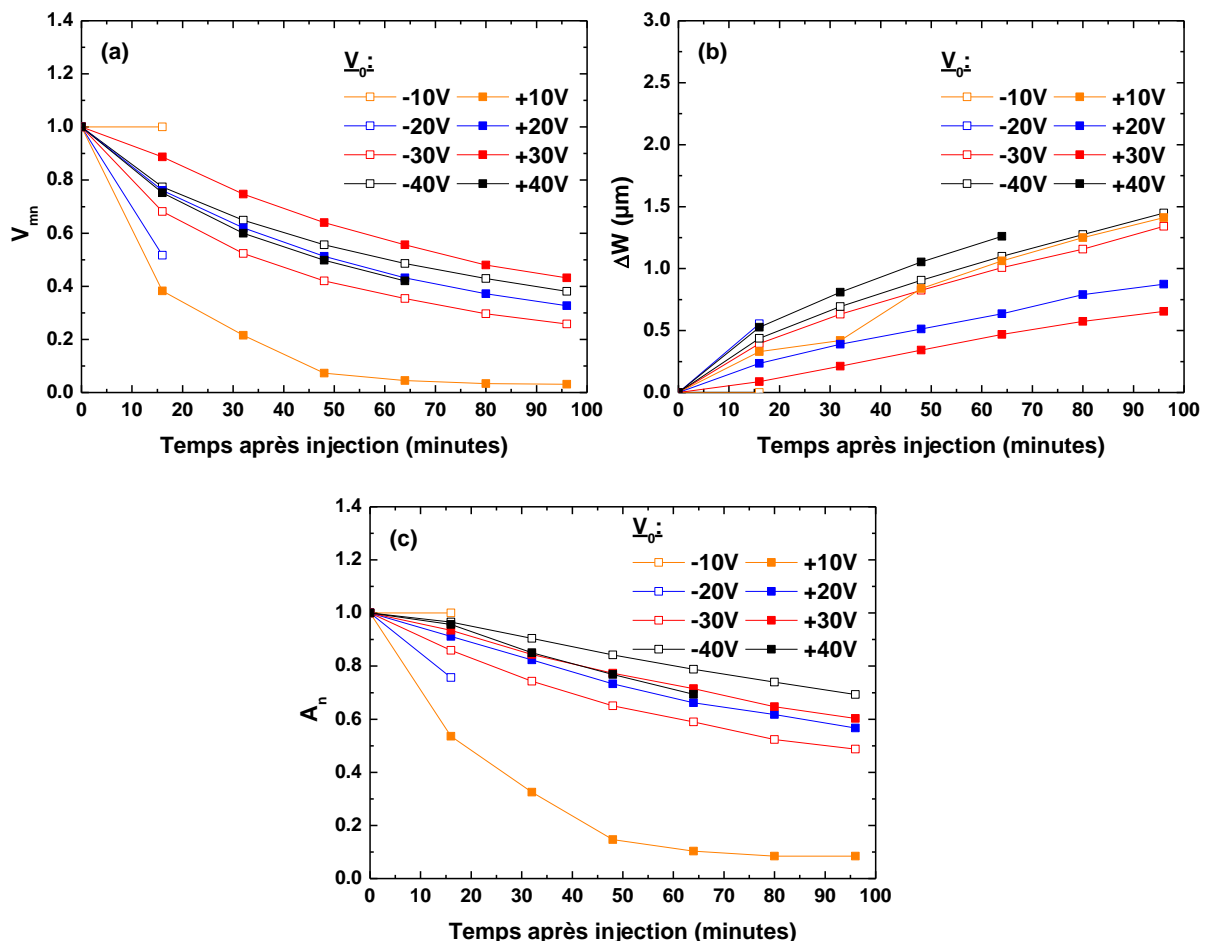


Figure III.11. Evolution du (a) maximum de potentiel normalisé V_{mn} , (b) de l'élargissement ΔW et (c) de l'aire normalisée A_n en fonction du temps après injection dans la couche de SiO_2 pour différentes tensions d'injection.

2) Dynamique d'injection de charge dans les couches nanocomposites

L'évolution des profils de potentiel au cours du temps après une injection de 1min à -30V est similaire pour le SiO₂ seul et pour les couches nanocomposites ayant un plan de nanoparticules situées à 7nm (Figure III.12.a) et à 21nm (Figure III.12.b) de la surface. En effet, le signal garde une forme gaussienne, et l'amplitude du signal diminue alors que la largeur du pic semble augmenter au cours du temps.

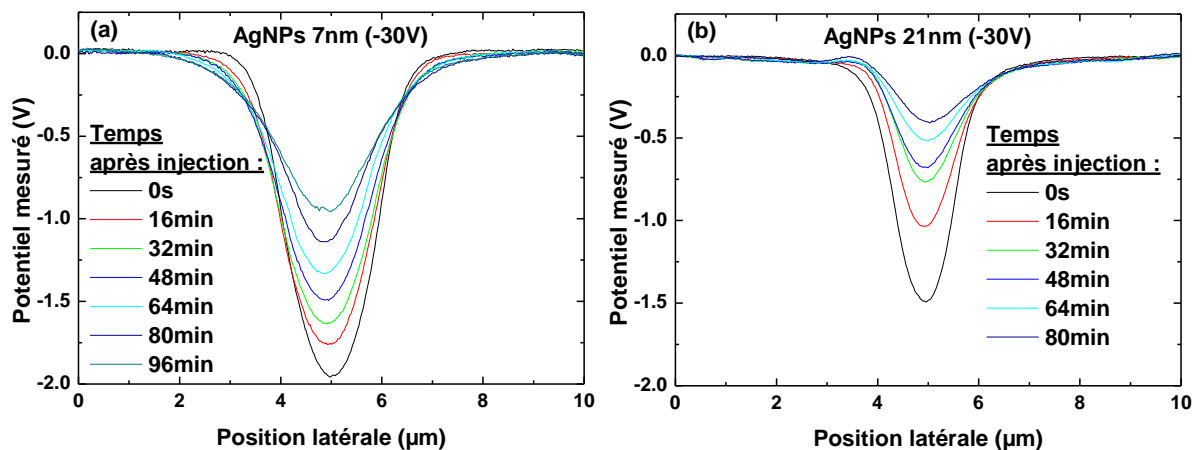


Figure III.12. Evolution du profil de potentiel au cours du temps après l'injection pour une tension d'injection de -30V dans une couche nanocomposite ayant un plan de AgNPs située à (a) 7nm de la surface et (b) 21nm de la surface.

La figure III.13 compare l'évolution du maximum de potentiel normalisé V_{mn} (Figure III.13.a), de l'élargissement du pic ΔW (Figure III.13.b) et de l'aire normalisée A_n (Figure III.13.c) en fonction du temps pour les différentes tensions d'injection. Pour les couches nanocomposites, on constate que, quelle que soit la position du plan de nanoparticules, la dynamique de dissipation des charges est similaire.

- Le maximum de potentiel normalisé (Figure III.13.a et Figure III.13.d) décroît plus rapidement au cours du temps que l'aire normalisée (Figure III.13.c et Figure III.13.f). En effet, on obtient une perte entre 30% et 60% pour V_{mn} et entre 20% et 40% pour A_n au bout de 70 minutes.
- Un élargissement modéré du pic au cours du temps (Figure III.13.b et Figure III.13.e). En effet on obtient un élargissement entre 0.6µm et 1.2µm qu'il faut comparer à la FWHM initiale autour de 0.8µm-2.4µm (Figure III.5.c et III.5.d). Cet élargissement explique la décroissance plus rapide de V_{mn} par rapport à A_n . Une vitesse d'élargissement SW_{moy} de 6.1nm/min \pm 3.7nm/min et de 9.1nm/min \pm 2.8nm/min ont été obtenues pour les matériaux nanocomposites présentant un plan de AgNPs positionné à respectivement 7nm et 21nm. La vitesse d'étalement a été déterminée à partir de la pente de l'ensemble des courbes exceptée celle à +30V pour 7nm dont le comportement n'est pas représentatif de la tendance générale (à cause d'une perte de signal importante avant la fin de la mesure).

A partir de ces résultats on peut également mettre en évidence que, comme pour la couche de SiO_2 , les charges se dissipent selon deux mécanismes : un mécanisme de transport de charge en latéral (i.e. élargissement du pic de potentiel) et un mécanisme de transport en volume (décroissance simultanée de V_{mn} et A_n).

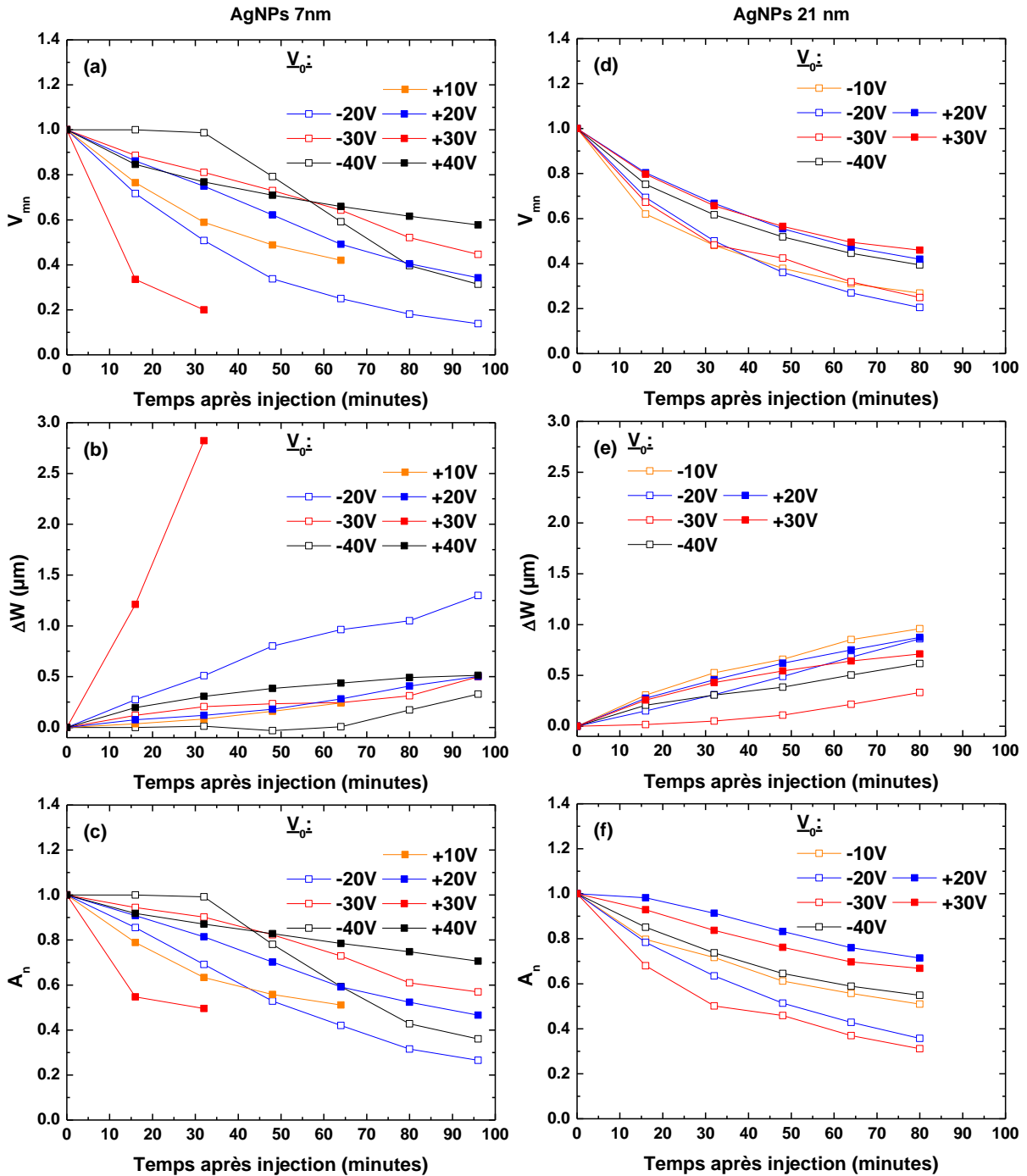


Figure III.13. Evolution (a) du maximum de potentiel normalisé V_{mn} , (b) de l'élargissement ΔW et (c) de l'aire normalisée A_n pour une couche nanocomposite ayant un plan de AgNPs situé à 7nm de la surface. Evolution (d) du maximum de potentiel normalisé V_{mn} , (e) de l'élargissement ΔW et (f) de l'aire normalisée A_n pour une couche nanocomposite ayant un plan de AgNPs situé à 21nm de la surface.

3) Influence de la position du plan de nanoparticules sur la dynamique de dissipation des charges

La figure III.14.a compare les dynamiques de décroissance de l'aire normalisée A_n et du maximum de potentiel normalisé V_{mn} qui sont similaires pour les couches de SiO_2 nanocomposite ou non.

La décroissance de l'aire normalisée est plus lente pour le SiO_2 et pour un nanocomposite ayant un plan de AgNPs positionné loin de la surface, ce qui implique une meilleure rétention des charges. De plus, on constate que lorsque le plan de nanoparticules est proche de la surface (i.e. 7nm), la vitesse de décroissance du maximum de potentiel normalisé V_{mn} et de l'aire normalisée A_n sont comparables, ce qui est le signe d'une dissipation de charge majoritairement en volume.

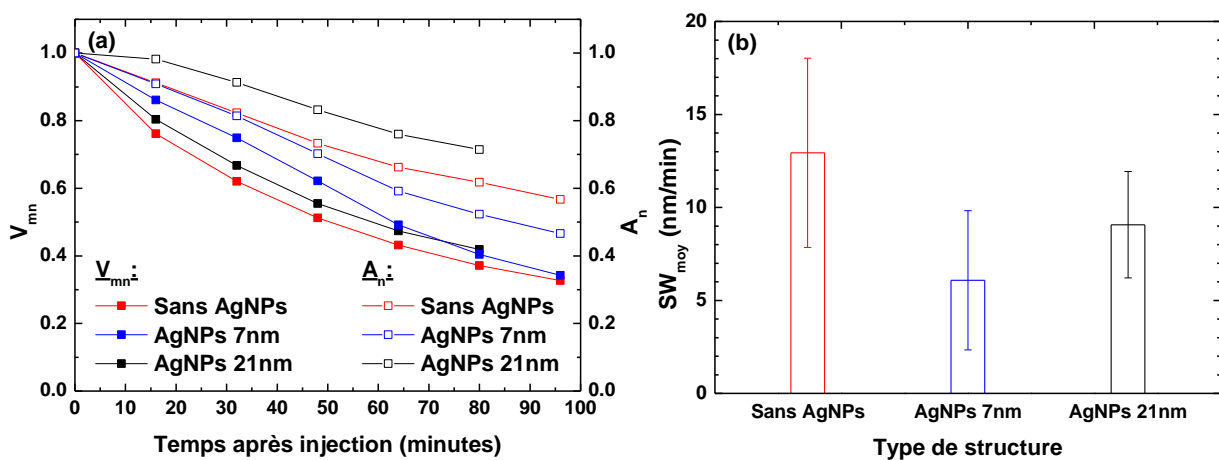


Figure III.14. (a) Evolution du maximum de potentiel normalisé V_{mn} et de l'aire normalisée A_n en fonction du temps pour une tension d'injection de +20V dans les différentes structures et (b) vitesses moyennes d'étalement SW_{moy} dans les différentes structures.

Au bout de 80min, la décroissance de potentiel est de 37% pour le SiO_2 et de 40.5-24% pour les nanocomposites. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Lwin *et al.*⁸ pour des nanocomposites SiO_2/Pt . En effet, pour des temps de décroissance comparables aux nôtres, les auteurs obtiennent une décroissance de potentiel de 64.4% pour des nanoparticules d'au et de 36.2% pour des nanoparticules de Pt.

La figure III.14.b représente l'évolution de la vitesse d'étalement moyenne SW_{moy} des charges pour chacune des structures. Nous pouvons constater que, malgré les dispersions importantes autour des valeurs moyennes, la vitesse d'étalement est plus faible quand le plan de AgNPs se trouve proche de la surface, et que la vitesse augmente quand le plan s'éloigne pour tendre vers la valeur obtenue pour le SiO_2 seul.

En présence d'un plan de nanoparticules à 7nm de la surface, la vitesse d'étalement est du même ordre de grandeur que celles obtenues par Lwin *et al.*⁸, dans le cas de nanoparticules d'au (5.4nm/min), et de Pt (1.5nm/min) dans une matrice de Al_2O_3 . Pour ces structures, la différence de vitesse d'étalement constatée entre l'au et le Pt est expliquée par une probabilité de passage d'une nanoparticule à l'autre par effet tunnel 3 fois plus grande pour l'au.

IV. Etude la décroissance des charges dans une couche mince nanocomposite : influence de la température

1) Influence de la température sur la dynamique de dissipation de charge dans une couche homogène de SiO₂

La figure III.15 compare, pour différentes températures, l'évolution du maximum de potentiel normalisé V_{mn} , de l'aire normalisée A_n et de l'élargissement ΔW du pic en fonction du temps.

- A température ambiante, la diminution du maximum de potentiel normalisé et de l'aire normalisée A_n (Figure III.15.a) et l'étalement (Figure III.15.b) sont quasi linéaires.
- Quand la température augmente, la diminution du maximum de potentiel normalisé V_{mn} et de l'aire normalisée A_n suivent la même dynamique et présentent deux zones aux comportements différents. Pour $t < 16$ min, la décroissance est linéaire et rapide. Au-delà, la décroissance est plus lente. Pour une température de 110°C, un comportement étonnant est observé avec une diminution très lente du maximum de potentiel normalisé et de l'aire normalisée.
- On constate que quelle que soit la température, la vitesse d'étalement moyenne SW_{moy} (encart Figure III.15.b) reste faible et quasi indépendante de la température. Cette fois-ci, cette observation ne va pas dans le sens des travaux de Hugues⁶ puisque nous ne constatons pas d'évolution importante malgré l'augmentation de la température, alors que la mobilité des électrons augmente fortement.

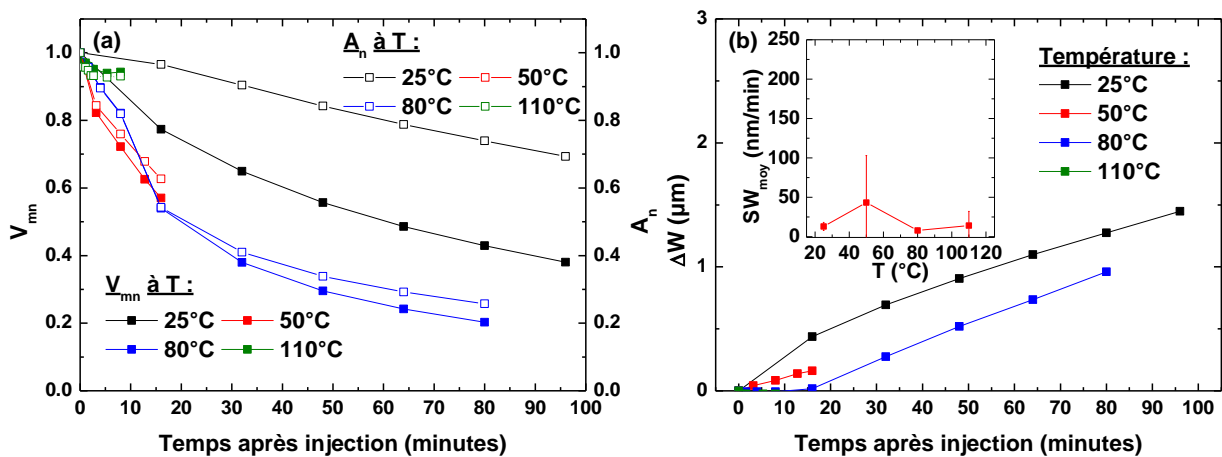


Figure III.15. Evolution au cours du temps après injection (a) du maximum de potentiel normalisé V_{mn} et de l'aire normalisée A_n et (b) de l'élargissement ΔW du pic (En encart : vitesses d'étalement moyennes SW_{moy} en fonction de la température) dans une couche de SiO₂ (épaisseur 150nm) pour différentes températures. Injection à -40V pendant 1min.

2) Influence de la température sur la dynamique de dissipation de charge dans une couche nanocomposite

Concernant la couche nanocomposite présentant un plan de nanoparticules à 7nm de la surface, les figures III.16.a et III.16.c comparent, pour différentes températures, l'évolution du maximum de potentiel normalisé V_{mn} , de l'aire normalisée A_n et de l'élargissement du pic ΔW en fonction du temps. Comme nous pouvions le prévoir, la vitesse de dissipation des charges (i.e. la vitesse de décroissance de V_{mn} et A_n) augmente avec la température.

- A 25°C, deux phases sont observées : pour $t < 30$ min, un plateau est observé (V_{mn} et A_n diminuent très faiblement). Pour $t > 30$ min, une décroissance plus rapide est obtenue. L'élargissement reste quant à lui faible au cours du temps (Figure III.16.b).
- Pour une température comprise entre 50°C et 110°C, la vitesse de décroissance de V_{mn} et de A_n , ainsi que l'élargissement du pic, augmentent avec la température. De plus, la vitesse d'étalement des charges (encart figure III.16.c) augmente fortement avec la température en particulier à partir de 80°C.

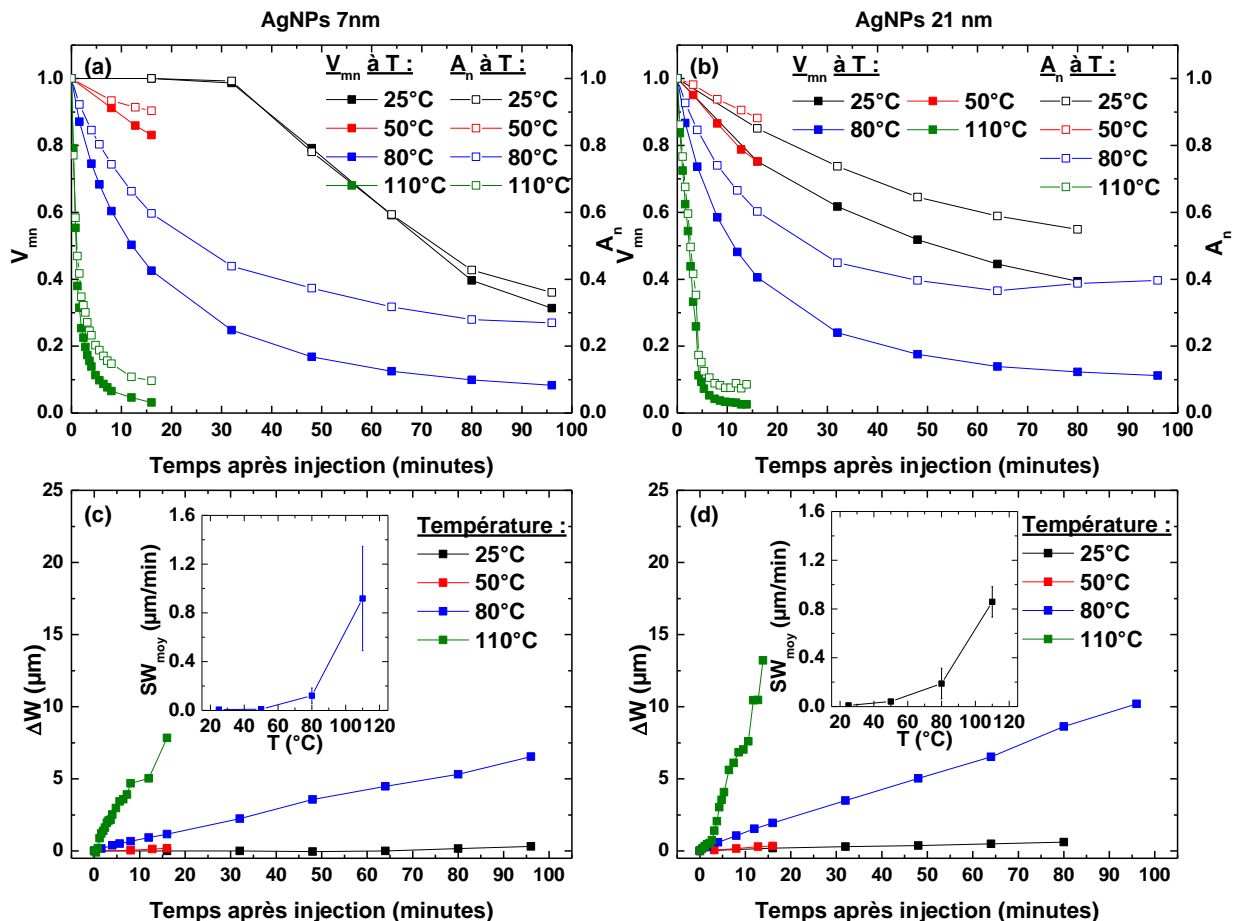


Figure III.16. Evolution au cours du temps après injection du maximum de potentiel normalisé V_{mn} et de l'aire sous le pic normalisée A_n dans un nanocomposite ayant un plan de AgNPs (a) à 7nm de la surface et (b) à 21nm de la surface. Evolution au cours du temps après injection de l'élargissement ΔW du pic (En encart : vitesses d'étalement moyennes SW_{moy} en fonction de la température) dans un nanocomposite ayant un plan de AgNPs (c) à 7nm de la surface et (d) à 21nm de la surface. Injection à -40V pendant 1min.

Les figures III.16.b et III.16.d comparent, pour différentes températures, l'évolution du maximum de potentiel normalisé V_{mn} , de l'aire normalisée A_n et de l'élargissement ΔW du pic, à différentes températures, pour la couche nanocomposite présentant un plan de nanoparticules à 21nm de la surface. Un comportement similaire à celui de la couche présentant un plan de AgNPs à 7nm de la surface est observé, avec une dynamique de dissipation de charge qui augmente avec la température. De plus, la vitesse d'étalement des charges (encart figure III.16.d) augmente fortement avec la température en particulier à partir de 80°C.

3) Influence de la présence du plan de nanoparticules sur le phénomène de dissipation de charge – effet de la température

A 25°C, nous avons vu que la décroissance de l'aire normalisée était plus lente dans le SiO₂ et dans le cas d'un plan de AgNPs positionné loin de la surface (figure III.14.a), ce qui implique une meilleure rétention des charges par rapport au cas où les AgNPs sont proches de la surface.

Quand la température augmente, les dynamiques de dissipation de charge (aire ou maximum de potentiel) sont très proches quelle que soit la structure étudiée. Par exemple, pour 80°C, on constate la même dynamique de décroissance de l'aire normalisée quelle que soit la structure (Figure III.17.a). Cela est le signe d'un mécanisme de dissipation des charges en volume similaire. La figure III.17.b compare la vitesse d'étalement moyenne SW_{moy} pour chaque structure en fonction de la température. Nous constatons que pour le SiO₂ la vitesse d'étalement reste très faible et constante au cours du temps. Dans le cas des couches nanocomposites, un comportement similaire est obtenu pour les deux positions du plan de NPs. On observe une augmentation de la vitesse d'étalement avec la température à partir de 80°C. Ce qui implique qu'à haute température le mécanisme d'étalement latéral des charges est favorisé dans les couches nanocomposites.

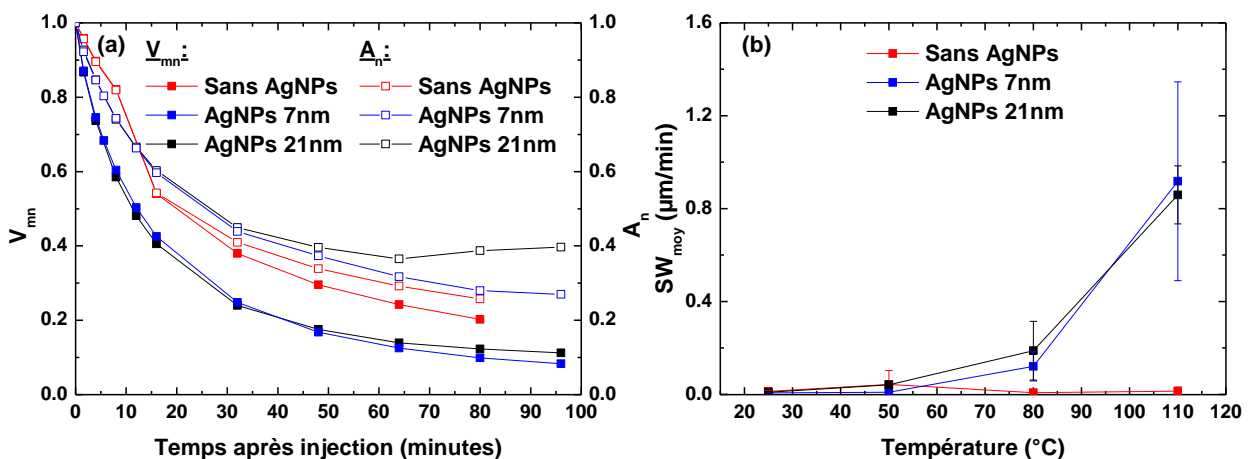


Figure III.17. (a) Evolution des grandeurs normalisées au cours du temps à 80°C (injection à -40V pendant 1min) et (b) vitesse d'étalement moyenne en fonction de la température pour chaque structure.

4) Conclusion

En ce qui concerne le SiO₂, l'augmentation de la température induit une accélération de la dissipation des charges dans le volume sans pour autant influencer leur vitesse d'étalement latéral. A température ambiante, la présence des AgNPs proche de la surface améliore la rétention des charges. En revanche, quand la température augmente, la présence des AgNPs a un impact délétère sur la rétention des charges. En effet, à partir de 80°C, on observe une accélération de la dissipation des charges dans le volume identique pour toutes les structures alors que la vitesse d'étalement latéral des charges augmente fortement pour les couches nanocomposites.

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de la présence d'un plan de nanoparticules d'argent enfoui dans une matrice de SiO_2 , sur le phénomène d'injection et de transport de charge. Pour cela, nous avons observé différents paramètres tels que la position du plan de nanoparticules et la température.

La modélisation par éléments finis nous a permis de montrer la présence d'un renforcement du champ électrique sous la pointe induit par la présence des AgNPs. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le plan de AgNPs est proche de la surface.

A température ambiante, l'influence de la présence du plan de AgNPs est limitée. En effet, concernant l'injection de charge, on observe que l'aire sous le pic de potentiel est légèrement plus faible quand il est proche de la surface (i.e. distance de 7nm) comparé au SiO_2 seul ou au cas où il est éloigné de la surface (i.e. distance de 21nm). Par conséquent, sa présence près de la surface limite légèrement l'injection de charge pour les températures proches de la température ambiante. De plus, la vitesse d'étalement des charges est légèrement plus faible quand le plan de AgNPs se trouve près de la surface, alors que les dynamiques de dissipation volumique sont comparables.

Quand la température augmente, l'influence du plan de AgNPs devient plus importante et dépend de la température. A 80°C , il influence principalement l'injection de charge. En effet, sa présence proche de la surface a un effet retardateur par rapport à l'influence de la température sur l'injection de charge. La quantité de charge injectée est moindre quand le plan est proche de la surface, comparé au cas du SiO_2 seul ou au cas où le plan est loin de la surface (i.e. 21nm). La dynamique de dissipation des charges dans le volume est similaire pour toutes les structures et la vitesse d'étalement légèrement plus élevée que pour le SiO_2 . A 110°C , la présence du plan de AgNPs influence principalement l'étalement latéral des charges. Cela se traduit par une vitesse d'étalement latéral des charges beaucoup plus importante pour les couches nanocomposites. Nous avons d'ailleurs vu que l'étude en température montrait ses limites : il pourrait s'avérer compliqué d'étudier ces phénomènes à des températures élevées (i.e. supérieures à 110°C). En effet, d'un point de vue expérimental nous avons vu que la mesure de la modification du potentiel de surface résultant de l'injection de charge n'était pas toujours possible (endommagement de la couche ou transport de charge trop rapide). De plus, à haute température un phénomène de migration de l'Ag est possible, ce qui augmenterait la densité de charge présente⁹.

Etudier plus en détail l'influence de la position du plan sur la rétention de charge serait intéressant puisque les phénomènes de piégeage-dépiégeage sont aussi importants lors de l'injection (disponibilité des pièges) que lors du transport (mobilité des charges). Quelques techniques existent à l'échelle macroscopique (spectroscopie de pièges¹⁰) mais ne sont pas encore complètement développées pour des nanocomposites. Evidemment, l'objectif final serait d'aboutir à une cartographie en 3D de la distribution de charge afin de savoir où elles se situent dans le volume : cela permettrait d'étudier l'influence du plan de nanoparticules quelle que soit la température et de connaître la dynamique des charges en volumes au cours de temps. Pour cela, il faut faire appel à des méthodes KPFM combinées à l'EFDC qui demandent deux étapes : une mesure des courbes de force ainsi qu'une modélisation des interactions. Le

problème de cette méthode réside dans le fait que plusieurs distributions peuvent donner des courbes identiques¹¹.

VI. Références bibliographiques

1. Villeneuve-Faure, C., Makasheva, K., Bonafos, C., Despax, B., Boudou, L., Pons, P. and Teyssedre, G. Kelvin force microscopy characterization of charging effect in thin a-SiO_xN_y:H layers deposited in pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition process by tuning the Silicon-environment. *J. Appl. Phys.* **113**, 204102 (2013).
2. Mortreuil, F., Boudou, L., Makasheva, K., Teyssedre, G. and Villeneuve-Faure, C. Influence of dielectric layer thickness on charge injection, accumulation and transport phenomena in thin silicon oxynitride layers: a nanoscale study. *Nanotechnology* **32**, (2020).
3. Villeneuve-Faure, C., Makasheva, K., Boudou, L. and Teyssedre, G. Charge injection in thin dielectric layers by atomic force microscopy: Influence of geometry and material work function of the AFM tip on the injection process. *Nanotechnology* **27**, (2016).
4. Makasheva, K., Villeneuve-Faure, C., Bonafos, C., Laurent, C., Pugliara, A., Despax, B., Boudou, L. and Teyssedre, G. Dielectric Engineering of Nanostructured Layers to Control the Transport of Injected Charges in Thin Dielectrics. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **15**, 839–848 (2016).
5. Rigoudy, C. Couches minces diélectriques avec des inclusions de nanoparticules d'argent réalisées par voie plasma conçues pour le contrôle du gradient de charges électriques sous irradiation électronique pour des applications spatiales. (Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse) (2019).
6. Hughes, R. C. Hole mobility and transport in thin SiO₂ films. *Appl. Phys. Lett.* **26**, 436–
7. Zhou, Y., Hu, J., Dang, B. & He, J. Titanium oxide nanoparticle increases shallow traps to suppress space charge accumulation in polypropylene dielectrics. *RSC Adv.* **6**, 48720–48727 (2016).
8. Lwin, Z. Z. *et al.* Localized charge trapping and lateral charge diffusion in metal nanocrystal-embedded High- κ /SiO₂ gate stack. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 222102 (2011).
9. Riva, R., Buttay, C., Allard, B. & Bevilacqua, P. Migration issues in sintered-silver die attaches operating at high temperature. *Microelectron. Reliab.* **53**, 1592–1596 (2013).
10. Lang, D. V. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. *J. Appl. Phys.* **45**, 3023–3032 (1974).
11. Abderrahmane, B. Modélisation multidimensionnelle des interactions électrostatiques pointe/diélectrique en microscopie à champ proche. (Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, 2015).

Chapitre IV : Etude des phénomènes d'injection et de transport de charge aux interfaces métal/diélectrique

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier les phénomènes d'injection et de rétention de charge aux interfaces métal/diélectrique. Plusieurs paramètres seront étudiés à l'aide des différentes structures MIM présentant des électrodes latérales (Chapitre II) :

- Le travail de sortie du métal. Nous essayerons de déterminer si la nature du métal utilisé pour les électrodes joue un rôle dans les mécanismes d'injection et de rétention de charge.
- La distance entre les électrodes D . Cela nous permettra d'identifier le rôle du champ électrique sur ces mécanismes.

Ce chapitre est structuré en cinq parties. Dans la première partie nous étudions l'influence des conditions de mesure sur l'apparition d'artefacts et sur la reproductibilité des résultats. Cette partie nous permet de valider notre protocole expérimental tout en mettant en évidence ses limites. La seconde partie est dédiée aux résultats expérimentaux obtenus sur les structures de type MIM avec les métaux Al, Au et Cu. La troisième partie porte sur la méthodologie d'extraction du profil de charge d'espace à partir du profil de potentiel de surface. Nous focaliserons notre attention sur les structures Al/SiN_x. La quatrième partie est consacrée à l'étude de la dissipation des charges au cours du temps, après injection, dans les structures Al/SiN_x et Au/SiN_x. Enfin la dernière partie est dédiée aux conclusions et questions encore ouvertes relatives à cette problématique.

I. Impact des conditions de mesure sur la reproductibilité des résultats

En préambule à l'étude des phénomènes d'injection et de rétention de charge se produisant aux interfaces métal/diélectrique, il convient de s'intéresser à la reproductibilité de la mesure du potentiel de surface par KPFM et à l'influence des conditions expérimentales sur cette dernière. Pour cela, nous allons étudier le cas d'une interface Al/SiN_x avec une distance inter-électrode de 20μm.

1) Influence de l'orientation de l'échantillon

Lors de la mesure du potentiel de surface, la première étape est d'installer et de positionner l'échantillon. Cette étape est cruciale car elle va influencer (i) la précision de la mesure en minimisant les capacités parasites et (ii) la mesure de la distance inter-électrode D.

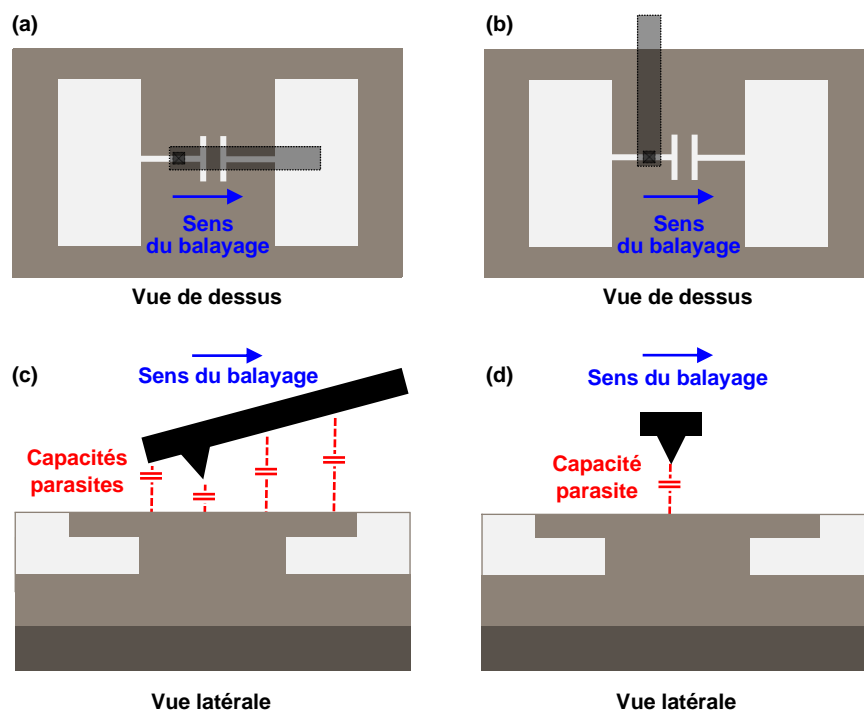


Figure IV.1. Schéma de mise en évidence de l'influence de l'orientation de la direction de balayage sur les capacités parasites. (a) Vue de dessus et (c) vue en coupe quand le bras de levier est perpendiculaire aux électrodes. (b) Vue de dessus et (d) vue en coupe quand le bras de levier est parallèle aux électrodes.

Concernant l'orientation de l'échantillon deux cas de figure sont possibles : soit le bras de levier est perpendiculaire aux électrodes (Figure IV.1.a), le bras de levier est parallèle aux électrodes (Figure IV.1.b). Lorsque le bras de levier est positionné perpendiculairement aux électrodes et que la sonde est au niveau de l'électrode de gauche, une contribution capacitive due au diélectrique et à l'électrode de droite apparaît (Figure IV.1.c). Cela entraîne une diminution de la sensibilité de la mesure due à un effet de moyenne (cf. Chapitre II – Partie I). En revanche, lorsque le bras de levier est parallèle aux électrodes le même environnement est présent simultanément sous la pointe et sous le bras, ce qui minimise les effets de moyenne et améliore

la sensibilité (Figure IV.1.d). Par conséquent, dans la suite des mesures nous choisirons de positionner l'échantillon de façon à ce que le bras de levier soit parallèle aux électrodes. Cette orientation (Figure IV.1.b) est cependant problématique pour l'encombrement (Annexe I). En effet, une fois en place, l'échantillon est difficilement manipulable car le risque d'endommagement des contacts électriques et mécaniques (i.e. laque d'argent) est important.

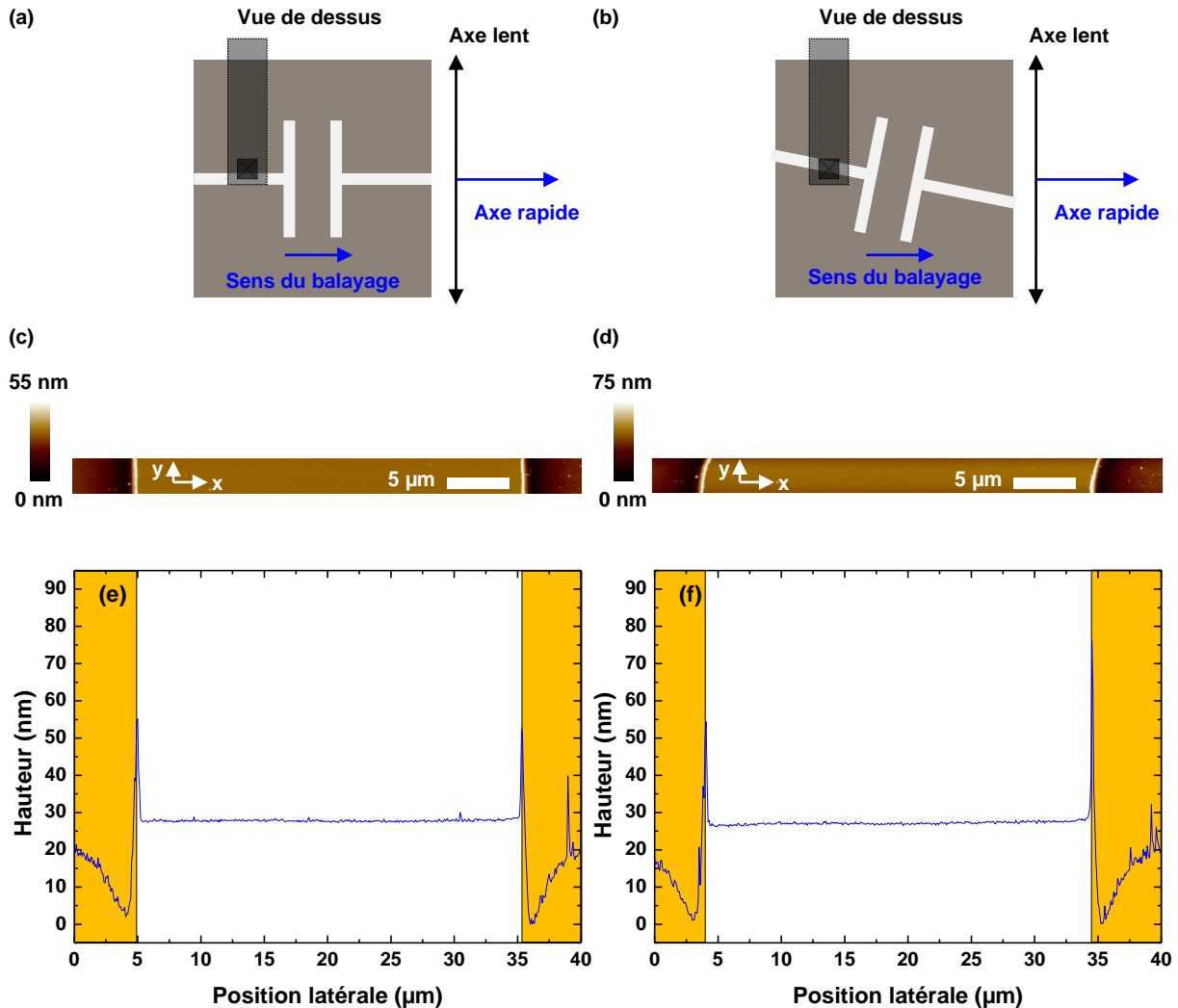


Figure IV.2. Cas où le bras est parfaitement parallèle aux électrodes : (a) schéma en vue de dessus, (c) cartographie et (e) profil de topographie. Cas où le bras fait un petit angle par rapport aux électrodes : (b) schéma en vue de dessus, (d) cartographie et (f) profil de topographie. L'axe rapide est situé selon l'axe x et l'axe lent selon y . Structure $\text{Au}/\text{SiN}_x/\text{Au}$ avec une distance $D=30\mu\text{m}$.

Malgré toutes les précautions prises, l'ajustement de la position de l'échantillon à l'aide de la caméra optique ne permet pas toujours de respecter un parfait parallélisme entre le bras de levier et les électrodes latérales. Lorsque le bras de levier est parfaitement parallèle aux électrodes (Figure IV.2.a), la direction de balayage est perpendiculaire aux électrodes. Par conséquent, la cartographie de la topographie permet une mesure directe de la distance inter-électrode (Figures IV.2.c et IV.2.e). En revanche, lorsque le bras de levier n'est pas parfaitement parallèle aux électrodes (Figure IV.2.b), la direction de scan n'est pas parfaitement perpendiculaire aux électrodes. Par conséquent, la cartographie de la topographie ne permet pas une mesure directe de la distance inter-électrode (Figures IV.2.d et IV.2.f). Si l'angle entre la direction de scan et

l'interface est proche de 90° , la distance inter-électrode sera légèrement surestimée. De façon générale, nous avons mesuré un écart d'environ $1.5\mu\text{m}$ entre la distance inter-électrode mesurée et sa valeur théorique. Si on impute cet écart uniquement à un problème d'orientation du bras de levier, cela correspondait à un angle de 18° entre le bras et la verticale (i.e. un angle de 72° entre la direction de scan et le bras de levier). Durant les mesures nous avons toujours conservé un angle inférieur à cette valeur, cet effet n'est donc a priori pas exclusivement lié à cette erreur de positionnement. Dans tous les cas, la présence de cet angle doit être évitée ou sa présence doit être au moins corrigée. Pour cela, la distance inter-électrode devra être déterminée sur la cartographie de topographie en prenant la perpendiculaire aux électrodes. Cette « correction » nécessite donc de mesurer à chaque fois une cartographie ce qui peut être problématique en termes de temps de mesure (i.e. suivi de cinétique).

2) Influence de la localisation spatiale

Pour étudier la reproductibilité de la mesure nous avons choisi de polariser les électrodes avec une différence de potentiel de 30V pendant 50min . Les figures IV.3.a et IV.3.b comparent les cartographies de topographie et de potentiel de surface après injection. Sur la figure IV.3.a on observe de part et d'autre les deux électrodes qui ont une altitude plus faible que le SiN_x . Sur la figure IV.3.b on constate que le potentiel de surface n'est plus homogène et qu'il a été modifié à proximité des électrodes à cause de la polarisation que nous avons appliquée.

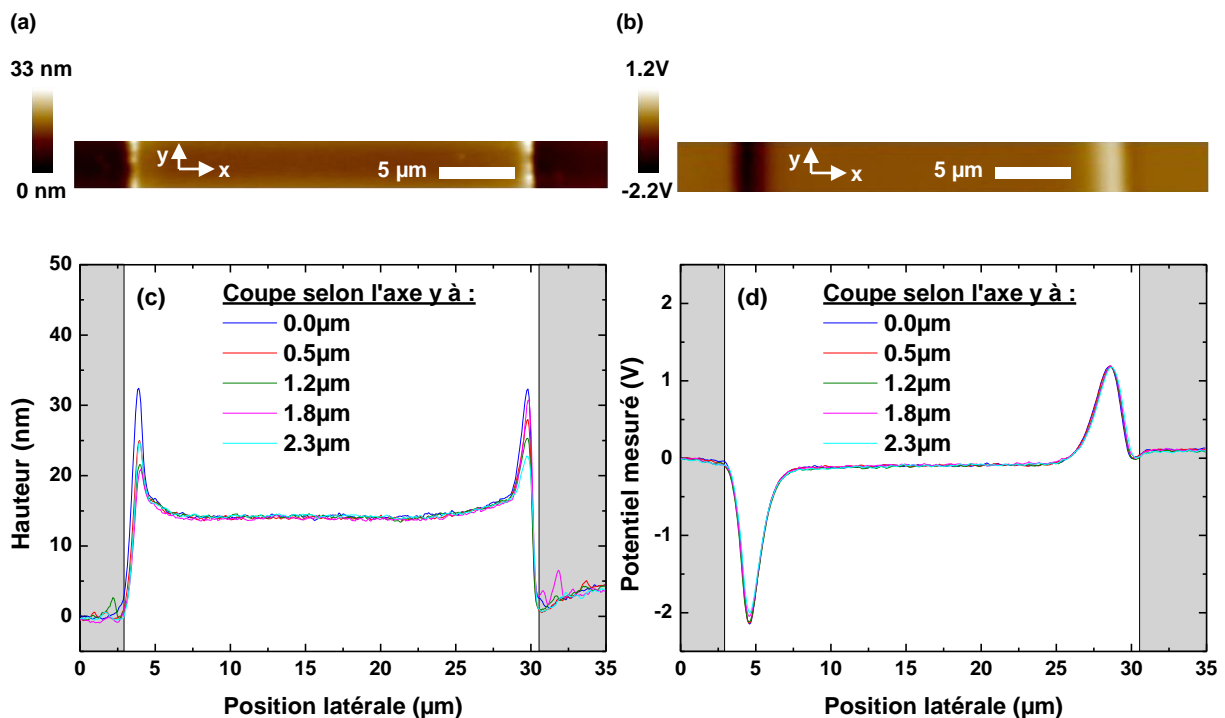


Figure IV.3. Cartographie (a) de la topographie et (b) du potentiel de surface mesuré par FM-KPFM après une polarisation de 50 minutes à 30V . Relevés des profils de (c) topographie et (d) potentiels de surface à différentes positions selon l'axe y . Structure $\text{Al/SiN}_x/\text{Al}$ avec une distance $D=20\mu\text{m}$.

Afin de nous assurer de la reproductibilité des résultats, nous avons choisi d'extraire, à partir des cartographies (Figures IV.3.a et b), plusieurs profils de topographie (Figure IV.3.c) et de potentiel de surface (Figure IV.3.d) en différentes localisations le long de l'axe y. On peut constater que les profils de topographie se superposent parfaitement démontrant une bonne homogénéité dans la distance inter-électrode (Figure IV.3.c). En effet, une distance de $27.5\mu\text{m} \pm 0.5\mu\text{m}$ est déterminée, ce qui correspond à une dispersion de 2%. On peut également constater que cette distance est supérieure à celle de $20\mu\text{m}$ prévue sur notre masque de photolithographie. De la même façon, on peut constater que les profils de potentiel de surface se superposent parfaitement démontrant également une bonne homogénéité et garantissant ainsi une bonne reproductibilité des mesures (Figure IV.3.d).

3) Influence du retrait du porte-pointe pendant la polarisation des électrodes

Pour étudier la dynamique d'injection de charge il faut pouvoir réaliser de façon successive différentes polarisations sur les électrodes. Toutefois, cette étape peut s'avérer complexe car le porte-pointe doit être retiré pendant la phase de polarisation de façon à ne pas endommager la pointe AFM (i.e. risque d'arc électrique). Afin d'étudier l'évolution du profil de potentiel en fonction du temps d'injection, nous avons mis en place ce protocole pour les structures Al/SiN_x ayant une distance inter-électrodes de $20\mu\text{m}$:

- Appliquer une différence de potentiel V_0 entre les électrodes pendant 10min,
- Mesurer la modification du potentiel de surface par FM-KPFM,
- Appliquer, à nouveau, une différence de potentiel V_0 entre les électrodes pendant 10min,
- Mesurer la modification de potentiel de surface par FM-KPFM,
- 5 polarisations successives seront réalisées de façon à obtenir une polarisation cumulée de 50min. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.4.

La figure IV.4.a compare les profils de topographie pour différents temps d'injection. Les différences observées entre ces profils laissent à penser que la zone étudiée peut être différente pour chaque mesure. Cela est lié au fait que le support de pointe est enlevé lors des phases de polarisation. La figure IV.4.b compare l'évolution des profils de potentiel pour différents temps de polarisation. On constate que l'évolution de l'amplitude des pics n'est pas liée au temps de polarisation. Par exemple, le pic de potentiel obtenu après une polarisation de 20min présente une amplitude plus faible que celui obtenu après une polarisation de 10min. Ces résultats mettent en évidence une hétérogénéité spatiale de l'injection des charges car pour une contrainte donnée, certaines zones présentent un profil de potentiel (i.e. une quantité de charges injectées) plus faible que d'autres.

Bien que les profils de topographie présentent des formes similaires après chaque polarisation, on constate des différences qui laissent penser que la zone scannée n'est pas la même à chaque fois. Cela est confirmé par les profils de potentiel de surface (Figure IV.4.b). En effet, on constate que le potentiel de surface ne présente pas une évolution monotone avec l'augmentation du temps de polarisation. Cela implique donc une hétérogénéité de l'injection des charges car pour une contrainte donnée, certaines zones présentent une injection de charge moindre par rapport à d'autres. Il nous faut donc faire en sorte que cette hétérogénéité n'impacte pas nos résultats.

Pour cela nous avons choisi de ne réaliser qu'une seule injection d'une durée de 50 minutes, et d'effectuer la mesure sur une fenêtre réduite, comme présenté dans le chapitre II. En procédant de cette façon, nous ne pourrons suivre la dynamique d'injection de charges (i.e. l'évolution des profils) qu'une fois le champ électrique externe supprimé (i.e. alimentation éteinte).

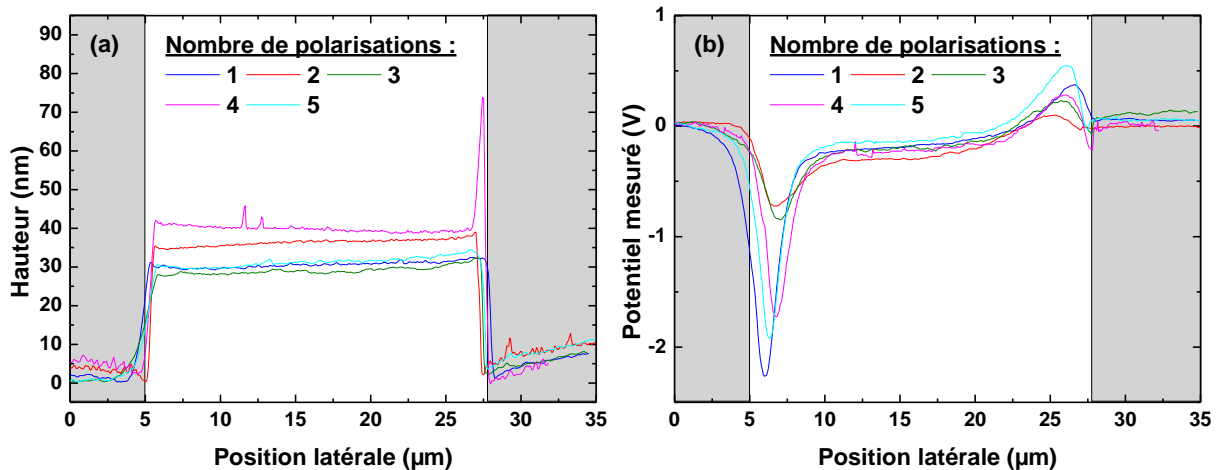


Figure IV.4. Evolution du profil (a) de topographie et (b) du potentiel de surface mesuré en fonction du nombre de polarisations (1 polarisation = 10min à 30V). Structure Al/SiN_x/Al avec une distance $D=20\mu\text{m}$.

4) Méthodologie mise en place pour assurer la reproductibilité des mesures

Au vu des résultats obtenus précédemment nous avons pu mettre en évidence que les conditions expérimentales impactaient la reproductibilité des mesures. Pour garantir la pertinence de nos résultats nous nous assurerons, durant les mesures, que :

- Le bras de levier soit parallèle aux électrodes et que la direction de balayage soit donc perpendiculaire aux électrodes. Cette précaution permet d'améliorer la sensibilité de la mesure de potentiel ainsi que la détermination exacte de la distance inter-électrode.
- Le signal soit extrait à partir d'une seule ligne et la mesure effectuée sur une bande restreinte. Nous considérons cette ligne comme étant représentative sur la fenêtre de mesure.
- La polarisation soit effectuée en une seule fois de façon à limiter le nombre de retraits du porte-pointe. Cela permet de travailler dans la même zone à chaque polarisation.

II. Influence de la nature de l'interface métal/SiN_x sur les profils de potentiel de surface après polarisation des électrodes

Nous allons présenter ici les résultats expérimentaux portant sur les mesures de potentiel de surface par FM-KPFM après polarisation des électrodes. Nous nous intéresserons, pour un métal donné, à l'influence de la tension de polarisation et de la distance inter-électrode sur le profil de potentiel de surface. L'étude des phénomènes d'injection de charge proprement dite sera réalisée dans la partie III, avec l'extraction du profil de charge d'espace résultant. L'étude de la dynamique de rétention sera elle traitée dans la partie IV.

1) Etude de l'interface Al/SiN_x

a) *Distance inter-électrode 30μm*

Pour les électrodes en Al distantes de 30μm, nous avons appliqué, pendant 50min, différentes polarisations, allant de 10V à 40V par pas de 10V. Les profils de potentiel de surface, mesurés par FM-KPFM, ont été comparés aux profils de topographie (Figure IV.5).

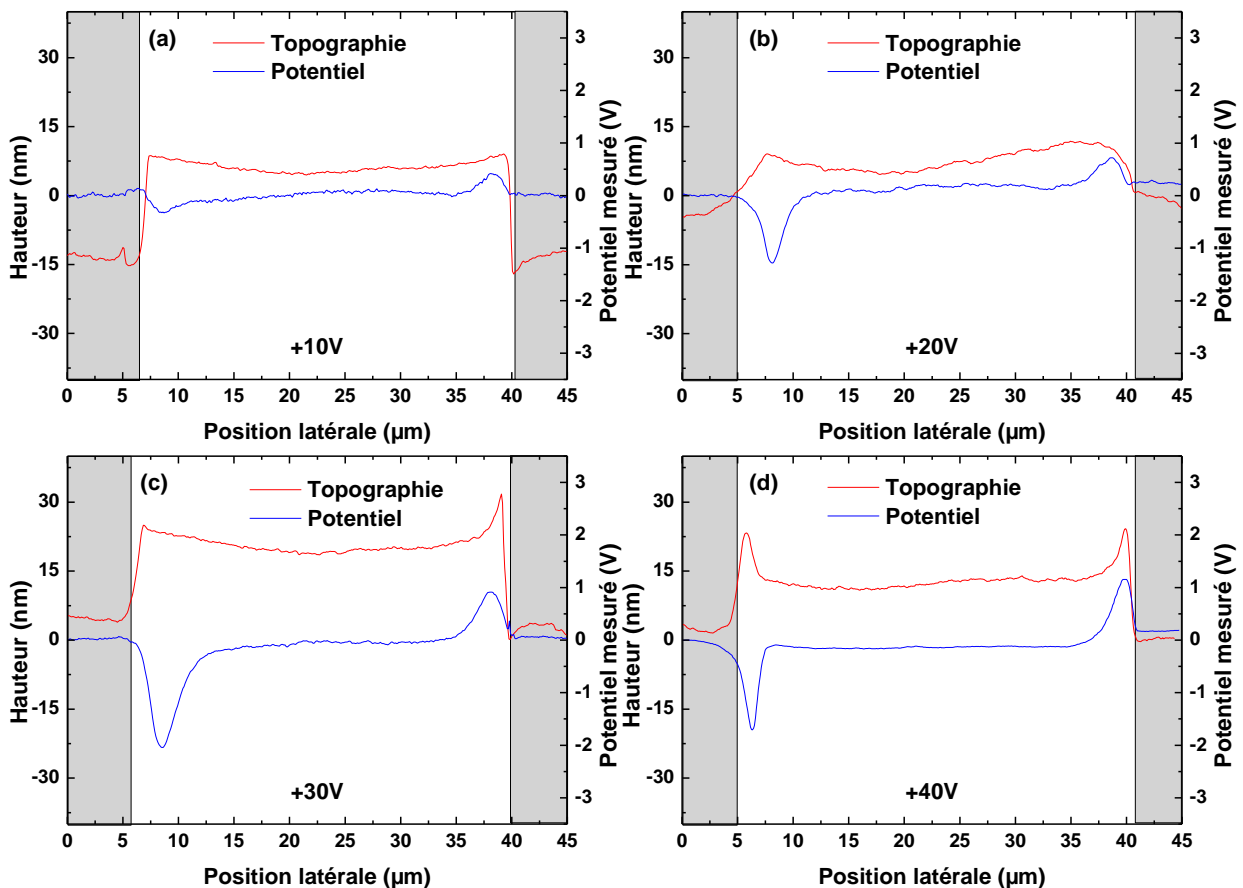


Figure IV.5. Profils de potentiel mesurés après 50 minutes de polarisation (masse appliquée à gauche et V_0 appliqué à droite) à (a) 10V, (b) 20V, (c) 30V et (d) 40V. Structure Al/SiN_x/Al avec une distance $D=30\mu\text{m}$.

Pour les tensions de polarisation inférieures à 40V, le profil de topographie est conforme à celui précédemment obtenu sans polarisation (Figure IV.4.a). Cela nous permet de positionner facilement l'anode et la cathode (en gris sur les figures IV.5). Concernant la polarisation à 40V deux pics apparaissent sur la topographie, dans la zone où le profil de potentiel est important, ce qui laisse à penser que nous sommes en présence d'un artefact de hauteur induit par la force électrostatique¹. Nous positionnerons donc l'interface de part et d'autre de ces pics. Une fois l'interface positionnée, il est possible de déterminer la distance inter-électrode moyenne égale à 35.9 μm , ce qui est proche de la valeur théorique de 30 μm .

Le même échantillon a été utilisé pour toutes les tensions. Par conséquent, à l'exception de la polarisation de 10V, l'échantillon n'est donc pas « vierge » à chaque mesure bien que nous attendions après chaque mesure que le potentiel de surface mesuré soit nul. L'effet cumulatif dû aux précédentes injections est donc ainsi à priori limité.

Concernant les profils de potentiel de surface, nous constatons l'apparition de deux pics de potentiel distincts séparés par un plateau de potentiel nul : un pic positif situé près de l'anode, et un pic négatif situé près de la cathode. En comparant les profils de potentiel on constate que quand la tension appliquée augmente, l'amplitude des deux pics de potentiel augmente. Les résultats obtenus ici sont conformes à ceux présentés dans la littérature. Les travaux de Mortreuil *et al.*² montrent des pics d'amplitude de $\pm 0.7\text{V}$ et de FWHM de 2.6-3 μm pour une tension appliquée de 20V pendant 1h sur une structure Al/SiN_x ayant une distance inter-électrode de 20 μm .

Pour aller plus loin dans cette analyse, nous avons représenté l'évolution de l'amplitude maximale V_{max} , de la position x_0 , de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et de l'aire A_0 en fonction de la tension appliquée V_0 pour les pics de potentiel de surface positif et négatif (Figure IV.6).

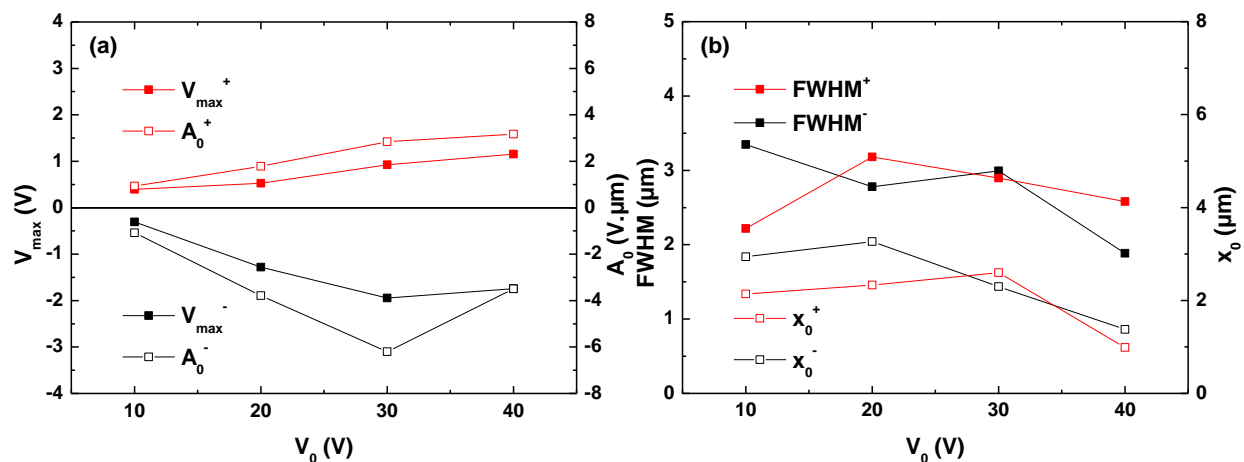


Figure IV.6. Evolution (a) du maximum de potentiel V_{max} et de l'aire A_0 et (b) de la FWHM et de la distance x_0 séparant le pic de l'électrode en fonction de la tension appliquée V_0 .

Nous pouvons ainsi constater que :

- Le maximum de potentiel V_{max} et l'aire sous le pic A_0 augmentent avec la tension appliquée, selon la même tendance (Figure IV.6.a). Cette augmentation est plus marquée pour les tensions négatives (i.e. électrons) que positives (i.e. trous).
- La largeur à mi-hauteur (FWHM) est peu sensible vis-à-vis de la tension de polarisation tandis que la distance entre l'interface et le maximum du pic x_0 varie très légèrement quand la tension de polarisation augmente. Ce phénomène peut être lié au placement des interfaces pour les plus hautes tensions (Figure IV.6.b).

b) Distance inter-électrode $20\mu\text{m}$

Pour les électrodes en Al distantes de $20\mu\text{m}$, nous avons procédé de la même façon que pour la distance inter-électrode de $30\mu\text{m}$: nous avons appliqué différentes polarisations allant de 10V à 40V par pas de 10V durant 50min. Les profils de topographie et de potentiel de surface ont été mesurés par FM-KPFM et représentés sur les figures IV.7.

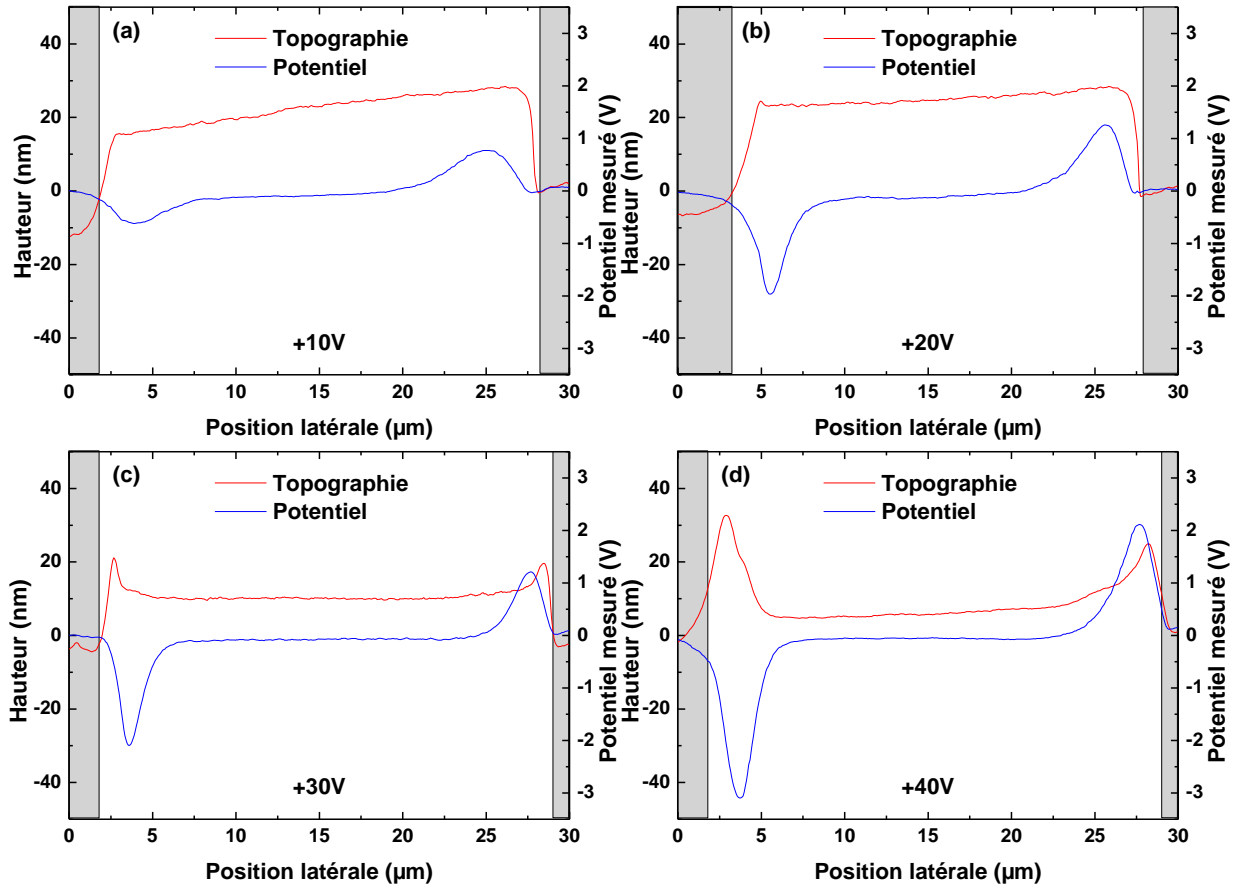


Figure IV.7. Profils de potentiel mesurés après 50 minutes de polarisation à (a) 10V, (b) 20V, (c) 30V et (d) 40V. Structure Al/SiN_x/Al avec une distance $D=20\mu\text{m}$.

Comme précédemment, pour les tensions de polarisation de 10V et 20V, le profil de topographie est conforme à celui précédemment obtenu sans polarisation. Cela nous permet de positionner facilement les électrodes (Figures IV.5a et IV.5.b). En revanche, concernant les polarisation plus élevées (30V et 40V), l'artefact de topographie, induit par les forces électrostatiques, apparaît de façon d'autant plus marquée que la tension de polarisation est importante. Par conséquent, on placera de nouveau l'interface de part et d'autre de l'artefact de topographie. Une fois l'interface positionnée, il est possible de déterminer la distance inter-électrode moyenne égale à $27\mu\text{m}$ ce qui est plus élevé que la valeur théorique de $20\mu\text{m}$.

Concernant les profils de potentiel, nous observons la présence de deux pics de potentiel distincts séparés un plateau de potentiel nul : un pic positif est situé près de l'anode, et un pic négatif est situé près de la cathode. Pour étudier le phénomène plus en détail nous avons représenté l'évolution du maximum de potentiel, de l'aire sous le pic, de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la position de chacun des pic positif et négatif. L'évolution de ces paramètres est présentée sur la Figure IV.8.

Nous pouvons ainsi remarquer que :

- Le maximum de potentiel et l'aire sous le pic augmentent avec la tension appliquée (figure IV.8.a). Cette augmentation est plus importante pour le pic de potentiel négatif.
- La FWHM des pics de potentiel diminue avec l'augmentation de la tension appliquée (figure IV.8.b). La position du pic reste constante pour le pic négatif, mais dans le cas du pic positif, elle s'approche légèrement de l'électrode lorsque la tension augmente.

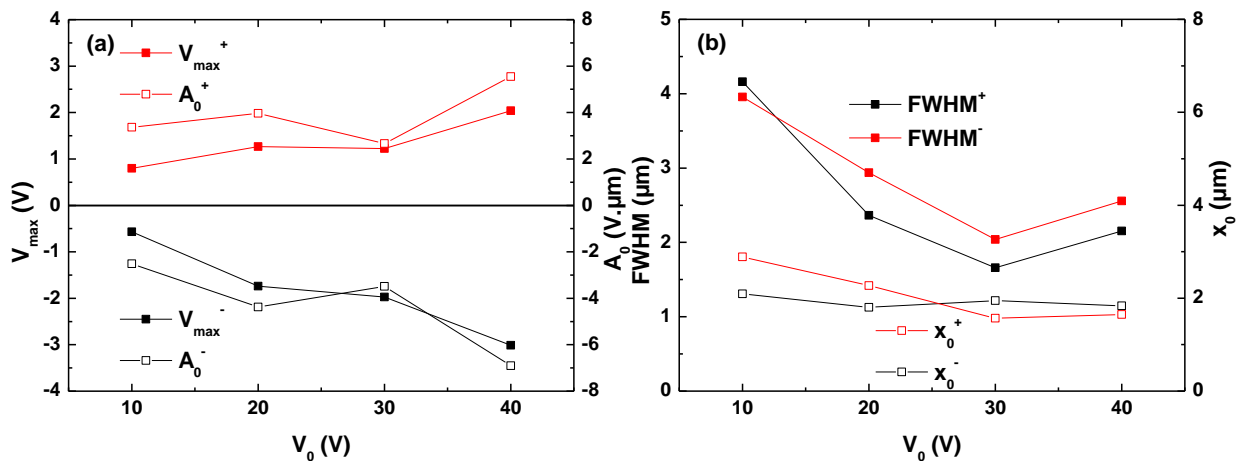


Figure IV.8. Evolution (a) du maximum de potentiel V_{max} et de l'aire A_0 et (b) de la FWHM et de la distance x_0 séparant le pic de l'électrode en fonction de la tension appliquée V_0 .

c) Influence de la distance inter-électrodes sur le profil de potentiel

Nous souhaitons maintenant pouvoir comparer les résultats obtenus pour les distances inter-électrodes D de 20 μm et 30 μm . Pour cela, nous avons calculé le champ électrique moyen E_m :

$$E_m = \frac{V_0}{D} \quad (\text{Équation IV.1})$$

Avec V_0 la tension de polarisation et D la distance inter-électrode réelle déterminée grâce au profil de topographie.

L'évolution des différents paramètres du profil de potentiel a été représentée sur la Figure IV.9 en fonction du champ moyen. Nous pouvons ainsi constater que l'évolution du maximum de potentiel (Figure IV.9.a), de l'aire sous le pic (Figure IV.9.b), de la FWHM (Figure IV.9.c) et de la position du pic par rapport à l'interface (Figure IV.9.d) en fonction du champ moyen est identique quelle que soit la distance inter-électrode.

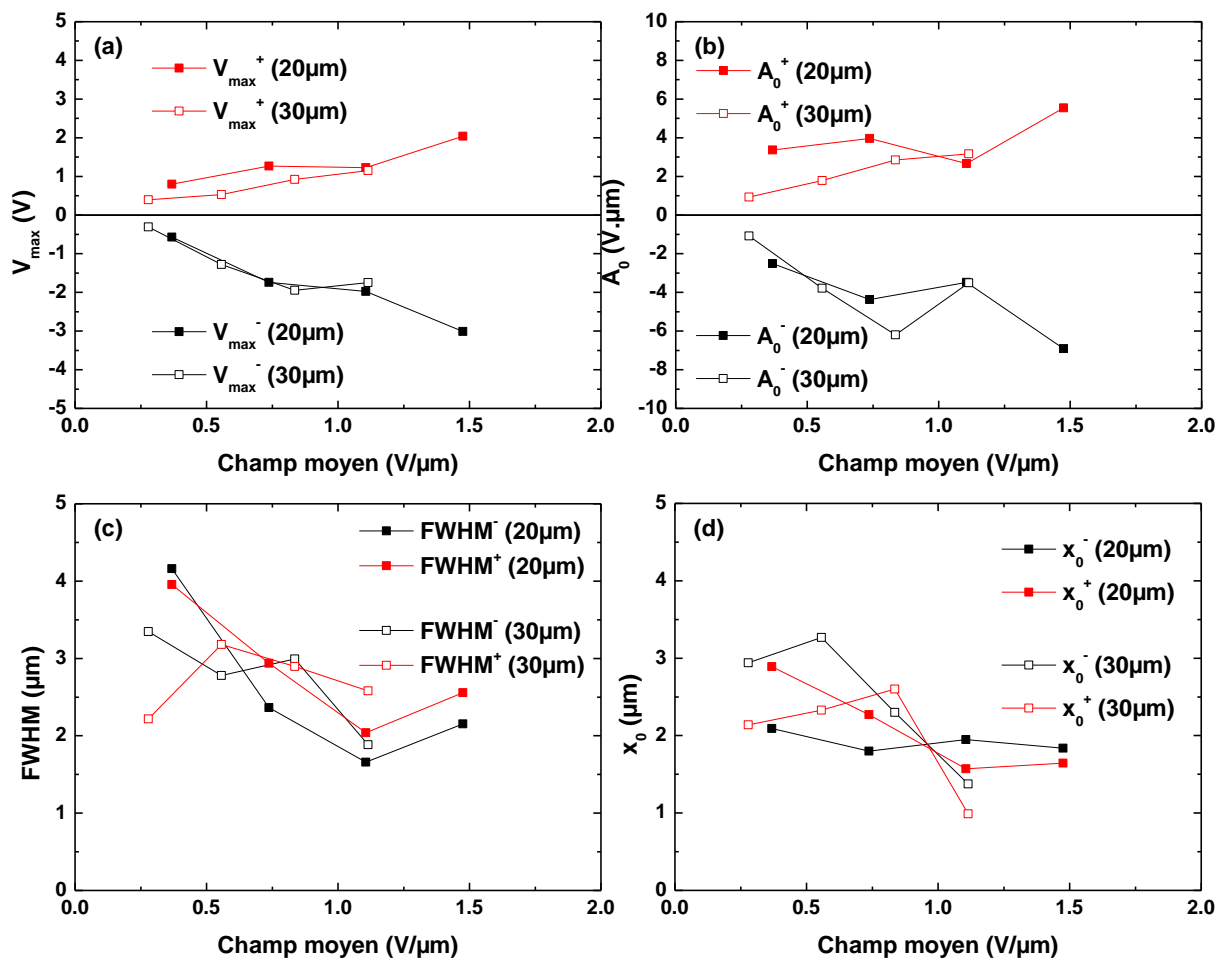


Figure IV.9. Evolution (a) du maximum de potentiel V_{max} , (b) de l'aire sous le pic A_0 , (c) de la largeur à mi-hauteur FWHM et (d) de la distance entre le maximum de potentiel et l'interface x_0 en fonction du champ moyen E_m .

2) Etude de l'interface Au/SiN_x

Pour étudier l'interface Au/SiN_x nous allons utiliser la même approche que pour l'interface Al/SiN_x. Pour cela, nous étudierons successivement les distances inter-électrodes 30 μm et 20 μm.

La figure IV.10.a présente le relevé topographique de la structure MIM. On remarque également deux pics, sur la topographie, situés au niveau de l'interface. Ces deux pics, présents avant polarisation, ne sont pas liés à un artefact de potentiel, mais pourraient correspondre à des résidus métalliques restés attachés lors du lift-off. Pour cette raison, liée au process, nous positionnerons les interfaces sur les profils de façon différente que pour la structure Al, à savoir à l'intérieur des pics. On détermine une distance inter-électrode moyenne de 28.6 μm.

La figure IV.10.b compare les profils de potentiel obtenus pour différentes tensions de polarisation. Avant polarisation le profil de potentiel est constant. Après polarisation, nous retrouvons bien un pic de potentiel positif près de l'anode et un pic de potentiel négatif près de la cathode. Toutefois, aucun plateau de potentiel n'est observé entre les pics car ils sont très larges.

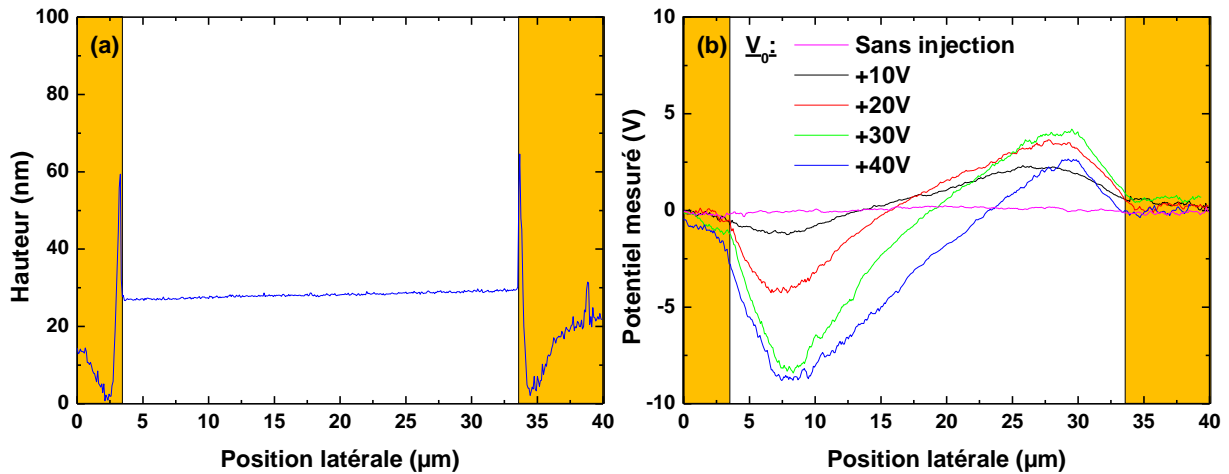


Figure IV.10. (a) Profil de topographie avant polarisation. (b) Profils de potentiel de surface mesurés avant et après 50 minutes de polarisation à différentes tensions. Structure Au/SiN_x/Au avec une distance $D=30\mu\text{m}$.

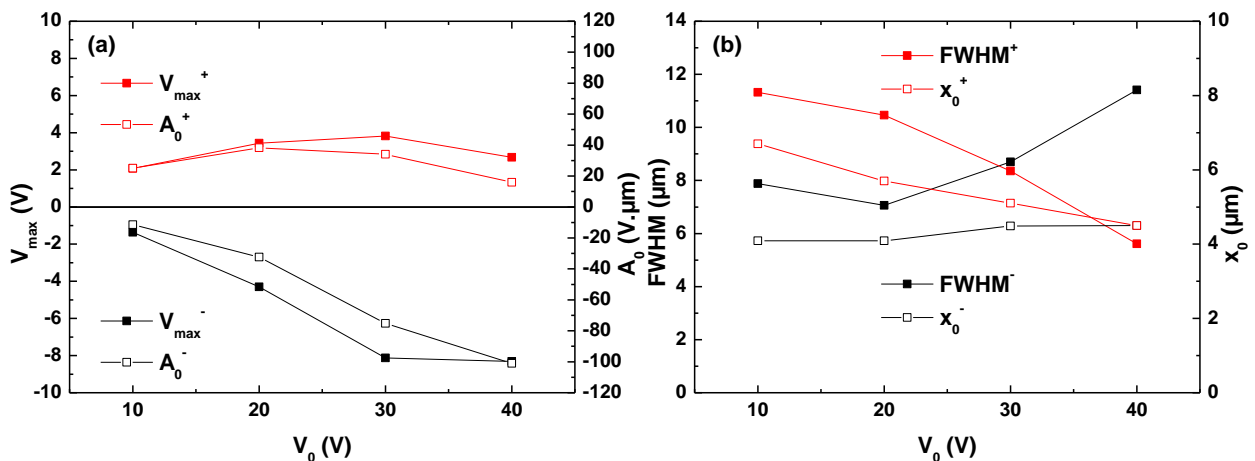


Figure IV.11. (a) Evolution du maximum de potentiel V_{max} et de l'aire A_0 et (b) de la FWHM et de la distance x_0 séparant le pic de l'électrode en fonction de la tension appliquée V_0 .

La figure IV.11 représente l'évolution du maximum de potentiel, de l'aire, de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et de la position des deux pics par rapport aux interfaces en fonction de la tension de polarisation. Contrairement au cas de l'interface Al/SiN_x, la détermination de ces paramètres est plus difficile du fait de l'absence de plateau de potentiel nul entre les deux pics. En effet, l'approximation Gaussienne ne suffit plus à décrire convenablement les pics obtenus et une erreur est donc introduite sur la FWHM et sur l'aire.

Tout d'abord, nous constatons une évolution très différente de ces paramètres en fonction de la polarité du pic. Concernant le pic de potentiel positif, la tension appliquée n'a qu'une faible influence sur le maximum de potentiel V_{max} et sur l'aire A_0 (Figure IV.11.a). En revanche, la FWHM diminue et le pic se rapproche de l'interface quand la tension augmente (Figure IV.11.b). Concernant le pic de potentiel négatif, le maximum de potentiel V_{max} et l'aire A_0 augmentent avec la tension appliquée (Figure IV.11.a). Ces deux grandeurs ont des valeurs

beaucoup plus élevées que pour le pic positif. La FWHM augmente avec la tension de polarisation alors que la distance pic/électrode reste à peu près constante (Figure IV.11.b).

Une dynamique d'injection différente pour les électrons et les trous a déjà été observée pour le polyéthylène (PE) en considérant les interfaces Au/PE^{3,4} et Al/PE⁴. Dans le cas de l'interface Au/PE, cette différence a été reliée à une forte asymétrie entre la hauteur de barrière d'injection pour les électrons (5.7 ± 0.35 eV) et pour les trous (3.02 ± 0.35 eV)³. Toutefois, ces différences peuvent être également liées à des pièges profonds près de l'interface⁴.

La figure IV.12.a montre que la structure MIM ayant une distance inter-électrode de $20\mu\text{m}$ présente une topographie similaire à celle obtenue pour une distance inter-électrode de $30\mu\text{m}$. La distance inter-électrode est ainsi estimée à $20.7\mu\text{m}$, ce qui est proche de la valeur attendue.

La figure IV.12.b compare les profils de potentiel mesurés après polarisation à différentes tensions. Les profils obtenus sont très différents de ceux obtenus pour la distance inter-électrode de $30\mu\text{m}$. En effet, nous observons un unique pic de potentiel positif qui occupe la totalité de l'espace inter-électrode et dont l'amplitude augmente avec la polarisation. Au vu des résultats obtenus pour la distance inter-électrode de $30\mu\text{m}$ (i.e. pics présentant une FWHM très importante), l'hypothèse la plus probable pour expliquer ce phénomène est le recouvrement des pics positif et négatif. Ce recouvrement rend le traitement des données (i.e. l'extraction des paramètres V_{max} , A_0 , FWHM et x_0) impossible. A l'inverse, on peut aussi supposer qu'augmenter la valeur de distance inter-électrode dans le cas de la structure Au permettrait d'obtenir des profils similaires à ceux obtenus pour la structure Al.

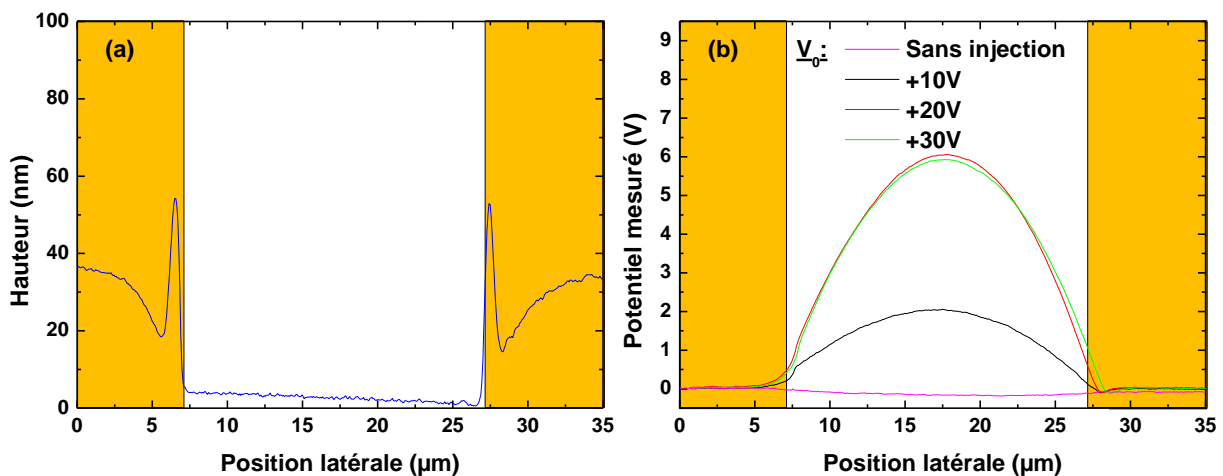


Figure IV.12. (a) Profil de topographie avant polarisation. (b) Profils de potentiel de surface mesurés avant et après 50 minutes de polarisation à différentes tensions. Structure Au/SiN_x/Au avec une distance $D=20\mu\text{m}$.

3) Etude de l'interface Cu/SiN_x

La figure IV.13.a représente la topographie de la surface mesurée dans le cas de la structure Cu/SiN_x/Cu, avec une distance inter-électrode de $30\mu\text{m}$. Ces mesures montrent la présence de deux gaps d'air de part et d'autre du SiN_x empêchant un contact intime entre le Cu et le SiN_x.

Dans cette configuration et même s'il apparaît difficile de définir correctement l'interface, nous choisissons de la positionner au niveau des bords du SiN_x. Nous obtenons ainsi une distance de 33.3μm, ce qui est proche de la valeur attendue. La figure IV.13.b compare les profils de potentiel de surface pour différentes tensions de polarisation. Nous constatons que ces profils restent identiques à celui mesuré avant polarisation. Cela signifie qu'aucune charge n'a été injectée, ce qui est probablement lié à la présence d'un gap d'air au niveau de l'interface Cu/SiN_x. Le même type de résultat a été obtenu pour la distance inter-électrode de 20μm.

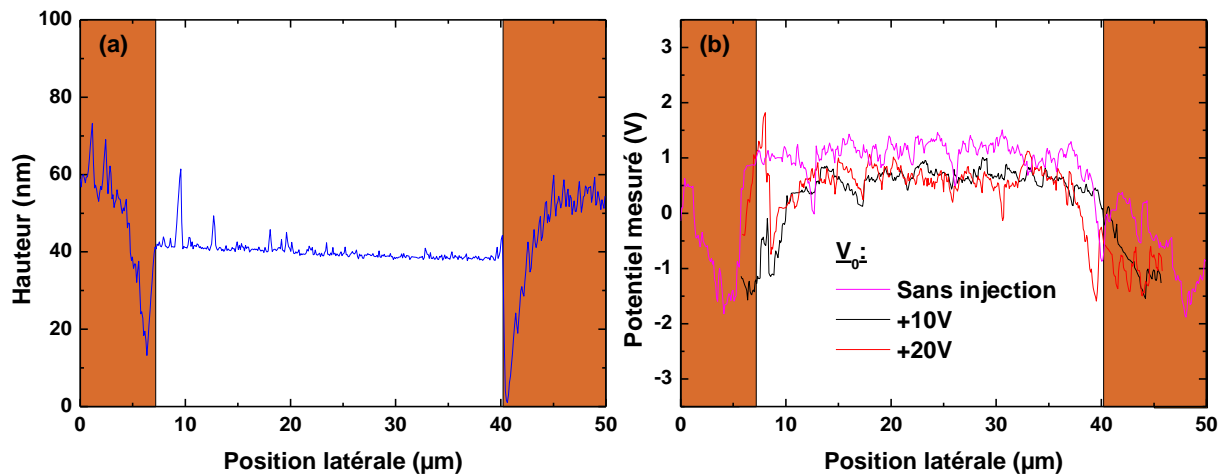


Figure IV.13. (a) Profil de topographie avant polarisation. (b) Profils de potentiel de surface mesurés avant et après 50 minutes de polarisation à différentes tensions. Structure Cu/SiN_x/Cu avec une distance $D=30\mu\text{m}$.

4) Influence de l'interface métal/SiN_x pour la distance inter-électrode 30μm

La figure IV.14.a compare les profils de potentiel pour une distance inter-électrode de 30μm après 50 minutes de polarisation à 20V pour les interfaces Au/SiN_x et Al/SiN_x. Nous observons des profils de potentiel très différents. En effet, pour l'interface Au/SiN_x les pics de potentiel apparaissent beaucoup plus larges que pour l'interface Al/SiN_x (Figure IV.14.c) ce qui entraîne la disparition du plateau de potentiel entre les deux pics.

Concernant la position du pic de potentiel, on constate que les pics sont plus proches des interfaces dans le cas de Al/SiN_x mais que pour les deux interfaces la tension de polarisation influence peu la position (Figure IV.14.d). Concernant l'amplitude du pic (Figure IV.14.b), on constate que l'amplitude du pic est plus importante pour Au/SiN_x que pour Al/SiN_x. De plus on constate que l'injection d'électrons est favorisée pour l'interface Au/SiN_x alors qu'elle est équivalente à celle des trous pour l'interface Al/SiN_x.

Pour expliquer ces résultats, il faut tout d'abord s'intéresser aux barrières d'injection. Concernant l'interface Al/SiN_x, on constate une barrière d'injection similaire pour les électrons et pour les trous (Tableau IV.1). Cela peut tout à fait expliquer la symétrie observée sur le maximum de potentiel. Concernant l'interface Au/SiN_x, la hauteur de barrière est plus importante pour les électrons que pour les trous. Cela est en opposition avec l'observation que nous avons faite d'un maximum de potentiel plus important sur les pics négatifs. De plus, les

barrières d'injection sont assez proches pour Au et Al, ce qui n'explique pas les importantes différences observées entre les deux métaux.

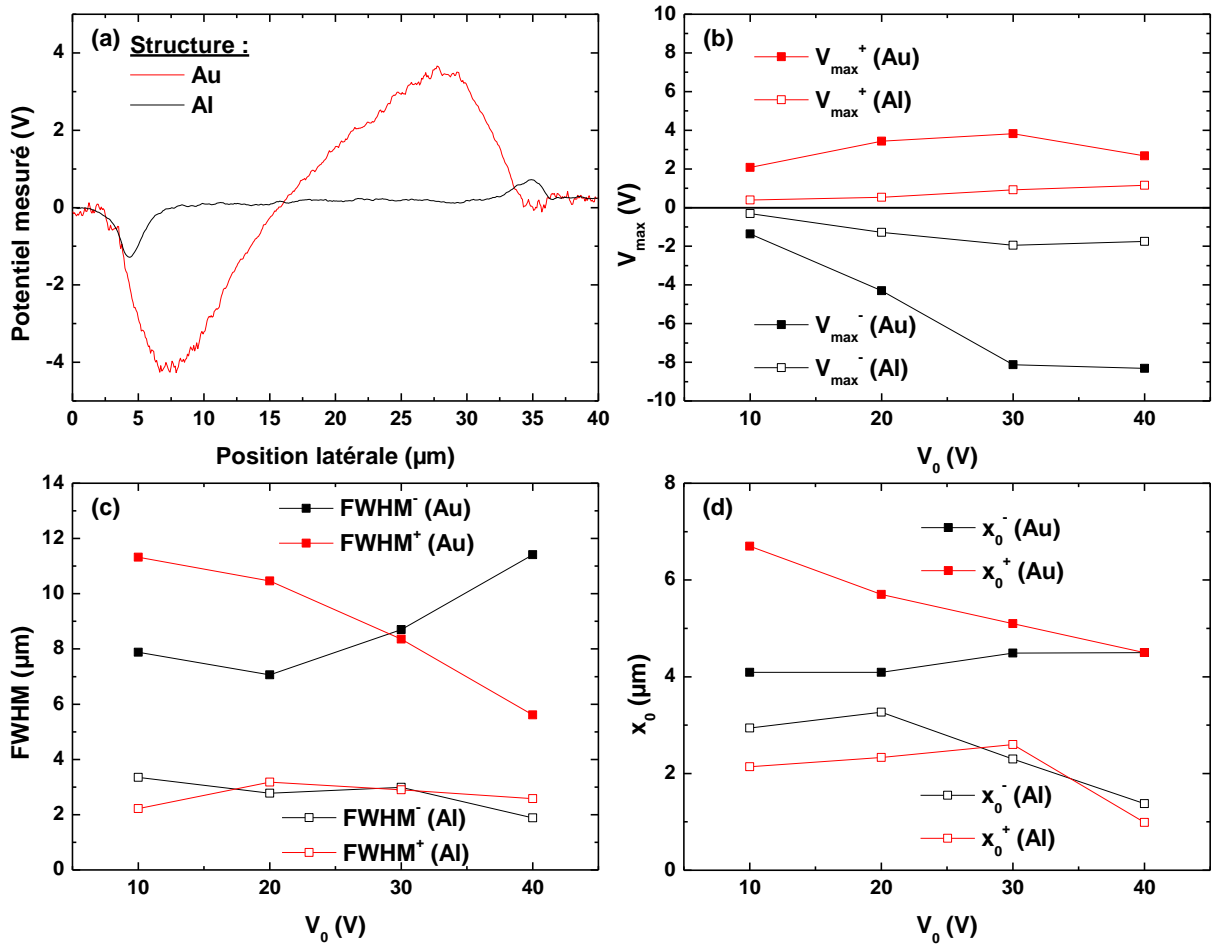


Figure IV.14. (a) Profils de potentiel obtenus après 50 minutes d'injection sur les structures Au et Al $30\mu\text{m}$ à 20V . Evolution des paramètres étudiés pour ces structures en fonction de la tension de polarisation V_0 : (b) Maximum de potentiel V_{max} , (c) largeur à mi-hauteur FWHM et (d) distance métal-maximum du pic x_0 .

| Interface | Barrière d'injection électrons | Barrière d'injection trous |
|---------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Al/SiN _x | 2.6eV | 2.4eV |
| Au/SiN _x | 3.7eV | 1.3eV |

Tableau IV.1. Hauteurs de barrières théoriques pour les deux types de porteurs pour chaque interface.

Des travaux portant sur les interfaces métal/PE ont montré que la hauteur de barrière ne pouvait pas tout expliquer^{3,4} et que d'autres paramètres tels que la morphologie ou les défauts chimiques, entraînant des états de surface, doivent être considérés. Dans notre cas l'interface Al/SiN_x a été obtenue après gravure chimique alors que l'interface Au/SiN_x a été obtenue par

gravure plasma. La maîtrise de la chimie de l'interface est essentielle et ce paramètre est donc un critère supplémentaire à prendre en compte dans notre étude. La différence entre les deux méthodes a souvent été étudiée dans la littérature⁵. En particulier dans le cas de l'interface Ti/Si une différence de 0.15 eV pour la hauteur de barrière d'injection a été observée entre une gravure sèche (i.e. plasma) et une gravure humide (i.e. chimique) : lors de la gravure sèche, la hauteur de barrière est réduite dans le cas de Si dopé N, et est plus élevée dans le cas de Si dopé P, puisque que les dommages causés par le bombardement ionique pourraient créer des états⁶. D'autres études portant sur le SiO₂⁷ et le GaAs⁸ ont montré que la gravure chimique entraînait une modification morphologique de la surface qui peut induire des états de surface, ce qui la rendrait inadaptée à la fabrication de puits quantiques⁹. D'après ces études, l'interface Al/SiN_x devrait présenter plus d'états de surface et donc une barrière d'injection plus faible que l'interface Au/SiN_x. Notre observation ne va pas dans ce sens puisqu'ici nous constatons que la barrière semble plus faible pour l'interface Au/SiN_x (plasma) que pour la barrière Al/SiN_x (chimique). Par conséquent le procédé de fabrication n'explique pas tout.

5) Conclusion intermédiaire

Nous avons montré dans un premier temps que nous utilisons un protocole reproductible. L'injection en une seule fois permet d'obtenir un signal identique quel que soit le point sur la fenêtre de mesure, contrairement au cas d'une succession d'injections qui nécessitent le retrait du porte-pointe et le déplacement d'une distance importante entre chaque injection.

Nous avons mis en évidence l'importance de la méthode de gravure (chimique ou plasma) sur la topographie et sur la forme des profils de charge après injection. Dans le cas de la gravure chimique (structure Al), nous avons observé que, quelle que soit la distance D, le maximum de potentiel et l'aire augmentaient avec la tension de polarisation. Les pics positifs et négatifs deviennent plus fins lorsque la tension augmente.

En adoptant une gravure plasma (cas de l'or), la symétrie sur l'injection pour l'aire et le V_{\max} n'est plus respectée, le pic négatif évoluant beaucoup plus rapidement que le positif lorsque la tension augmente.

III. Détermination du profil de charge d'espace après polarisation

1) Principe de la détermination du profil de charge d'espace avec la méthode SDM

Afin de déterminer le profil des charges d'espace $\rho(x)$ après polarisation, nous utilisons la méthode SDM (Second Derivative Method)¹⁰ qui est basée sur l'équation de Poisson :

$$\rho(x) = -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 V_s}{dx^2} \quad (\text{Équation IV.2})$$

Avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, ϵ_r la permittivité diélectrique relative du matériau ($\epsilon_r = 7.5$ dans le cas du nitrure de silicium), x la position latérale et V_s le potentiel de surface.

Cette relation montre qu'il est possible d'extraire le profil de champ électrique (dérivée première) et de charge d'espace (dérivée seconde) à partir de la mesure de potentiel de surface. Pour calculer ces dérivées, nous utiliserons la méthode de la dérivation numérique qui nous donne la dérivée de la fonction f en x_n en fonction de ses valeurs en x_{n-1} et x_{n+1} :

$$f'(x_n) = \frac{f(x_{n+1}) - f(x_{n-1}))}{x_{n+1} - x_{n-1}} \quad (\text{Équation IV.3})$$

Dans ce cas-là nous avons un pas de dérivation d qui sera égal à 1.

A titre d'exemple, le résultat obtenu pour une fonction f quelconque est reporté sur la figure IV.15. Cette méthode de calcul est parfaitement adaptée à des signaux lisses.

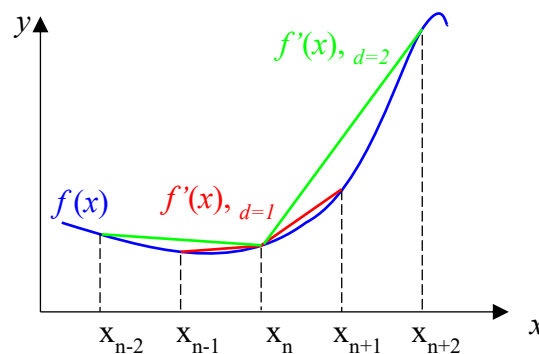


Figure IV.15. Illustration de la méthode de dérivation numérique en fonction du pas d sur un signal quelconque.

Toutefois, en cas de signaux bruités cette dérivation numérique peut accentuer le bruit et masquer le signal utile. Pour déterminer un pas adapté, nous avons choisi d'étudier l'impact des dérivations de pas plus élevés sur le signal obtenu. Dans ce contexte, nous définirons la dérivée de la fonction f avec un pas de dérivation d tel que :

$$f'_d(x_n) = \frac{f(x_{n+d}) - f(x_{n-d}))}{x_{n+d} - x_{n-d}} \quad (\text{Équation IV.4})$$

La figure IV.15 compare les dérivées pour un pas d de 1 et de 2. Nous constatons que quand le pas de dérivation augmente l'erreur sur le calcul de la dérivée augmente également. Dans notre cas, les signaux étant la plupart du temps bruités, il conviendra de trouver le compromis entre précision (faible d) et amélioration du rapport signal sur bruit par effet de moyenne (fort d).

Cette méthode a été appliquée aux structures Al/SiN_x ayant une distance inter-électrode de 30µm (Figure IV.16.a) et de 20µm (Figure IV.16.b) pour une tension de polarisation de 30V, de façon à déterminer le pas de dérivation optimum. Le temps de calcul permettant d'obtenir le profil du champ et le profil de charge est d'environ 3 minutes pour chaque pas. On constate que la forme du profil de charge obtenue est indépendante du pas de dérivation. Les figures IV.16.c et IV.16.d montrent un zoom des profils de charges au niveau de l'interface de gauche pour les distances inter-électrode de 30µm et 20µm respectivement. De la même façon les figures IV.16.e et IV.16.f montrent un zoom des profils de charges au niveau de l'interface de droite pour les distances inter-électrode de 30µm et 20µm respectivement. Grâce à ces zooms, on constate que lorsque le pas de dérivation augmente, l'amplitude du pic diminue, la position de son maximum s'éloigne de l'interface et le rapport signal sur bruit semble s'améliorer. Toutefois, un pas trop grand, par effet de moyenne, entraîne une perte d'information comme nous le verrons par la suite. Ce résultat met en lumière l'influence du pas de dérivation sur les résultats obtenus mais aussi la nécessité d'utiliser toujours le même pas de dérivation pour pouvoir comparer les résultats. L'optimum est ici obtenu pour un pas de dérivation d de 2, ce qui correspond à 2 fois le pas de mesure soit 194 nm (i.e. une taille de pixel de 97 nm) pour la distance inter-électrode de 30µm et à 136 nm (i.e. une taille de pixel de 68 nm) pour la distance inter-électrode de 20µm.

Par conséquent, dans la suite un pas de dérivation d de 2 sera utilisé pour toutes les distances inter-électrode. Nous avons limité notre étude au cas des interfaces Al/SiN_x car nous disposons de résultats pour les deux distances inter-électrodes.

2) Etude de l'injection de charge

La figure IV.17 compare le profil de potentiel mesuré par KPFM (Figure IV.17.a) aux profils de champ électrique (Figure IV.17.b) et de densité de charge (Figure IV.17.c) obtenus grâce à la méthode SDM pour une polarisation à 30V sur une structure Al/SiN_x/Al présentant une distance inter-électrode D de 30µm.

Sur le profil de champ électrique (Figure IV.17.b), nous pouvons voir quatre pics en tout : il y en a deux à proximité de chaque interface, avec à chaque fois un pic négatif et un pic positif. Dans le cas de l'interface de gauche, l'amplitude du pic négatif est plus importante que celle du pic positif. Dans le cas de l'interface de droite, l'amplitude du pic négatif est similaire à celle du pic positif. Enfin, l'amplitude du pic négatif de l'électrode de gauche est supérieure à l'amplitude du pic positif de l'électrode de droite comme on pouvait s'y attendre conformément au profil de potentiel mesuré. Au milieu de la structure, le champ est nul.

Sur le profil de charge (Figure IV.17.c), nous pouvons encore observer deux pics de signe opposé au niveau de chaque électrode (charges image). Pour chaque polarisation, c'est à partir de ce profil que nous positionnerons les électrodes sur le profil de distribution du champ et sur le profil de charge.

Sur les profils de charge, nous effectuons une approximation gaussienne (Équation II.9) sur chacun des pics positifs et négatifs (Figure IV.17.c).

Ce traitement numérique nous permet d'extraire et d'exploiter ces grandeurs :

- La hauteur du pic notée ρ_{\max}^- pour le pic négatif et ρ_{\max}^+ pour le pic positif.
- L'aire sous le pic notée A_0^- pour le pic négatif et A_0^+ pour le pic positif.
- La largeur du pic FWHM⁻ pour le pic négatif et FWHM⁺ pour le pic positif.
- La distance séparant le maximum des pics par rapport à leurs interfaces respectives. Nous les avons représentés par les grandeurs x_0^- et x_0^+ (x_0^- pour le pic négatif par rapport à la cathode et x_0^+ pour le pic positif par rapport à l'anode).

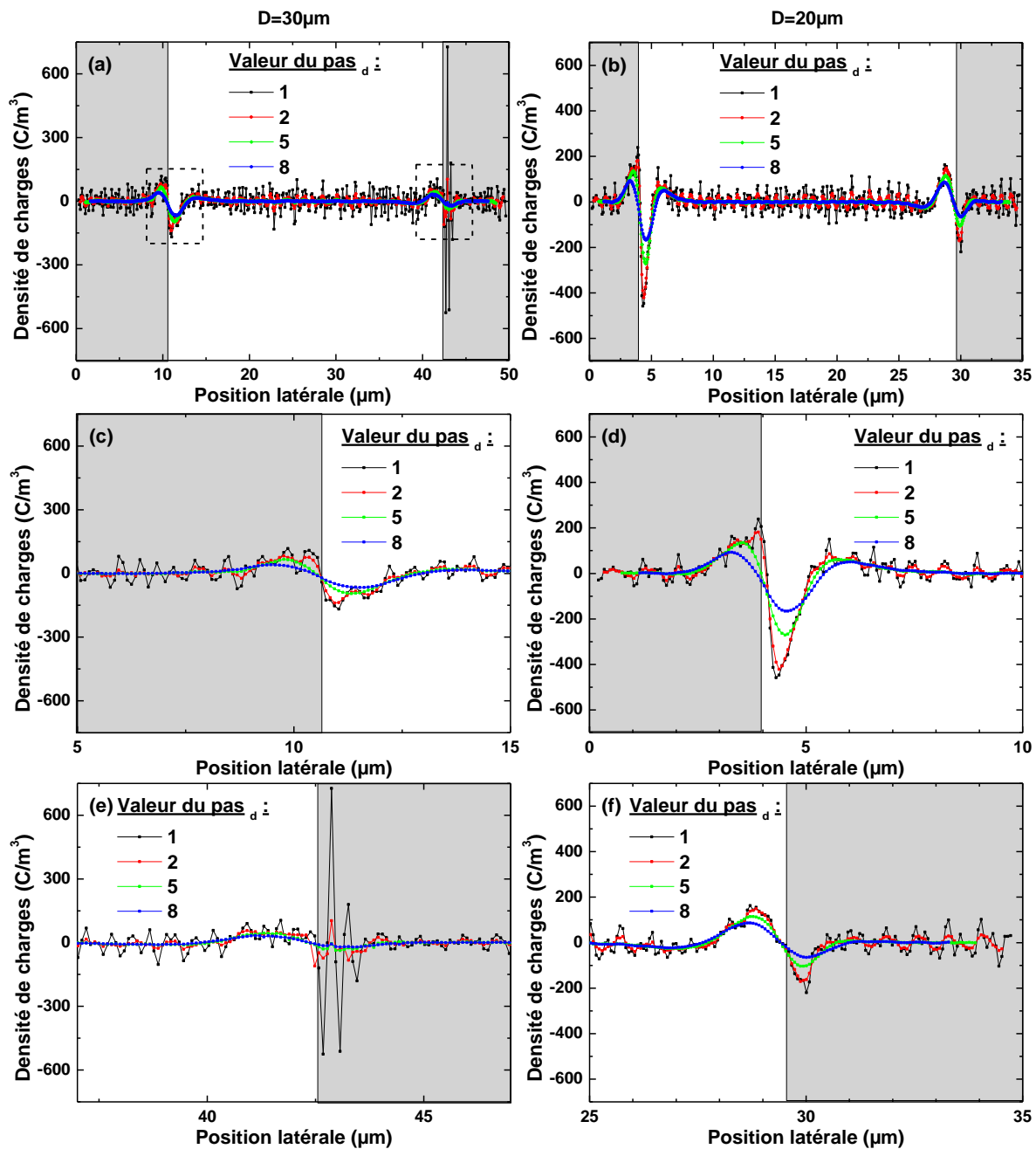


Figure IV.16. (a), (b) Influence du pas de dérivation sur le signal obtenu après 50 minutes de polarisation à 30V ; zoom sur l'interface (c), (d) de gauche et (e), (f), de droite ; sur la structure Al/SiN_x/Al respectivement avec une distance $D=30\mu\text{m}$ et $D=20\mu\text{m}$.

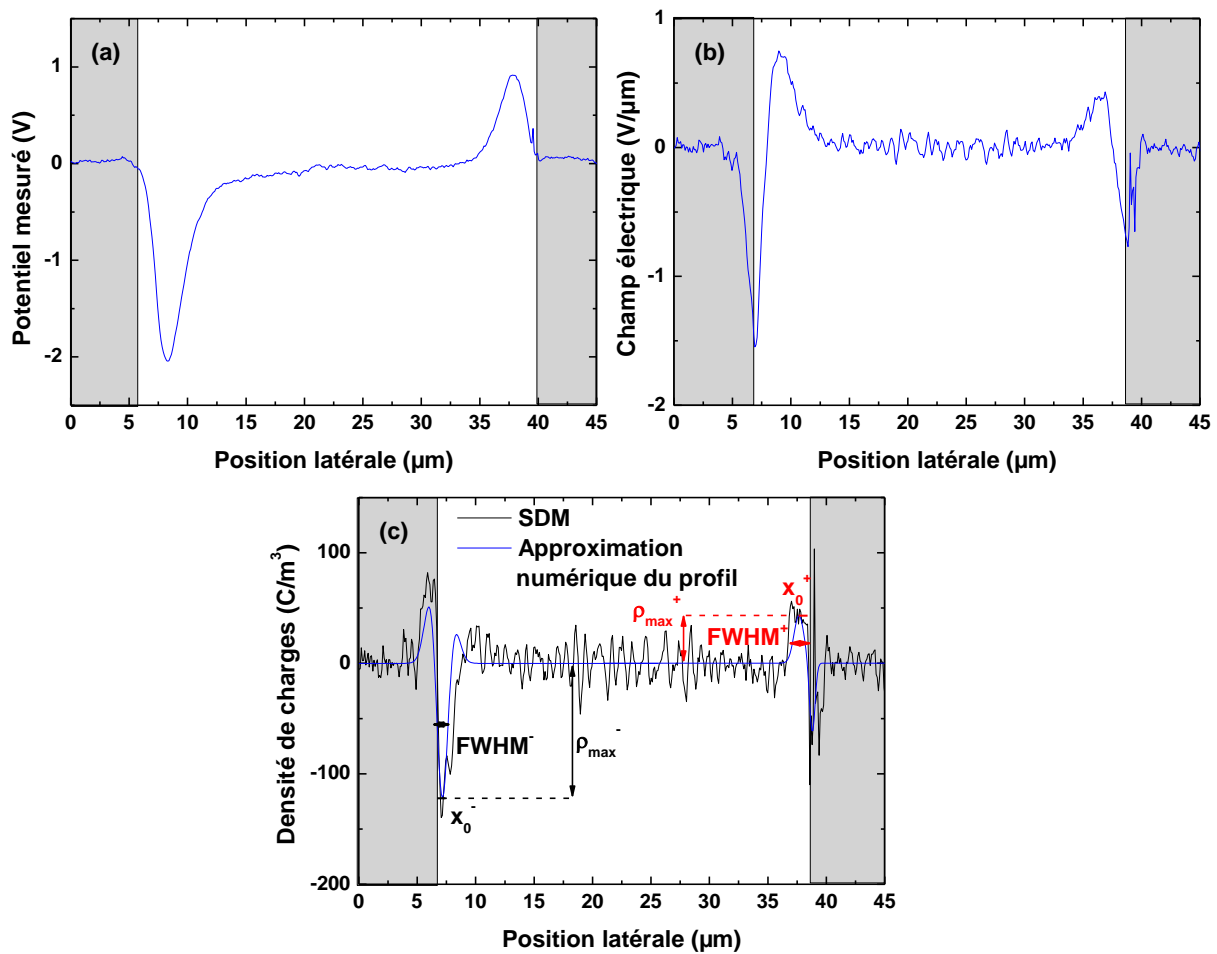


Figure IV.17. Profils (a) de potentiel, (b) du champ électrique et (c) de densité de charge obtenus par la méthode SDM (pas $d=2$) après 50 minutes de polarisation à 30V sur la structure Al/SiN_x/Al avec une distance $D=30\mu\text{m}$.

Quelle que soit la distance inter-électrode, aucun profil de densité de charge exploitable n'a pu être obtenu pour une polarisation de 10V (Figures IV.18.a et b). Dans le cas d'une polarisation de 20V (Figures IV.18.b et c), pour une distance inter-électrode de $30\mu\text{m}$, le pic positif près de l'électrode de droite ne présente pas un rapport signal/bruit suffisant afin d'être exploité, nous avons donc retiré ce profil de notre étude. Dans le cas d'une polarisation de 40V (Figures IV.18.g et h), pour une distance inter-électrode de $30\mu\text{m}$, l'électrode de gauche est entourée de trois pics en tout (deux pics positifs séparés par un pic négatif au milieu). En l'absence d'explication physique pour ce phénomène, nous avons aussi retiré ce profil de notre étude.

Pour l'ensemble des autres profils exploitables de la figure IV.18, nous constatons toujours deux pics au niveau de chaque électrode. L'amplitude du pic négatif de l'électrode de gauche est toujours plus importante que l'amplitude du pic positif sur l'électrode de droite. On relève aussi une absence de charge au milieu du diélectrique.

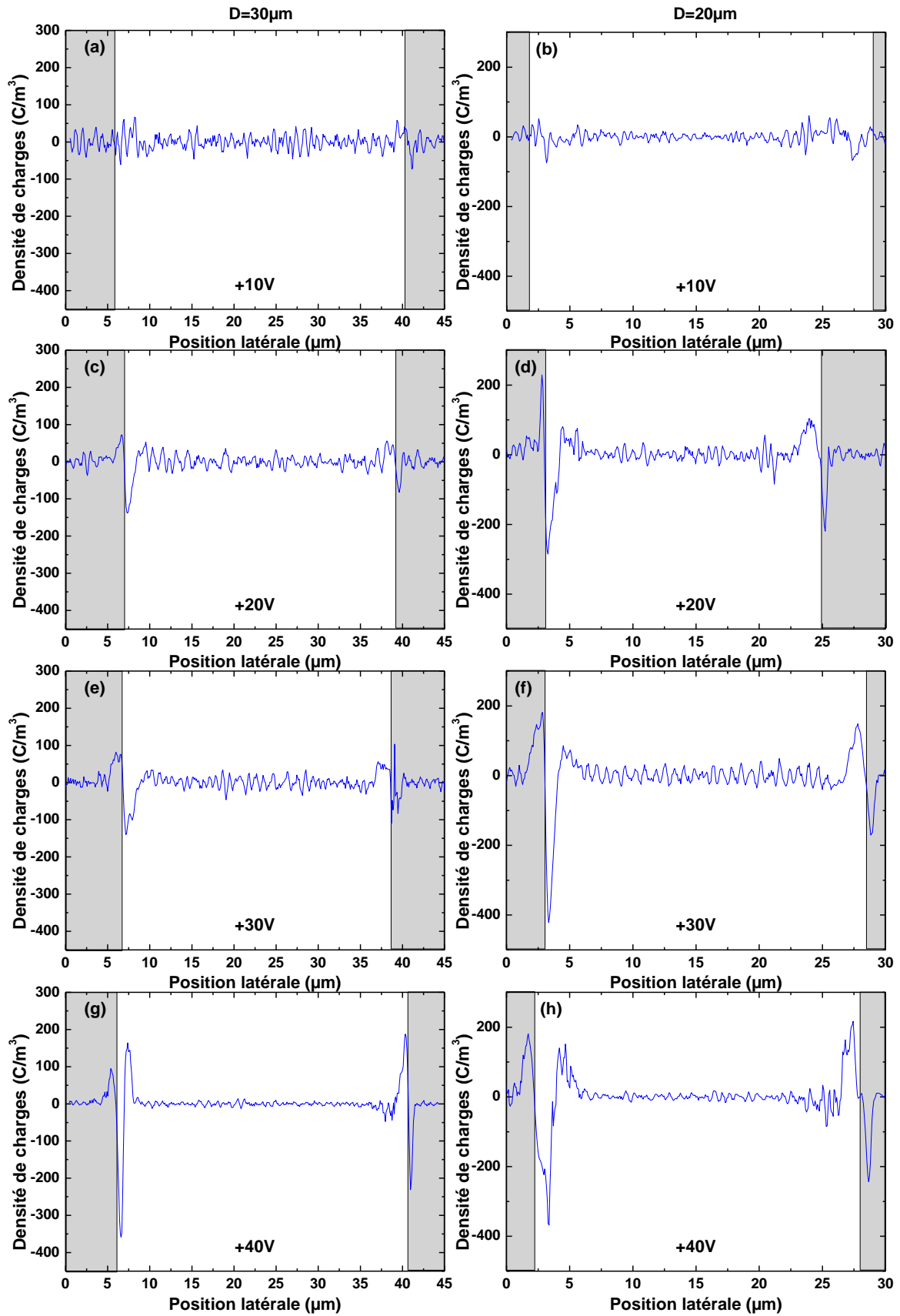


Figure IV.18. Profils de densité de charges après 50 minutes de polarisation à (a-b) 10V, (c-d) 20V, (e-f) 30V et (g-h) 40V sur la structure $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{Al}$ respectivement avec une distance $D=30\mu\text{m}$ et $D=20\mu\text{m}$.

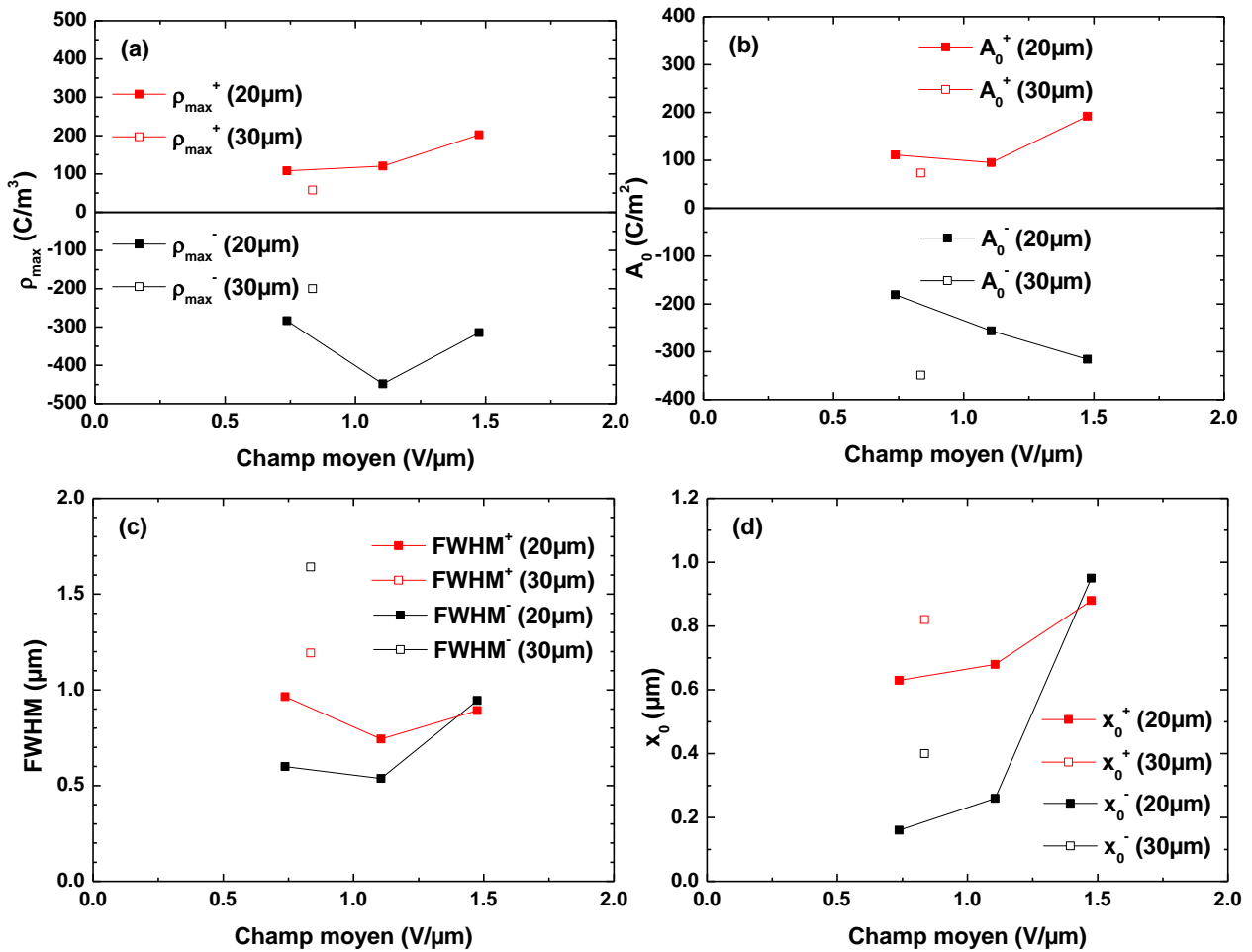


Figure IV.19. Evolution (a) du maximum de densité de charge, (b) de l'aire, (c) de la FWHM et (d) de la position du pic en fonction du champ moyen sur la structure Al/SiN_x/Al avec une distance $D=20\mu\text{m}$ et $D=30\mu\text{m}$.

On constate une augmentation du maximum de la densité de charge (Figure IV.19.a) et de la densité de charge totale (Figure IV.19.b) avec l'augmentation du champ de polarisation. Cette augmentation est différente pour les électrons et pour les trous. Elle est en effet plus importante d'un facteur 2 pour le pic négatif. De plus, la distribution de densité de charge est étroite avec des FWHM comprises entre 600nm et 1μm (Figure IV.19.c). De plus, le champ appliqué n'a que peu d'influence sur la largeur de la distribution. Enfin, la position du maximum du pic semble s'éloigner de l'interface quand le champ de polarisation augmente (Figure IV.19.d). Les distances restent pourtant faibles, comprises entre 0.6 et 0.9μm pour les trous et entre 0.1 et 1μm pour les électrons.

IV. Etude du transport des charges à l'interface métal/diélectrique

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la dynamique de dissipation des charges après l'étape d'injection. Pour cela, après polarisation, le générateur est éteint et les électrodes sont laissées en potentiel nul (source éteinte). Le profil de potentiel est acquis sur une même ligne durant 60min. Nous allons présenter ici les résultats obtenus pour l'interface Al/SiN_x (distance inter-électrode 30μm et 20μm) et Au/SiN_x (distance inter-électrode de 30μm).

1) Interface Al/SiN_x

Les figures IV.20.a et IV.20.b montrent l'évolution des profils de potentiel de surface au cours du temps après injection pour une distance inter-électrode de respectivement 30μm et 20μm. Quelle que soit la distance inter-électrode, nous observons une décroissance de l'amplitude des pics, une augmentation de leur largeur et un faible déplacement du maximum des pics de potentiel qui semblent s'éloigner de l'interface. Toutefois, la forme du signal ne change pas : à la fin de la mesure, nous avons toujours deux pics de charge proches des électrodes et séparés par une ligne de base.

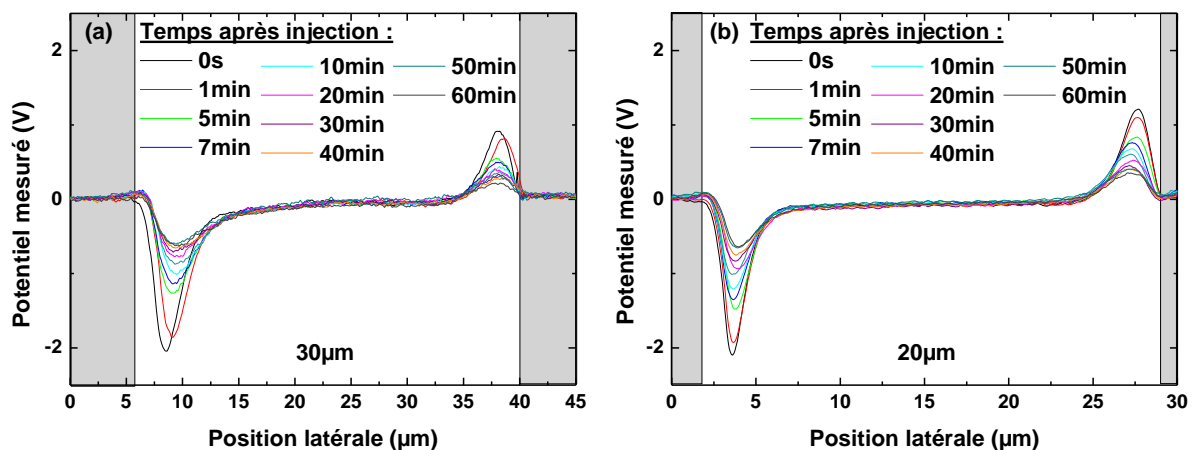


Figure IV.20. Evolution du profil de potentiel au cours du temps après une polarisation de 50 minutes à 30V. Structure Al/SiN_x/Al avec une distance (a) $D=30\mu\text{m}$ et (b) $D=20\mu\text{m}$.

De façon à étudier la dynamique de dissipation des charges, nous avons choisi de suivre l'évolution des paramètres du profil (maximum normalisé, aire normalisée, élargissement du pic et position du maximum de potentiel). La figure IV.21 résume les résultats obtenus pour une tension de polarisation de 30V. Il est important de noter que la même tendance a été obtenue pour les tensions appliquées de 20V et 40V, ces résultats sont donc représentatifs. Pour une tension d'injection de 10V, une décroissance rapide a été observée (décroissance importante en environ 10 minutes).

Sur les figures IV.21.a et IV.21.b, on constate ainsi que quelle que soit la polarité du pic (positif ou négatif), l'amplitude maximale décroît rapidement au cours des 10 premières minutes puis présente une décroissance plus lente. Cette décroissance tend vers 30% du signal initial au bout de 60min. La même dynamique est observée pour l'aire avec une valeur qui tend vers 50% et

de 40% de la valeur initiale au bout de 60min pour les distances inter-électrodes de respectivement 30 μm et 40 μm .

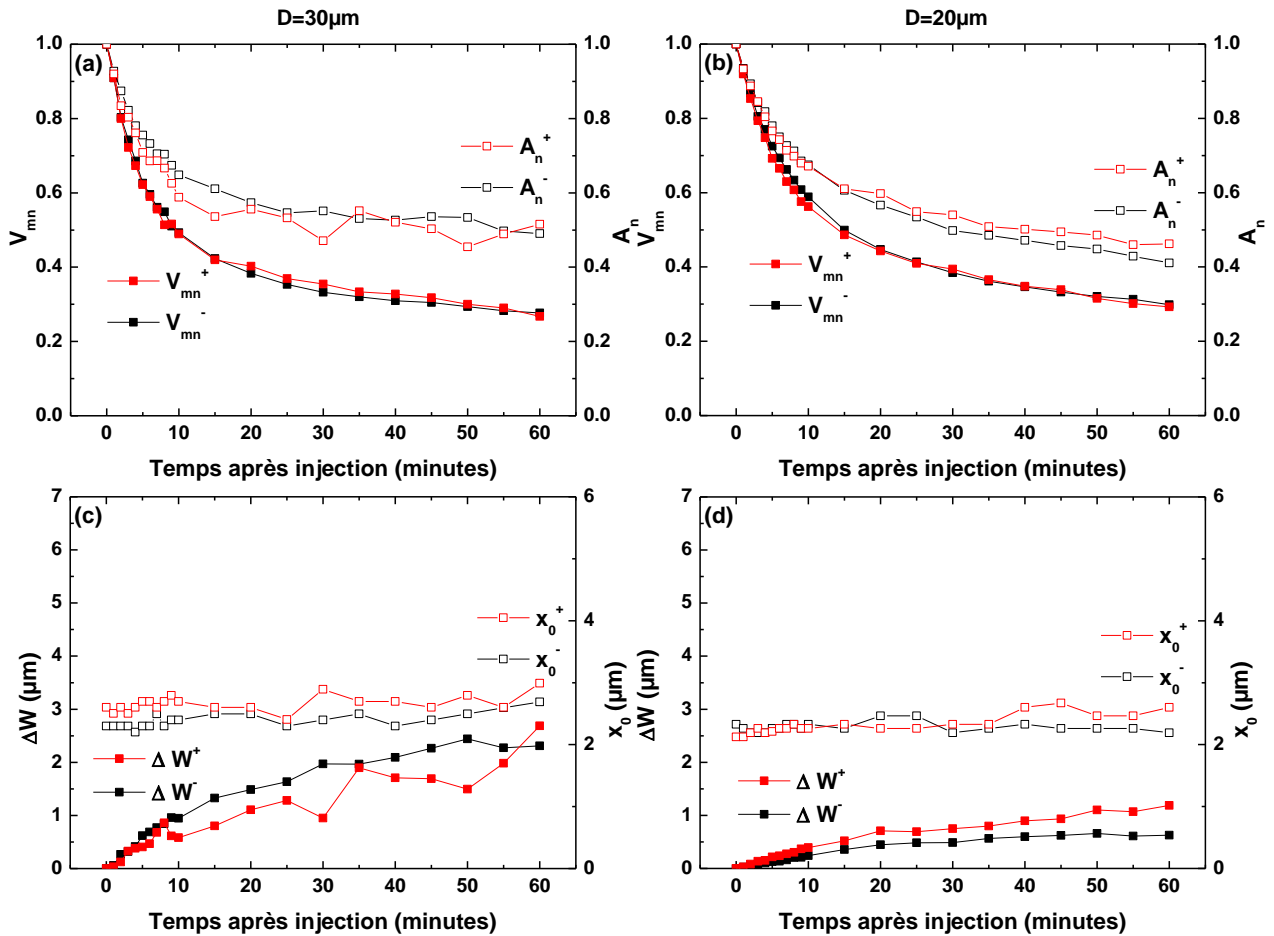


Figure IV.21. Evolution du maximum de potentiel V_{mn} et de l'aire A_n normalisés au cours du temps pour une distance (a) $D=30\mu\text{m}$ et (b) $D=20\mu\text{m}$. Evolution de l'étalement ΔW et de la distance x_0 séparant les maximums de charge de leurs électrodes respectives au cours du temps pour une distance (c) $D=30\mu\text{m}$ et (d) $D=20\mu\text{m}$. Polarisation de 50 minutes à 30V sur la structure $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{Al}$.

Sur les figures IV.21.c et IV.21.d, nous remarquons un étalement assez rapide durant les vingt premières minutes, suivie par une phase d'étalement plus lent. A partir des courbes donnant l'élargissement en fonction du temps nous avons pu déterminer une vitesse d'étalement comme étant la pente de la caractéristique. Le tableau IV.2 résume les vitesses d'étalement obtenues pour les deux distances inter-électrodes testées. Tout d'abord, nous constatons que pour $D=30\mu\text{m}$, les vitesses d'étalement sont presque identiques pour les électrons et pour les trous. En revanche, lorsque $D=20\mu\text{m}$ la vitesse d'étalement est 2.4 fois plus rapide pour les électrons que pour les trous. La vitesse d'étalement augmente pour les deux types de porteurs lorsque la distance inter-électrode augmente : d'une structure à l'autre, elle est 2.1 fois plus rapide pour les électrons et 4.3 fois plus rapide pour les trous.

Enfin, il convient de noter que si les charges s'étalent, le maximum reste très localisé à proximité des interfaces (Figures IV.26.c et IV.26.d).

| D | Vitesse d'étalement moyenne (pic ⁻) | Vitesse d'étalement moyenne (pic ⁺) |
|------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 30μm | 43nm/min | 36nm/min |
| 20μm | 20nm/min | 8.33nm/min |

Tableau IV.2. Vitesses d'étalement moyennes pour les différentes valeurs de distance inter-électrode D dans le cas de la structure Al/SiN_x/Al.

Taleb *et al.*⁴ montrent qu'à champ électrique élevé, les mécanismes de conduction peuvent être gouvernés par un type de porteurs seulement, l'autre étant piégé près des interfaces. En partant de ce principe, on pourrait penser que nous sommes dans ce cas de figure lorsque D=20μm (champ plus important), ce qui expliquerait une vitesse de déplacement plus importante pour les électrons que pour les trous.

La mobilité des charges μ a pu être extraite des mesures de vitesse de déplacement moyenne v grâce à la relation suivante :

$$\mu = \frac{v}{E_m} \quad (\text{Équation IV.5})$$

Avec E_m le champ électrique grâce auquel les charges se déplacent. Dans notre cas les charges se déplacent sous l'action de leur champ propre. Par conséquent, sa valeur est prise comme la valeur maximale du champ déterminé par la méthode SDM (Figure IV.17). Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau IV.3.

| D | Mobilité des électrons | Mobilité des trous |
|------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 30μm | $1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ | $5.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ |
| 20μm | $6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ | $1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ |

Tableau IV.3. Mobilités des porteurs de charges pour les différentes valeurs de distance inter-électrode D dans le cas de la structure Al/SiN_x/Al.

Ces valeurs sont 2 à 4 ordres de grandeur plus faibles que celles rapportés pour les électrons et les trous dans le SiO₂. En effet, pour une couche de 200nm d'épaisseur, Stallinga *et al.*¹¹ trouvent des mobilités de 1.9×10^{-4} pour les électrons et de pour les $3.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et Dahlström *et al.*¹² trouvent des mobilités de l'ordre de $2.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. La comparaison de ces résultats avec les nôtres est délicate pour deux raisons. Tout d'abord nous étudions ici le SiN_x et non le SiO₂. Enfin nos mesures de mobilité sont réalisées sous faible champ (i.e. le champ propre des charges piégées) alors que les résultats présents dans la littérature ont été obtenus sous plus fort champ. Ces différences expliquent tout à fait que nous obtenions des mobilités plus faibles que celles reportées dans la littérature.

2) Interface Au/SiN_x : cas de la distance inter-électrode de 30μm

La figure IV.22 montre l'évolution du profil de potentiel de surface après différentes polarisations pour l'interface Au/SiN_x. Quelle que soit la polarisation, on observe :

- Une décroissance très rapide de l'amplitude des pics positif et négatif. Pour une polarisation de 10V, le pic négatif disparaît au bout de 10min (Figure IV.22.a), alors que pour une polarisation de 40V c'est le pic positif qui disparaît au bout de 5min (Figure IV.22.b).
- Un élargissement important des pics.
- Un éloignement des pics vis-à-vis de l'électrode. Cet effet ne touche pas toujours le même pic. En effet, ce phénomène est plus marqué pour le pic positif (négatif) dans le cas d'une polarisation de 10V (40V). Cet effet peut être corrélé avec la disparition du pic de la polarité opposée.

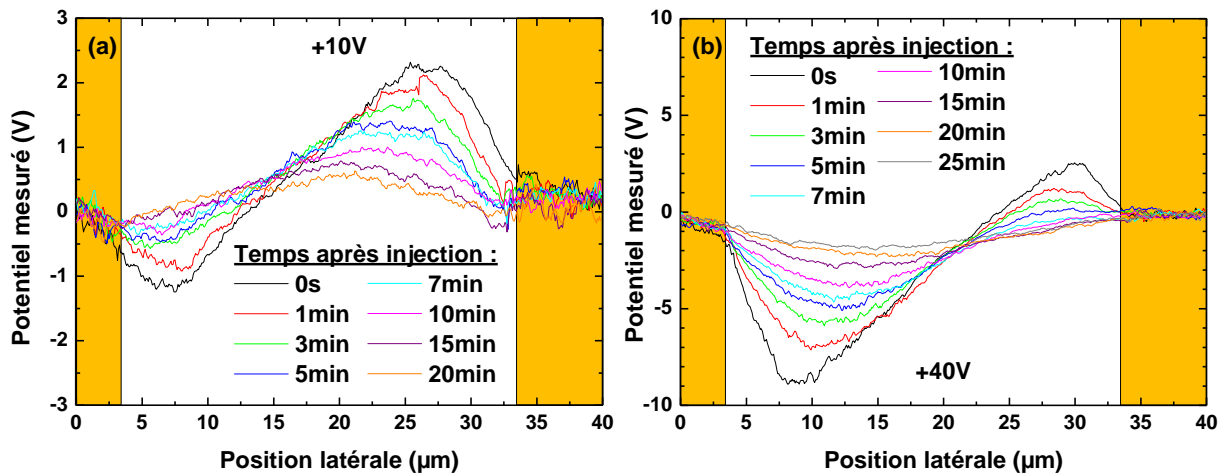


Figure IV.22. Evolution du profil de potentiel au cours du temps après une polarisation de 50 minutes à (a) 10V et (b) 40V. Structure Au/SiN_x/Au avec une distance $D=30\mu\text{m}$.

Pour aller plus loin dans cette interprétation, il faudrait extraire les paramètres caractéristiques des pics (amplitude, aire, FWHM et position). Toutefois, dans notre cas l'absence de plateau de potentiel nul entre les deux pics et leur faible amplitude après quelques minutes rendent la détermination imprécise et entachée de trop d'erreur pour la présenter ici. Sur la figure IV.23 nous représentons l'évolution des grandeurs pour signal obtenu à 30V. Nous nous sommes focalisés sur les 10 premières minutes car ensuite l'amplitude du signal est trop faible pour permettre un ajustement fiable des pics.

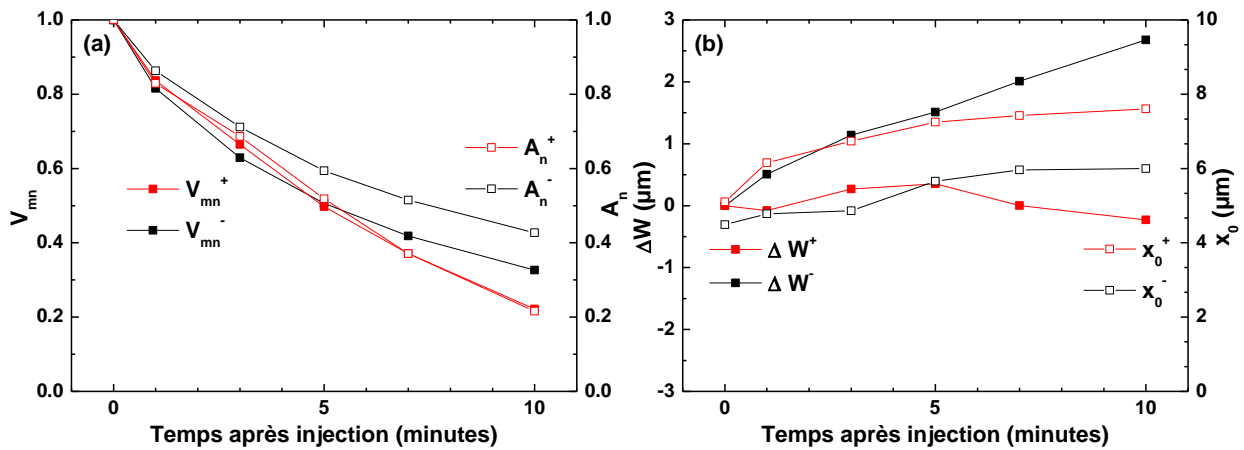


Figure IV.23. Evolution (a) du maximum de potentiel V_{mn} et de l'aire A_n normalisés au cours du temps et (b) de l'étalement ΔW et de la distance x_0 séparant les maximums de charge de leurs électrodes respectives au cours du temps. Polarisation de 50 minutes à 30V sur la structure Au/SiN_x/Au.

Nous constatons une diminution très rapide du maximum de potentiel et de l'aire (Figure IV.23.a). En effet, en dix minutes, la décroissance tend vers 20% pour le maximum de potentiel et l'aire du pic positif. Dans le cas du pic négatif, ils sont respectivement de 32% pour le maximum de potentiel et de 41% pour l'aire. D'autre part, la figure IV.23.b permet de voir que l'étalement des charges est très faible pour le pic positif, et très important pour le pic négatif (263nm/min). Dans les deux cas, le maximum des pics s'éloigne de façon non négligeable de l'interface (respectivement de 1.5 μm pour le pic négatif et de 2.5 μm pour le pic positif).

3) Comparaison Al/SiN_x et Au/SiN_x : cas de la distance inter-électrode de 30 μm

Afin de comparer les deux interfaces, nous avons reporté les valeurs du maximum de potentiel et de l'aire normalisés dans le tableau IV.4. On constate que quelle que soit la polarité du pic, la décroissance est plus marquée pour l'interface Au/SiN_x que pour l'interface Al/SiN_x.

| Structure | V_{mn} pic ⁻ | V_{mn} pic ⁺ | A_n pic ⁻ | A_n pic ⁺ |
|------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| Al (30 μm) | 50% | 50% | 64% | 58% |
| Au (30 μm) | 32% | 20% | 41% | 20% |

Tableau IV.4. Evolution du maximum normalisé V_{mn} et de l'aire normalisée A_n au bout de 10min pour les structures Al/SiN_x/Al et Au/SiN_x/Au dans le cas d'une distance inter-électrode $D=30\mu m$.

Afin de porter une conclusion sur l'étalement des charges en fonction de la nature du métal, le tableau IV.5 compare les vitesses d'étalement pour chacune des structures. Nous nous limitons ici aux vitesses d'étalement car la détermination de la distribution du champ par la méthode SDM n'a pas pu être réalisée et donc il nous est impossible d'estimer une mobilité pour les

porteurs. Nous constatons tout d'abord que l'étalement est similaire pour les deux types de charges dans la structure Al. Pour la structure Au cette information n'est pas accessible car le pic positif disparaît trop vite. Dans le cas du pic négatif, la vitesse d'étalement est presque 6 fois plus rapide pour la structure Au que pour la structure Al. Cela est cohérent avec le fait que la position du maximum du pic de potentiel se décale au cours du temps pour la structure Au/SiN_x (Figure IV.23.b) alors qu'elle reste fixe pour la structure Al/SiN_x (Figures IV.21.c et IV.21.d).

| Structure | Vitesse d'étalement moyenne (pic ⁻) | Vitesse d'étalement moyenne (pic ⁺) |
|-----------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Al (30μm) | 43nm/min | 36nm/min |
| Au (30μm) | 263nm/min | Non déterminée |

Tableau IV.5. Vitesses d'étalement moyennes pour les structures Al/SiN_x/Al et Au/SiN_x/Au dans le cas d'une distance inter-électrode D=30μm.

V. Conclusion

Après en avoir étudié la reproductibilité de nos mesures, nous avons étudié la structure Al pour différentes tensions d'injection et pour plusieurs distances inter-électrodes.

Cela nous a permis de mettre en évidence l'importance du champ électrique lors de la polarisation, une augmentation de ce dernier entraînant une augmentation de la quantité de charge positive et négative injectée, mais aussi des pics de charges plus étroits ; la localisation des pics variant peu avec le champ en indiquant un piégeage près des interfaces.

Une augmentation de la distance qui sépare les électrodes voudrait que moins de charges soient injectées dans le diélectrique : nous avons pu vérifier cette hypothèse en comparant les structures pour $D=20\mu\text{m}$ et pour $D=30\mu\text{m}$.

Dans la littérature, il est souvent admis que le travail de sortie du métal n'est pas le seul paramètre influençant les phénomènes d'injection, mais que la nature de l'interface (géométrie, rugosité...) peut également avoir un rôle important. Nous avons pu faire des observations qui vont à priori dans ce sens même si nous n'avons pas entièrement pu atteindre notre objectif initial qui était de comparer l'importance de chaque métal dans les mécanismes d'injection de charges, car, comme nous l'avons vu, certaines structures présentaient des anomalies. En effet, la structure Cu qui présentait à la fois des problèmes au niveau de la topographie et du potentiel de surface avant et après injection. De plus, la structure Au qui, malgré une topographie correcte, ne permettait pas toujours une injection exploitable. Nous avons pu extraire les profils de densité de charge à partir des profils de potentiel de surface obtenus avec la structure Al. La méthode de dérivation numérique a été utilisée pour permettre d'obtenir des signaux exploitables.

Enfin, nous avons étudié le comportement des charges au cours du temps : dans le cas de la structure Al, le processus de dissipation suit deux dynamiques, la première très rapide durant les dix premières minutes qui suivent l'injection, avant d'adopter un comportement plus lent au cours du temps. Les charges demeurent localisées par rapport aux électrodes. Concernant la structure Au, la dissipation de charges est beaucoup plus rapide (de l'ordre de dix minutes) ce qui, une nouvelle fois, a rendu difficile toute comparaison avec la structure Al.

VI. Références bibliographiques

1. Ziegler, D., Naujoks, N. and Stemmer, A. Feed-forward compensation of surface potential in atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 063704 (2008).
2. Mortreuil, F., Villeneuve-Faure, C., Boudou, L., Makasheva, K. and Teyssedre, G. Charge injection phenomena at the metal/dielectric interface investigated by Kelvin probe force microscopy. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50**, (2017).
3. Chen, L., Huan, T. D., Quintero, Y. C. and Ramprasad, R. Charge injection barriers at metal/polyethylene interfaces. *J. Mater. Sci.* **51**, 506–512 (2016).
4. Taleb, M., Teyssedre, G. and Le Roy, S. Role of the interface on charge build-up in a low-density polyethylene: Surface roughness and nature of the electrode. in *2009 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* 112–115 (IEEE, 2009).
5. Ombaba, M., Inayat, S. B. and Islam, M. S. *Wet Chemical and Electrochemical Etching Processes. Encyclopedia of Nanotechnology* (Springer Netherlands, 2020).
6. Mu, X. C. and Fonash, S. J. High-barrier Schottky diodes on p-type silicon due to dry-etching damage. *IEEE Electron Device Lett.* **6**, 410–412 (1985).
7. Shariar, K. F., Zhang, J., Coasey, K., Sufian, M. A., Remy, R., Qu, J., Mackay, M., and Zeng, Y. The effects of ICP dry etching and HF wet etching on the morphology of SiO₂ surface. *Mater. Res. Express* **5**, 095903 (2018).
8. Ducroquet, F., Kropfeld, P., Yaradou, O. and Vanoverschelde, A. Arrays of ungated GaAs field emitters fabricated by wet or dry etching. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **17**, 1553 (1999).
9. Pal, A. N., Müller, S., Ihn, T., Ensslin, K., Tschirky, T., Charpentier, C., and Wegscheider, W. Influence of etching processes on electronic transport in mesoscopic InAs/GaSb quantum well devices. *AIP Adv.* **5**, 077106 (2015).
10. Villeneuve-Faure, C., Boudou, L., Makasheva, K. and Teyssedre, G. Methodology for extraction of space charge density profiles at nanoscale from Kelvin probe force microscopy measurements. *Nanotechnology* **28**, 505701 (2017).
11. Stallinga, P., Benvenho, A. R. V., Smits, E. C. P., Mathijssen, S. G. J., Cölle, M., Gomes, H. L., and de Leeuw, D. M. Determining carrier mobility with a metal–insulator–semiconductor structure. *Org. Electron.* **9**, 735–739 (2008).
12. Dahlström, S., Sandberg, O. J., Nyman, M. and Österbacka, R. Determination of Charge-Carrier Mobility and Built-In Potential in Thin-Film Organic M-I-M Diodes from Extraction-Current Transients. *Phys. Rev. Appl.* **10**, 054019 (2018).

Conclusion et perspectives

Dans cette thèse nous avons étudié les mécanismes d'injection et de rétention de charge dans des couches minces nanocomposites et aux interfaces métal/diélectrique de façon à mieux comprendre les mécanismes physiques en jeu dans ces configurations. Nous souhaitons en particulier répondre aux problématiques suivantes : Quelle est l'influence de la présence des nanoparticules sur les mécanismes d'injection et de rétention de charge dans les nanocomposites ? Comment l'augmentation de la température impacte-t-elle ces phénomènes ? Quelle est l'influence de la nature de l'interface métal/diélectrique sur l'injection et la rétention de charge ?

Concernant l'influence de la présence des nanoparticules sur les mécanismes d'injection, nous avons pu mettre en évidence deux aspects :

- L'influence des nanoparticules est faible pour les basses températures ($25^{\circ}\text{C} < T < 50^{\circ}\text{C}$). En effet, on observe que l'aire sous le pic de potentiel est légèrement moins importante quand le plan de nanoparticules est proche de la surface (i.e. distance de 7nm) comparé au SiO_2 seul ou au cas où le plan est loin de la surface (i.e. 21nm). C'est-à-dire que la présence du plan de AgNPs proche de la surface limite légèrement l'injection de charge à température proche de l'ambiante.
- L'influence des nanoparticules est importante à plus haute température ($80^{\circ}\text{C} < T < 110^{\circ}\text{C}$). A 80°C , la présence du plan de AgNPs proche de la surface a un effet retardateur par rapport à l'influence de la température sur l'injection de charge. En effet, à 80°C la quantité de charge injectée est moindre quand le plan est proche de la surface, comparé au cas du SiO_2 seul ou au cas où le plan est loin de la surface (i.e. 21nm). En revanche à 100°C , la quantité de charge injectée dans la couche nanocomposite est plus importante que dans le SiO_2 seul, et ce quelle que soit la position du plan de AgNPs.

Concernant l'influence de la présence des nanoparticules sur les mécanismes de dissipation de charge, nous avons pu montrer que :

- La présence d'un plan de nanoparticules proche de la surface
 - (a) Stabilise les charges à faible température ($T < 50^{\circ}\text{C}$). En effet, à température ambiante, la dynamique de dissipation des charges est plus rapide dans le SiO_2 seul ou quand le plan de nanoparticules est loin de la surface.
 - (b) Accélère la dissipation des charges à haute température ($80^{\circ}\text{C} < T < 110^{\circ}\text{C}$). En effet, à 110°C la dynamique de dissipation des charges est plus rapide dans les couches nanocomposites que dans le SiO_2 seul.
- La vitesse d'étalement latéral des charges augmente avec la température et cette augmentation est plus marquée pour les couches nanocomposites.

Concernant l'influence de l'interface métal/diélectrique sur le phénomène d'injection, nous n'avons pas pu aller aussi loin que nous l'espérons du fait des résultats surprenants pour

l'interface Au/SiN_x et de la présence de gaps d'air pour l'interface Cu/SiN_x. Toutefois, cette étude nous a apporté un certain nombre d'informations :

- Concernant l'interface Al/SiN_x, nous avons pu montrer que
 - (a) La quantité de charge augmente avec le champ appliqué alors que la largeur de la distribution reste quasi-constante (entre 0.5μm et 1.5μm). La position du pic s'éloigne légèrement de l'interface quand le champ électrique augmente.
 - (b) La quantité de charge injectée est semblable pour les électrons et pour les trous. Cela est compatible avec une barrière d'injection similaire pour les électrons (2.6eV) et pour les trous (2.4eV).
 - (c) La dynamique de dissipation de charge n'implique pas de décalage du maximum de potentiel. En revanche, la vitesse d'étalement des charges dépend du temps. En effet pour des temps courts ($t < 10\text{min}$) la vitesse d'étalement est importante (entre 100nm/min et 40 nm/min en fonction du champ utilisé pour l'injection). Alors que pour les temps longs ($t > 10\text{min}$), cette dernière est plus réduite (entre 0 nm/min et 20nm/min).
- Concernant l'interface Au/SiN_x, nous avons pu montrer que
 - (a) L'aire sous le pic augmente avec la tension appliquée uniquement pour les charges négatives. En effet, ce dernier n'a que peu d'influence sur le pic positif et sur la position du maximum par rapport aux électrodes.
 - (b) L'aire sous le pic est plus importante pour le pic négatif ce qui traduit une injection d'électrons plus importante que de trous. La quantité de charge injectée est légèrement plus importante pour les électrons. Cela est incompatible avec une barrière d'injection plus faible pour les trous (1.3eV) que pour les électrons (3.7eV).
 - (c) La dynamique de dissipation de charge est très rapide. Comme pour l'interface Al/SiN_x, la vitesse de dissipation dépend du temps : aux temps courts ($t < 10\text{min}$) la vitesse d'étalement est importante (autour de 260 nm/min) et aux temps longs ($t > 10\text{min}$), elle est moins importante, voire nulle.
- Comparaison des interfaces Au/SiN_x et Al/SiN_x
 - (a) Les profils de potentiels obtenus pour Au/SiN_x ont une amplitude plus importante ainsi qu'une position plus éloignée des interfaces que pour Al/SiN_x. De plus la dynamique de dissipation des charges y est beaucoup plus rapide.
 - (b) La chimie de l'interface est très importante pour l'étude de l'injection et de la décroissance. En effet, pour l'interface Au/SiN_x le fait d'utiliser une gravure plasma contrairement à la gravure chimique utilisée pour Al/SiN_x présente une influence non négligeable. Cela confirme que le phénomène d'injection n'est pas contrôlé uniquement par la barrière d'injection.

Notre deuxième axe concernant la structure MIM n'a pas pu être aussi abouti que nous l'aurions voulu. En effet, plusieurs problèmes de process ont pu être identifiés pendant nos travaux :

- Un premier problème concernant les structures (présence de gaps d'airs rendant les structures non viables et empêchant l'injection).

- Un second problème au niveau du protocole d'injection, que nous avons d'abord fait en retirant à chaque fois le porte-pointe, perdant ainsi la zone de mesure, et réduisant de fait la reproductibilité de nos mesures.

Afin de compléter ces travaux, il serait intéressant de refaire les mesures en prenant en compte la méthode de gravure pour chaque structure afin de déterminer la contribution de celle-ci : cela sous-entend la réalisation d'un process plasma pour les interfaces Cu/SiN_x et Al/SiN_x à défaut d'avoir une injection sur la structure Au/SiN_x chimique.

Annexe I

1) Problèmes rencontrés lors de la mise en place de l'échantillon

Les problèmes rencontrés lors de cette expérience sont liés à l'encombrement des fils dans l'espace restreint de l'AFM. La figure A.I.1 montre la configuration utilisée pour la mesure.

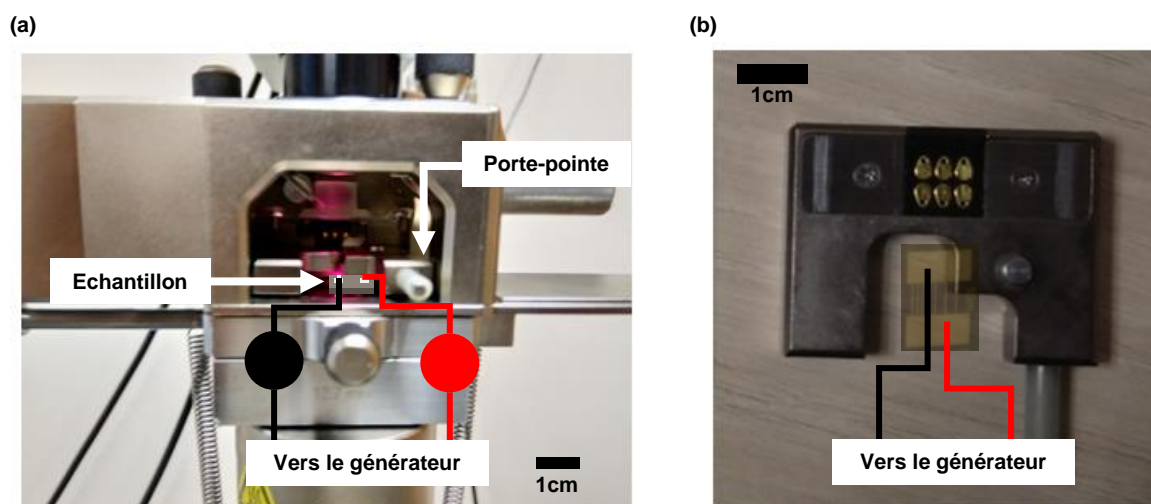


Figure A.I.1.(a) Vue de face de la configuration et (b) vue de dessus du porte-pointe (l'échantillon sans sa pastille de fixation a été représenté en transparence, à l'échelle).

Le premier problème rencontré se présente sur la vue de face (Figure A.I.1.a), puisqu'il faut faire tenir les fils en face sans qu'ils soient arrachés ou déplacés sous le poids des pinces-crocodile qui permettent de les relier à l'alimentation utilisée. Pour cela nous avons utilisé des aimants, représentés ici par des cercles pleins (un cercle noir pour la masse et un cercle rouge pour V_0).

Le second problème est la promiscuité des différents éléments comme montré sur la figure A.I.1.b. Dans ce cas, il faut éviter que le fil de masse entre en contact avec la pointe, mais aussi avec le porte-pointe. Ce problème est moindre dans le cas du contact positif puisque l'espace libre autour de celui-ci est plus important. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous n'avons câblé que le potentiel positif et laissé la masse en potentiel flottant. Une première série de mesures a donc été effectuée en masse flottante (un seul fil câblé) : les résultats ainsi obtenus ne sont pas discutés dans ce manuscrit, mais cette convention a été conservée dans l'ensemble de nos expériences : potentiel positif toujours appliqué sur l'électrode du bas (donc à droite, après la rotation due à l'angle de scan).

Abstract

Charge injection and retention phenomena in dielectric materials have an impact on the reliability of electrical systems (high voltage cables), microelectronic components (capacitors, transistors) or microsystems (MEMS). Indeed, the accumulation of charges under electrical stress leads to changes in the electric field distribution that can lead to failures. Therefore, the measurement of the space charge density induced by the stress is crucial to understand the properties of the dielectric material. For dielectric thin films, nanocomposite materials or metal/dielectric interfaces, classical space charge measurement methods cannot be used (spatial resolution of the order of several microns and thus higher than the thickness of the layers). In this context, methods derived from atomic force microscopy (AFM) appear to be adapted to the study of phenomena occurring at the nanometric scale in nanostructured or non-structured dielectric thin films. For this work we have chosen to use Kelvin probe microscopy (KPFM) to study the modification of surface potential induced by charges. First, we studied the charge injection phenomena in nanocomposite thin films, consisting of a plane of silver nanoparticles embedded at different depths in a SiO₂ matrix. The charge injection is performed in contact mode with the polarized AFM probe (between -40V and +40V), and the surface potential measurement is performed by KPFM in amplitude modulation. The results show that at room temperature the presence of nanoparticles close to the surface (i.e. 7nm) induces an increase in the amount of charge injected accompanied by a more important lateral spread of the charges. Moreover, the presence of a plane of nanoparticles seems to stabilize the charges by limiting the lateral spread and the volume transport over time. Concerning the SiO₂ layer, the temperature has little influence neither on the charge injection nor on the charge dissipation dynamics. Concerning the nanocomposite layers, the increase in temperature induces an increase in the lateral and volume charge dissipation rate. The second part of our study focuses on the metal/SiN_x interfaces. Charge injection is performed by polarization of the side electrodes and the induced surface potential change is measured by frequency modulated KPFM. The second derivative method (or SDM) is then used to extract the space charge profile from the measured potential profile. Concerning the Al/SiN_x interface we observed an increase in the amount of charge injected with the increase of the applied electric field and/or with the decrease of the inter-electrode distance. Concerning the Au/SiN_x interface, the potential profile obtained is very large making the exploitation of the results difficult.

Keywords: dielectric thin films, nanocomposites, interfaces, Atomic Force Microscopy

Résumé

Les phénomènes d'injection et de rétention de charges dans les matériaux diélectriques ont un impact sur la fiabilité des systèmes électriques (câbles haute-tension), des composants microélectroniques (condensateurs, transistors) ou des microsystèmes (MEMS). En effet, l'accumulation de charges sous contrainte électrique conduit à des modifications de la distribution de champ électrique pouvant engendrer des défaillances. Par conséquent, la mesure de la densité de charge d'espace induite par la contrainte est cruciale pour comprendre les propriétés du matériau diélectrique. En ce qui concerne les couches minces diélectriques, les matériaux nanocomposites ou les interfaces métal/diélectrique, les méthodes classiques de mesure de charge d'espace ne peuvent pas être utilisées (résolution spatiale de l'ordre de plusieurs microns et donc supérieure à l'épaisseur des couches). Dans ce contexte, les méthodes dérivées de la microscopie à force atomique (AFM) apparaissent comme adaptées à l'étude des phénomènes se produisant à l'échelle nanométrique dans les couches minces diélectriques nanostructurées ou non. Pour ces travaux nous avons choisi d'utiliser la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) pour étudier la modification de potentiel de surface induite par les charges. Dans un premier temps nous avons étudié les phénomènes d'injection de charge dans des couches minces nanocomposites, consistant en un plan de nanoparticules d'argent enfouies à différentes profondeurs dans une matrice de SiO_2 . L'injection de charges est réalisée, en mode contact, grâce à la sonde AFM polarisée (entre -40V et +40V), et la mesure de potentiel de surface est réalisée par KPFM en modulation d'amplitude. Les résultats montrent qu'à température ambiante la présence de nanoparticules proches de la surface (i.e. 7nm) induit une augmentation de la quantité de charge injectée s'accompagnant d'un étalement latéral des charges plus important. De plus, la présence d'un plan de nanoparticules semble stabiliser les charges en limitant l'étalement latéral et le transport en volume au cours du temps. Concernant la couche de SiO_2 , la température n'a que peu d'influence ni sur l'injection de charge ni sur la dynamique de dissipation de charge. Concernant les couches nanocomposites l'augmentation de la température induit une augmentation de la vitesse de dissipation latérale et en volume des charges. La deuxième partie de notre étude porte sur les interfaces métal/ SiN_x . L'injection de charge est réalisée par polarisation des électrodes latérales et la modification du potentiel de surface induite est mesurée par KPFM en modulation de fréquence. La méthode de la dérivée seconde (ou SDM) est ensuite utilisée pour extraire le profil de charge d'espace du profil de potentiel mesuré. Concernant l'interface Al/SiN_x nous avons observé une augmentation de la quantité de charge injectée avec l'augmentation du champ électrique appliqué et/ou avec la diminution de la distance inter-électrode. Concernant l'interface Au/SiN_x le profil de potentiel obtenu est très large rendant l'exploitation des résultats délicate.

Mots-clés : couches minces diélectriques, nanocomposites, interfaces, Microscopie à Force Atomique