



**Injection et détection de charges dans des nanostructures semiconductrices par Microscopie à Force Atomique**  
Raphaëlle Dianoux

► **To cite this version:**

Raphaëlle Dianoux. Injection et détection de charges dans des nanostructures semiconductrices par Microscopie à Force Atomique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. <tel-00008831>

**HAL Id: tel-00008831**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008831>**

Submitted on 21 Mar 2005

**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.

Université Joseph Fourier - Grenoble 1

U.F.R. de Physique

---

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

**Discipline: Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement**

présentée et soutenue publiquement le 21 décembre 2004

par

Raphaëlle Dianoux

# Injection et détection de charges dans des nanostructures semiconductrices par Microscopie à Force Atomique

## Composition du jury

<i>Président :</i>	Hans Hug	Université de Bâle
<i>Rapporteurs :</i>	Jean-Marc Triscone	Université de Genève
	Thierry Mélin	CNRS IEMN
<i>Examineur :</i>	Hervé Courtois	CNRS CRTBT
<i>Directeur de thèse :</i>	Joël Chevrier	Université Joseph Fourier
<i>Co-directeur de thèse :</i>	Fabio Comin	ESRF



## Remerciements

Cette thèse a pu être menée dans d'excellentes conditions grâce au concours de nombreuses personnes. Sans vouloir être exhaustive, je tiens tout de même à remercier celles dont la présence a été décisive et appréciée.

Toute ma reconnaissance va en premier lieu à M. Joël Chevrier, Directeur de cette thèse, qui s'est impliqué dans mon projet bien avant le début même de la thèse et a su réunir personnes et moyens afin de me proposer un sujet passionnant. Au-delà de l'aspect organisationnel, c'est également un professeur de physique captivant et un chercheur habile. Sa curiosité et son enthousiasme scientifiques ont constamment su stimuler mon intérêt pendant ces trois ans de travail.

Je tiens à "ringraziare" chaleureusement M. Fabio Comin pour m'avoir accueillie au sein du Surface Science Laboratory à l'ESRF et m'avoir donné les moyens matériels de travailler dans d'excellentes conditions. Du côté du CEA, nombreuses sont les personnes qui ont soutenu ce projet : je remercie en particulier le Directeur du Service de Physique des Matériaux et Microstructures, M. Noël Magnéa, ainsi que le Directeur du Laboratoire Silicium Nanophysique Photonique et Structure, M. Emmanuel Hadji. Au sein du SiNaPS, M. André Barski a co-encadré cette thèse et m'a fourni de nombreux échantillons pour les expériences d'EFM.

Il n'est pas de doctorat sans jury de thèse, j'adresse ici ma vive reconnaissance à ses membres, autant pour avoir pris le temps de lire d'un œil critique ce manuscrit que pour avoir su fort heureusement rendre la soutenance conviviale. Mes sincères remerciements vont à mes deux rapporteurs, M. Thierry Mélin et M. Jean-Marc Triscone, à mon examinateur M. Hervé Courtois et à mon Président du jury, M. Hans Hug, à qui je tiens particulièrement à adresser un reconnaissant "Danke schön".

Cette recherche n'aurait pu avoir lieu sans échantillons d'une part et sans collaborateurs d'autre part. J'adresse donc d'une part à Pierre Mur, Nicolas Buffet et Denis Mariolle du CEA/LETI mes remerciements pour nous avoir élaboré des échantillons selon nos souhaits.

D'autre part... la liste des collaborateurs est longue ! Il s'agit de citer tous ceux qui ont contribué à l'avancement de mes travaux. Florence Marchi, Maître de conférence à l'UJF, a été une présence précieuse pour les discussions et les premières expériences d'EFM. Je n'aurais pas pu mener à terme ma thèse sans la présence des post-docs, Martin Stark et Henk-Jan Smilde : c'est grâce à leurs conseils avisés et à leurs corrections sévères (le mot est faible !) des publications en cours que ce travail a atteint un tel niveau scientifique. C'est également grâce à des experts en microscopie de champ proche que ma

compréhension de l'EFM a pu s'enrichir : je pense en particulier à François Bertin, ainsi qu'à Amal Chabli qui a organisé d'excellentes réunions pour le groupe de réflexion "Champ proche".

Les stagiaires ont également grandement contribué à ce travail : ce fut un plaisir de travailler successivement avec Frederico Martins (à qui je souhaite bien du succès pour sa thèse) et Julien Pascal. Je n'aurais jamais pu m'initier aux secrets de l'AFM sans notre ancienne technicienne Charlène Alandi, et n'aurais jamais pu faire autant d'expériences sans la contribution de notre nouvelle technicienne Emilie Dubard. A toutes ces personnes, un grand merci pour le temps passé ensemble, autour de l'AFM, autour d'un café (enfin, pour moi un capuccino), ou bien même autour d'une bière. . .

La liste des personnes qui ont rendu mes 3 ans au Polygone Scientifique formidables ne s'arrête pas là. Pêle-mêle me viennent à l'esprit : Romain Dujardin, Vallier Poydenot, Gauthier Torricelli, Mario Rodriguez, Michal Hrouzek et Thomas Perron rien que pour l'ESRF. Un peu moins scientifique, quoique toujours très physique se retrouvent Gamin, Ju Senzier, Guigui Beutier et Johnjohn Soen. Puis viennent ceux avec qui j'ai peut-être beaucoup moins parlé de sciences (quoique, c'est passionnant les nanosciences !) mais de tas d'autres sujets lors de soirées interminables : Jeannie, Xavier, Sylvette, Kathy, Toto, Mallik, Adam, Elise, Fabien (mon jedi du L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X), Emeline, Cyrille, Anne-Cé et j'en passe ! Enfin, je ne saurais oublier les fameux Troubaroudeurs : Sam (à qui je dois un pot de geraniums à défaut de plots de germanium), Fred, Anne, Guilhem, Natacha, Cathy, Philippe×2, Audrey et Mireille.

L'hérédité a peut-être joué pour en arriver là, je remercie donc mes parents de m'avoir refile les bons gènes. Et Christoph de sa présence, qui je l'espère deviendra moins lointaine.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 La Microscopie à Force Electrostatique</b>	<b>7</b>
1.1 Principe de fonctionnement . . . . .	7
1.1.1 Asservissement de la sonde AFM sur une surface . . . . .	7
Forces mises en jeu . . . . .	7
Sonde AFM et détection . . . . .	8
1.1.2 Pointes, raideurs et résolutions . . . . .	10
1.1.3 Modes de mesure . . . . .	15
Mode contact . . . . .	15
Mode dynamique . . . . .	16
1.1.4 Sensibilité en mode dynamique . . . . .	21
Point de fonctionnement . . . . .	21
Gradient de force détectable et mouvement brownien . . . . .	21
1.2 Le mode EFM . . . . .	23
1.2.1 Historique . . . . .	23
1.2.2 Injection de charges par la sonde AFM . . . . .	24
1.2.3 Détection des charges injectées par un micro-oscillateur excité . . . . .	26
Excitation mécanique . . . . .	26
Excitation électrostatique . . . . .	31
1.2.4 Modélisation de l'interaction électrostatique . . . . .	32
Evidence numérique d'une interaction répulsive . . . . .	35
1.2.5 Résolution et charge minimale détectable . . . . .	37
1.2.6 Distance constante ou altitude constante ? . . . . .	39
<b>Chapitre 2 Couplage électrostatique de l'AFM en mode dynamique</b>	<b>41</b>
2.1 Mesure quantitative de la charge . . . . .	41
2.1.1 Historique et état de l'art . . . . .	41

2.1.2	Mesure par imagerie : estimation de la charge surfacique . . . . .	44
	Estimation sans polarisation de la pointe . . . . .	44
	Estimation avec variation de la polarisation de la pointe . . . . .	47
2.1.3	Limitations du mode EFM . . . . .	48
2.2	Les courbes d'approche-retrait . . . . .	49
2.2.1	Principe de la mesure . . . . .	49
2.3	Couplages non-linéaires avec les harmoniques supérieures . . . . .	52
2.4	Traitement analytique . . . . .	56
2.4.1	Approche semi-linéaire . . . . .	56
	Traitement perturbatif . . . . .	56
	Traitement non perturbatif . . . . .	58
2.4.2	Rajout du terme électrostatique . . . . .	62
	Effet sur la branche Non-Contact . . . . .	62
	Effet sur la branche de Contact Intermittent . . . . .	66
2.4.3	Application aux nanotubes de carbone . . . . .	67
<b>Chapitre 3 Nanostructures semiconductrices</b>		<b>69</b>
3.1	Du semiconducteur massif à la boîte quantique . . . . .	69
3.1.1	Types de semiconducteurs . . . . .	69
	Dégénérescence d'un semiconducteur . . . . .	70
	Longueurs caractéristiques . . . . .	72
3.1.2	Confinement dans les semiconducteurs . . . . .	73
	Effet tunnel . . . . .	75
	Jonctions tunnel . . . . .	76
	Blocage de Coulomb dans les nanostructures 0-dimensionnelles . . . . .	78
3.2	Intérêt : application à la microélectronique . . . . .	80
3.2.1	Les mémoires non-volatiles . . . . .	80
3.2.2	Les mémoires non-volatiles à nanocristaux . . . . .	82
3.2.3	L'intérêt de l'AFM . . . . .	84
3.3	Plots de silicium fabriqués par lithographie par faisceau d'électrons . . . . .	85
3.3.1	Elaboration . . . . .	85
3.3.2	Caractérisation par AFM . . . . .	88
3.4	Plots de germanium fabriqués dans un bâti d'épitaxie . . . . .	90
3.4.1	Notions d'épitaxie par jets moléculaires . . . . .	90
3.4.2	Elaboration des échantillons . . . . .	91
3.4.3	Caractérisation par AFM . . . . .	91
3.5	Nanocristaux de Si enfouis dans du SiO <sub>2</sub> . . . . .	93

3.5.1	Elaboration . . . . .	93
3.5.2	Caractérisation par AFM . . . . .	95
3.5.3	Caractérisations par techniques optiques et par imagerie TEM . . . . .	97
3.5.4	Caractérisation électrique dans une grille flottante . . . . .	99
<b>Chapitre 4 Expériences de dépôt de charges par la pointe</b>		<b>103</b>
4.1	L'échantillon de référence : le dioxyde de silicium . . . . .	103
4.1.1	Bref historique du chargement des diélectriques . . . . .	104
4.1.2	Types de dioxydes de silicium . . . . .	106
4.1.3	Calcul du courant d'injection par émission de champ . . . . .	107
4.1.4	Dépendance temporelle et spatiale de la rétention des charges . . . . .	109
4.2	Nanostructures de silicium lithographiées . . . . .	111
4.2.1	Influence de l'épaisseur d'oxyde . . . . .	112
4.2.2	Propagation iso-potentielle de la charge . . . . .	115
4.3	Plots de germanium déposés sur oxyde de silicium . . . . .	120
4.3.1	Chargement de plots isolés . . . . .	120
4.3.2	Chargement d'une ligne de plots . . . . .	121
4.4	Nanocristaux de silicium enfouis dans du SiO <sub>2</sub> . . . . .	124
4.4.1	Comportements au chargement . . . . .	124
	Echantillon E1 : comportement métallique . . . . .	124
	Echantillon E2 : comportement partiellement confinant . . . . .	125
	Echantillon E3 : comportement fortement confinant . . . . .	126
4.4.2	Nombre de charges par nanocristal . . . . .	129
4.4.3	Régime de confinement fort : étude de la saturation . . . . .	130
	Reproductibilité de l'injection de charges . . . . .	131
	Injection sur temps croissant . . . . .	131
	Mécanismes de saturation du nuage de charges . . . . .	134
	Evaluation du champ électrique radial en bord de nuage . . . . .	137
4.4.4	Régime intermédiaire : étude de l'étalement de la charge . . . . .	139
	Evidence expérimentale de l'étalement des charges . . . . .	139
	Rugosification cinétique . . . . .	141
	Mécanismes d'étalement des charges . . . . .	142
<b>Conclusion</b>		<b>145</b>
<b>Annexe A Caractéristiques des cantilevers utilisés</b>		<b>149</b>
A.1	Série NSC36 . . . . .	150
A.2	Série CSC37 . . . . .	150

<b>Annexe B Programme d'injection des charges</b>	<b>151</b>
<b>Annexe C Force répulsive entre la sonde AFM et une charge ponctuelle</b>	<b>153</b>
<b>Annexe D Caractéristiques des échantillons de nanocristaux de silicium du LETI</b>	<b>157</b>
<b>Table des figures</b>	<b>159</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>163</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>165</b>
<b>Publications et communications</b>	<b>175</b>

# Introduction

CETTE décennie écoulée a vu se développer l'ère de l'électronique à un électron, et avec elle celle des nanosciences : nanochimie, nanobiologie et nanophysique. Tous ces domaines de la recherche scientifique ont pour dénominateur commun la compréhension et la maîtrise de la matière vivante ou inerte, à l'échelle moléculaire, voire atomique.

La nanophysique, dans laquelle s'inscrit ce travail de thèse, se concentre sur les lois d'interaction de la matière à l'échelle du nanomètre, poussant ainsi la physique classique à ses limites. Jusqu'à présent, la physique quantique, si puissante qu'elle soit, n'avait fourni que des "cas d'école" aux physiciens, mais n'avait jamais vraiment concerné l'industrie de la microélectronique. Par exemple, le transport d'électrons essentiellement diffusif décrit par la théorie de Boltzman est rencontré dans tous les matériaux de la microélectronique "classique". Aujourd'hui, la physique mésoscopique introduit des régimes basés sur les tailles d'échantillons et préparés autour des libres parcours moyens élastiques et inélastiques. Ces régimes soulignent l'importance cruciale pour la future nanoélectronique des effets d'interférences liés à la cohérence quantique des porteurs de charges. Ainsi les feuilles de route de la microélectronique prévoient pour les prochaines années des dimensions caractéristiques de mémoires inférieures à 60 nm, dimensions pour lesquelles il faudra considérer la nature quantique de la matière. Il s'agit donc d'ores et déjà de réussir à maîtriser le plus petit quanta de matière auquel les physiciens du solide ont accès : l'électron. C'est à ce prix que l'électronique ultime, l'électronique à un seul électron, supplantera la microélectronique.

Certes, la mise en évidence de la charge élémentaire est déjà presque centenaire : en 1910, Robert A. Millikan en mesure la charge avec une précision surprenante pour l'époque à l'aide de sa fameuse expérience des gouttelettes d'huile. Il met à mal la théorie de la nature indivisible de l'atome et démontre par là même la nature discrète de la charge. Millikan montre alors que ces gouttelettes, chargées par un rayonnement ionisant, puis vaporisées entre les plaques d'un condensateur, peuvent rester suspendues en l'air. Leur charge électrique  $q$ , sous l'action d'un champ électrique  $E$  adéquat, compense la force gravitationnelle  $mg$ . L'expression qui en découle est simple :  $q = \frac{mg}{E}$ , Millikan en déduit un quanta de charge de  $1,602 \times 10^{-19}$  C, soit une valeur approchée à 99,99% de la valeur déterminée actuellement.

Si célèbre qu'elle soit, l'expérience de Millikan n'en est pas moins une expérience macroscopique. Les forces mises en jeu sont faibles ( $qE = 10^{-17}$  N), plus faibles d'ailleurs que toutes les forces mesurées dans cette thèse et en général en nanosciences, mais les dimensions et les énergies sont celles du monde usuel : un champ électrique de quelques centaines de volts par mètre, un condensateur de quelques dizaines de centimètres de long : l'électron n'est ici pas confiné. L'enjeu de ce présent travail est de mesurer l'électron en *local*, confiné dans des structures nanométriques. On voit alors apparaître de nouvelles contraintes : une tension de 1 V appliquée sur 10 nm produit un champ électrique de  $10^8$  V.m<sup>-1</sup>, soit une valeur proche du champ de claquage des matériaux diélectriques (en particulier celui du SiO<sub>2</sub> qui vaut  $10^9$  V.m<sup>-1</sup>), et propice à générer une émission de champ. Les électrons n'aiment pas être confinés : leur interaction coulombienne les conduit à fortement se repousser et leur énergie cinétique augmente aussi brutalement. Une fois ce confinement obtenu, les forces qui s'appliquent sur un électron sont bien plus élevées :  $qE = 10^{-11}$  N pour  $E = 10^8$  V.m<sup>-1</sup>, ce qui rend la mesure d'un petit nombre de charges accessible à la Microscopie à Force Atomique (en anglais "Atomic Force Microscopy", AFM).

Développé en 1986, le Microscope à Force Atomique est un palpeur ultra-sensible et local de force. Son principe repose sur l'interaction d'une sonde de taille nanométrique avec la surface de l'échantillon. Les forces qui émanent de cette surface (van der Waals, capillarité, magnétique, électrostatique, etc.) perturbent la sonde et la déplacent de sa position d'équilibre. Cette perturbation, détectée et asservie par une électronique de régulation, constitue le signal de base de l'AFM.

A l'instar de l'AFM, le Microscope à Effet Tunnel ("Scanning Tunneling Microscope" en anglais, STM) sonde la surface à l'échelle nanométrique en asservissant le courant tunnel qui circule entre la sonde et la surface. La dépendance exponentielle du courant avec la distance sonde-surface fournit à cet instrument une résolution atomique exceptionnelle, car idéalement seul l'atome situé à l'extrémité de la sonde interagit avec la surface. Dans le cas de l'AFM, les forces ne sont que faiblement dépendantes de la distance, il s'agit donc d'employer une pointe la plus effilée possible afin de limiter l'aire d'interaction et d'augmenter d'autant plus la résolution. Cette contrainte technologique a fait du STM le prédécesseur de l'AFM : G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel conçoivent le premier STM en 1981 [1], tandis que le premier AFM est conçu en 1986 par G. Binnig, C.F. Quate et Ch. Gerber [2]. S'il n'atteint pas facilement la résolution atomique, l'AFM en revanche n'est pas limité par la nature conductrice ou isolante de la surface. De plus, le STM sonde uniquement les densités électroniques au niveau de Fermi de la surface, tandis que l'AFM peut aussi bien sonder la topographie que les propriétés physiques des matériaux, tant à l'air qu'en ultra-vide ou encore en milieu liquide.

Ce travail a pour ambition de démontrer que l'AFM peut être employé en tant qu'électromètre sen-

---

sible à seulement quelques électrons piégés sur une surface. Dans cette perspective, ce manuscrit est découpé en 4 chapitres : dans le premier, les grands principes de la microscopie à force atomique sont abordés. La sonde, constituée d'un levier et d'une pointe, étant l'élément central d'un AFM, ses caractéristiques sont détaillées en premier lieu. Le principe général de la Microscopie à Force Electrostatique ("Electrostatic Force Microscopy" en anglais, EFM) est ensuite exposé. Ce mode repose sur le mode d'imagerie dynamique oscillant, pour lequel la sonde est perturbée par le gradient de force de la surface. Il est donc présenté plus en détails, en particulier le mouvement vibratoire de la sonde est traité dans une première approximation par la mécanique de l'oscillateur harmonique linéaire. Ceci permet d'établir la sensibilité de l'instrument, en calculant, à partir du bruit thermique (i.e. le mouvement brownien), le gradient de force minimal détectable dans nos conditions de mesure.

Après un bref historique du développement de l'EFM, les protocoles d'injection et de détection des charges sont expliqués. La force électrostatique entre la pointe et les charges en excès est une force capacitive qu'il convient de modéliser afin de quantifier ces charges. Plusieurs géométries sonde-surface sont comparées (plan-plan, sphère-plan, cône-plan et cône tronqué-plan) et la géométrie plan-plan est retenue avec une surface effective d'interaction judicieusement choisie. Grâce à cette modélisation simple mais robuste, et connaissant le gradient de force minimal détectable, nous remontons à une estimation de la charge minimale détectable. Celle-ci dépend de l'épaisseur de diélectrique sur lequel reposent les charges, ainsi que de la distance sonde-surface. Cependant, afin de montrer les limites d'un modèle capacitif simple, un traitement numérique de l'interaction montre qu'il existe en réalité des situations pour lesquelles l'interaction sonde-surface est répulsive, ce qui est en contradiction avec une modélisation basée sur la géométrie d'un condensateur plan-plan.

Le deuxième chapitre est consacré dans une première partie à la mesure de charges sur des surfaces de dioxyde de silicium, après un aperçu des expériences d'EFM de ces dernières années. Nous montrons que l'expérience est en bon accord avec les calculs de détection minimale de charge. Nous soulignons cependant les limitations de ce mode, notamment sur le fait que la distance sonde-surface n'est pas très bien contrôlée, alors qu'elle est essentielle pour la modélisation plan-plan.

La deuxième partie du chapitre est par conséquent dédiée à l'étude des courbes d'approche-retrait, pour lesquelles le comportement de l'oscillateur (amplitude et phase d'oscillation) est enregistré alors que la distance sonde-surface varie. Il est ainsi possible de remonter à la distance sonde-surface absolue, ainsi que de calibrer l'amplitude de vibration de la sonde. L'interprétation des courbes d'approche-retrait implique cependant une étude plus approfondie de l'oscillateur que représente la sonde. En effet, nombreuses sont les situations rencontrées où le comportement de la sonde n'est plus linéaire. Cette non-linéarité est illustrée par le couplage de l'excitation de la sonde avec ses modes supérieurs de vibration.

Les courbes d'approche-retrait mettent en évidence le comportement bi-stable de la sonde au voisinage de la surface en fonction des conditions d'excitation. La phase d'oscillation possède en effet deux branches de solution : une branche de non-contact et une branche de contact intermittent. L'influence d'un couplage électrostatique est exposé analytiquement et expérimentalement pour le mode de non-contact. Il explique l'existence d'une "hauteur apparente" en mesure de topographie lors de la présence de charges sur la surface. L'influence d'une force électrostatique sur la branche de contact intermittent est également étudiée expérimentalement.

Le chapitre 3 s'intéresse à l'élaboration et aux caractérisations topographique et structurale de nanostructures semiconductrices. Trois types d'échantillon sont étudiés : le premier possède des plots de silicium lithographiés par faisceau d'électrons, posés sur une surface d'oxyde de silicium qui est soit mince (5 à 7 nm d'épaisseur), soit épais (400 nm). Leur caractérisation par microscopie électronique à balayage, puis par AFM révèle des plots parfaitement bien définis, avec une hauteur de 20 nm pour un diamètre variant de 75 à 300 nm. Ils constituent donc un cas d'école. Des structures ramifiées fabriquées fortuitement seront du plus grand intérêt pour l'étude de chargement. Le deuxième type d'échantillon consiste en des nanocristaux de germanium déposés dans un bâti d'épitaxie sur 25 nm de dioxyde de silicium. Leur taille est beaucoup plus petite : 5 nm de haut pour 20 nm de large environ. Leur densité varie selon les conditions de dépôt. Le troisième et dernier type d'échantillon est une fine couche de dioxyde de silicium (3 nm environ) dans laquelle sont enfouis des nanocristaux de silicium. Ces nanocristaux sont très petits (quelques nanomètres de diamètre seulement) et peuvent être en densité telle qu'un effet tunnel peut avoir lieu entre eux. Les échantillons de ce type sont caractérisés par technique optique (FTIR, éllipsométrie) et par microscopie électronique à transmission.

Dans le début du troisième chapitre, par souci de situer le contexte d'étude de ces échantillons et de présenter la motivation de ce travail, sont exposées les propriétés des semiconducteurs, depuis leur état massif jusqu'aux nanostructures. Les notions de dégénérescence des semiconducteurs et les longueurs caractéristiques qui lui sont associées sont ainsi brièvement exposées. Elles trouvent une importance dans l'EFM de par l'écrantage plus ou moins fort qu'oppose le substrat semiconducteur aux charges en excès. Le confinement dans des structures de dimension inférieure à 10 nm fait intervenir d'autres énergies : l'énergie thermique, l'énergie coulombienne et l'énergie quantique de point zéro. Le poids relatif de chaque énergie est comparé selon la dimension de la nanostructure. Le principe quantique de l'effet tunnel est donné, afin d'exposer ensuite la notion de jonction tunnel. La jonction tunnel est la base du fonctionnement d'un transistor à un électron, dont les nanocristaux sont dans certains cas les composants. La modélisation d'un nanocristal par deux jonctions tunnel en série permet d'établir un taux de passage caractéristique qui sera mis à l'œuvre dans le cas d'un des échantillons étudiés. Enfin, le phénomène

---

classique de blocage de Coulomb est décrit, c'est lui qui limite le nombre d'électrons par nanocristal, du fait de l'interaction coulombienne.

Le quatrième et dernier chapitre concerne le chargement des nanostructures semiconductrices à proprement parler. Mais avant ces nanostructures, une étude du chargement d'un échantillon de référence, le dioxyde de silicium massif, est menée de manière extensive. Après un bref historique du chargement des oxydes, des expériences sont faites sur des oxydes de qualité variable mais bien caractérisés pour comprendre où se situent les charges piégées : en surface ou en volume. L'injection est quant à elle expliquée par un mécanisme d'émission de champ indépendant de la qualité de l'oxyde et de la nature du contact pointe-surface décrite par exemple par une conductance. Enfin une étude de la dépendance temporelle et spatiale des charges injectées est exposée.

L'échantillon des plots lithographiés par faisceau d'électrons sert à mettre en évidence l'influence de l'épaisseur de l'oxyde sous-jacent pour le chargement des nanostructures. La propagation des charges à l'intérieur de structures ramifiées est ensuite étudiée. L'étude n'est pas aussi aisée sur les plots de germanium, car leur oxydation intégrale à l'air est très rapide. Néanmoins, une expérience réussie de chargement d'une ligne de plots est exposée. Enfin, trois types de comportement au chargement, selon les caractéristiques des échantillons, sont discernés pour les nanocristaux de silicium enfouis dans du dioxyde de silicium. Les trois sont mis en évidence expérimentalement. Deux études plus approfondies sur la saturation du nuage de charges, et sur l'étalement progressif et inhomogène des électrons, terminent ce chapitre. Cette dernière expérience met à jour la rugosification cinétique des charges, phénomène jusqu'à présent encore jamais observé bien que prédit théoriquement.

La conclusion vient clore ce travail, avec un récapitulatif des performances de l'AFM dans la détection des charges. Les perspectives pour la détection d'un seul électron sont discutées.

Quatre annexes viennent compléter ce manuscrit : en premier sont consignés les caractéristiques des cantilevers utilisés, puis vient le programme d'injection de charge tel qu'il a été utilisé sur notre AFM. La troisième annexe démontre l'existence d'une force répulsive entre la sonde AFM et une charge ponctuelle posée sur la surface dans le cas d'un modèle très simplifié. Enfin la fiche technique des échantillons de nanocristaux enfouis dans du dioxyde de silicium est consignée dans la quatrième annexe.



# Chapitre 1

## La Microscopie à Force Electrostatique

**C**E chapitre se découpe en deux parties : dans la première est exposée le fonctionnement général d'un AFM à l'air, en particulier l'asservissement de la sonde dans le champ des forces de surface. Les contraintes technologiques liées à la fabrication de la sonde AFM sont brièvement évoquées, les dimensions de la sonde définissant les résolutions latérale et verticale de l'instrument. Les deux modes principaux de mesure sont ensuite décrits : le mode contact et le mode oscillant. Pour ce dernier, une place importante est consacrée à la sensibilité de la mesure. Dans la deuxième partie est exposée plus en détails la technique employée pour détecter des forces électrostatiques. Une modélisation simple de condensateur plan-plan pour l'interaction pointe-surface est exposée et justifiée, et avec elle la résolution attendue.

### 1.1 Principe de fonctionnement

#### 1.1.1 Asservissement de la sonde AFM sur une surface

##### Forces mises en jeu

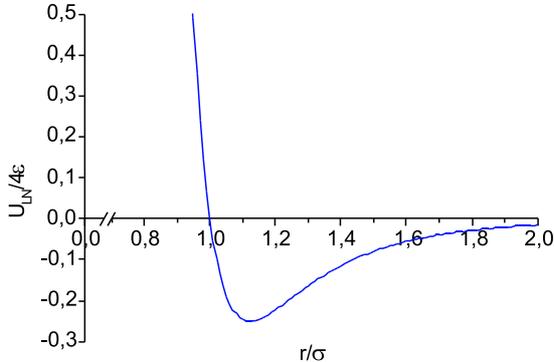
Le Microscope à Force Atomique ("Atomic Force Microscope" en anglais, AFM) explore les forces de surface à l'échelle nanométrique grâce aux faibles dimensions de sa sonde de mesure. L'instrument est aussi bien capable de cartographier la surface que de caractériser les propriétés des matériaux qui la constituent : propriétés viscoélastiques, ferroélectriques, électrostatiques, magnétiques et chimiques, ouvrant ainsi un large champ à la caractérisation locale des surfaces.

Le principe de la mesure topographique à sonde locale repose sur l'asservissement de la sonde AFM dans le champ de force présent au voisinage de la surface. Selon le mode de mesure considéré, la boucle de rétrocontrôle agit de telle manière que la sonde AFM reste à force ou à gradient de force constant. Ces forces ont différentes portées et intensités, elles se classent en deux catégories : les forces attractives et

les forces répulsives. Parmi les forces attractives, on dénombre la force de Van der Waals et de Casimir dues à l'interaction de dipôles instantanés, la force de capillarité due au ménisque d'eau qui recouvre usuellement les surfaces à l'air (celles de l'échantillon et de la pointe), les forces électrostatiques dues à la différence de travail de sortie dans le cas d'une sonde et d'une surface métalliques, ou encore à la présence d'électrons en excès. Les forces répulsives sont dues à l'interpénétration des nuages électroniques et renvoient aux théories du contact élastique entre corps solides telles que celles de Hertz et de Derjaguin-Muller-Toporov [3]. Entre deux atomes, le potentiel empirique employé pour décrire l'effet combiné de la répulsion de cœur et de la force de van der Waals est habituellement le potentiel de Lennard-Jones [4] :

$$U_{LN}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.1)$$

où  $\epsilon$  et  $\sigma$  sont respectivement la force d'attraction et le rayon de cœur répulsif, et  $r$  est la distance entre atomes. Pour donner un ordre de grandeur,  $\epsilon$  vaut environ 10 meV et  $\sigma$  environ 5 Å pour les gaz rares. L'allure du potentiel de Lennard-Jones est représenté sur la figure 1.1, elle souligne l'existence d'une branche attractive et d'une branche répulsive. On montrera par la suite que l'AFM est capable de sonder aussi bien la partie attractive que la partie répulsive du potentiel.

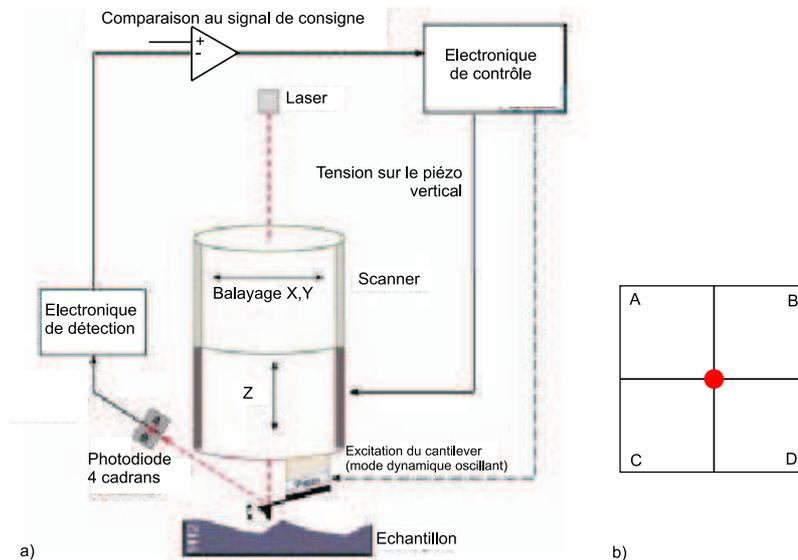


**FIG. 1.1:** Représentation empirique du potentiel entre deux atomes non chargés : le potentiel de Lennard-Jones.

### Sonde AFM et détection

Le balayage ( $X, Y$ ) de la surface est assuré par deux céramiques piézoélectriques. En chaque point de la surface, la sonde AFM est asservie en hauteur grâce à une troisième céramique piézoélectrique afin de respecter la consigne de force ou de gradient de force, selon que l'imagerie se fait en mode contact ou en mode dynamique oscillant (ces modes seront détaillés au paragraphe 1.1.3). Il s'agit de détecter une force de l'ordre de la centaine de pico Newton au nano Newton, ou un gradient de force de l'ordre de  $10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$ . Cette détection peut s'effectuer de maintes manières, cependant elle repose toujours sur le même principe : le mouvement d'un levier. La sonde AFM est donc constituée d'une pointe qui interagit

avec la surface, couplée à un levier (ou cantilever) qui se déplace sous l'action de la force de surface. Une raideur de levier de  $1 \text{ N.m}^{-1}$  entraîne un déplacement de la flèche du levier de  $1 \text{ nm}$  sous l'action d'une force de  $1 \text{ nN}$ . Ce déplacement peut faire varier la longueur d'une cavité Fabry-Perrot, la capacité d'un condensateur, ou encore créer une tension dans un levier piézoélectrique. Dans notre cas, une diode quatre cadrans mesure le déplacement d'un laser réfléchi à l'extrémité du cantilever et délivre un courant proportionnel à celui-ci. Ce courant, transformé en une tension, est comparé à la valeur de consigne, le signal d'erreur ainsi généré pilote le piézo de déplacement vertical par le biais de gains proportionnel et intégral. Les variations de hauteur  $\Delta Z$  du piézo relevées constituent le signal de topographie  $Z(X, Y)$ . La figure 1.2a) résume le principe d'asservissement de la pointe AFM sur la surface. Le schéma de la diode quatre cadrans (fig. 1.2b) est également représenté.



**FIG. 1.2:** a) :Principe de fonctionnement d'un AFM à l'air. Cas où la détection se fait optiquement à l'aide d'un laser réfléchi sur le cantilever et d'une diode quatre cadrans. b) : Détail de la diode quatre cadrans. Lorsque c'est la topographie que l'on souhaite enregistrer, c'est le signal  $(A + B) - (C + D)$  vertical qui est significatif.

Notre AFM est de type commercial, c'est le modèle Dimension 3100 fabriqué par Veeco Instruments (USA), et équipé d'une électronique de contrôle Nanoscope IIIa. Les scanners  $(X, Y, Z)$  déplacent la sonde AFM et non pas l'échantillon, ce qui présente l'avantage de pouvoir balayer des surfaces plus larges. En effet, les tubes en céramique piézoélectrique supportent mal la torsion et doivent par conséquent être peu chargés, ce qui est incompatible avec le balayage d'échantillons de grande taille. Avec ce système de balayage par la pointe, la taille maximale de balayage est de  $90 \text{ par } 90 \mu\text{m}^2$ . A ces dimensions, les céramiques piézoélectriques sont fortement non-linéaires et présentent une hystérésis non

négligeable. Il convient donc de les corriger avec une procédure propre au constructeur. En revanche, le scanner  $Z$  possède lui une course maximale de  $7 \mu\text{m}$  environ, à cette taille on considère que les effets non-linéaires sont négligeables, il n'est donc aucunement corrigé, mais seulement calibré sur un réseau. L'instrument est présenté sur la figure 1.3.

L'avantage de cet instrument réside dans la simplicité de mise en œuvre de tous les modes utilisés ainsi que des options supplémentaires telles que la librairie de fonctions permettant le contrôle prédéfini de la pointe, comme celui exposé dans la partie 1.2.2. Les vibrations acoustiques (de l'ordre du kHz) et terrestres (de l'ordre de l'Hz) sont limitées d'une part grâce à un caisson, et d'autre part à un marbre posé sur un gel de polymères, le tout monté sur une table à coussin d'air. La caméra optique, couplée à la platine de déplacement sont également un atout considérable, car elles permettent de se positionner avec une précision de l'ordre du micron sur un échantillon. Par contre, l'électronique Veeco est une boîte noire qu'il est pratiquement impossible de déchiffrer. Afin de nous affranchir de traitements du signal obscurs, nous avons mis en place une ligne d'acquisition rapide (DAQ) qui enregistre les signaux analogiques directement à la sortie de la photodiode (avec cependant une amplification dans la gamme 0-10 V) et les numérise. La fréquence élevée du DAQ de 5 MHz permet d'avoir accès aux harmoniques d'oscillation des cantilevers jusqu'à 2,5 MHz pour les études de couplage non-linéaire des modes (voir partie 2.3). Notons que la photodiode n'est pas limitante, car nous avons pu constater par d'autres méthodes qu'elle enregistrerait des signaux au-delà de 10 MHz. Enfin, il est important de remarquer que les valeurs de phase mentionnées dans le mode dynamique sont approchées, car l'électronique du Nanoscope IIIa ne possède pas de détection synchrone intégrée. Elle exploite seulement le fait que la fonction cosinus est linéaire dans une fenêtre de  $\pm 15$  degrés autour de  $90^\circ$ <sup>1</sup>.

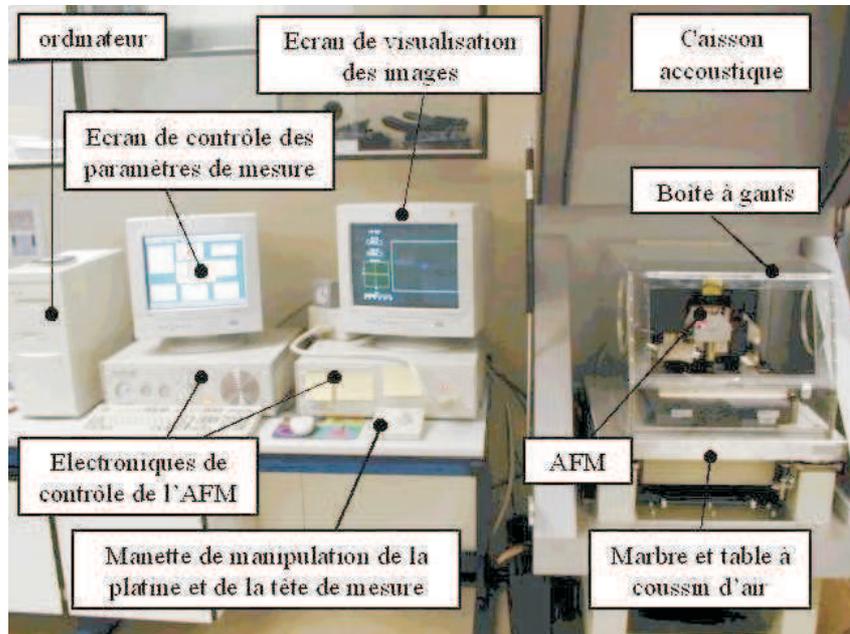
### 1.1.2 Pointes, raideurs et résolutions

Afin de ne pas endommager la surface, la sonde AFM se doit d'être moins raide que n'est la liaison atomique. Avec une fréquence vibrationnelle  $\omega \approx 10^{13} \text{ rad.s}^{-1}$  et une masse  $m = 10^{-25} \text{ kg}$ , la constante de raideur équivalente d'un atome est  $k = \omega^2 m = 10 \text{ N.m}^{-1}$ . L'enjeu est donc de fabriquer des leviers de raideur de l'ordre du  $\text{N.m}^{-1}$ , voire plus faible ( $0,01 \text{ N.m}^{-1}$ ) afin d'améliorer la sensibilité de l'instrument... avec cependant une diminution du rapport signal sur bruit.

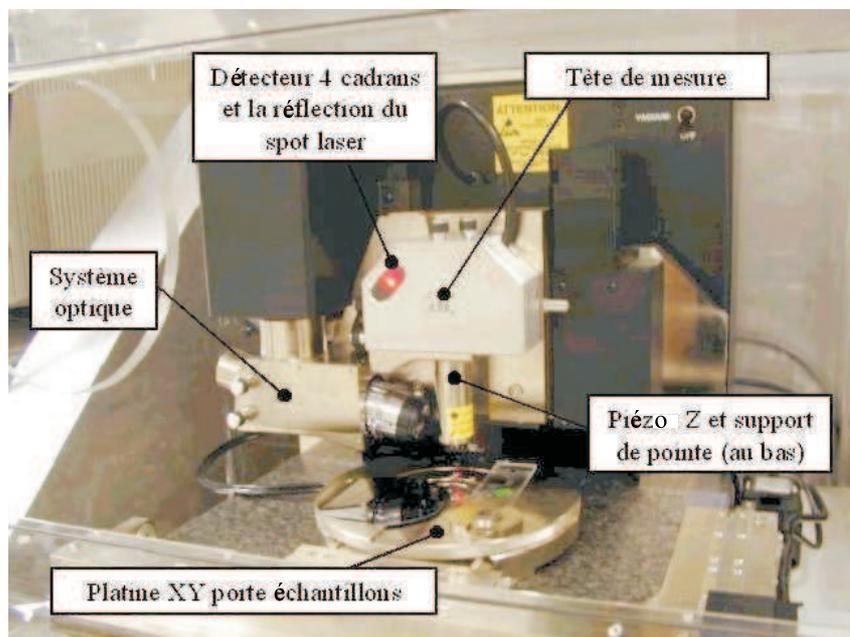
Pointe, cantilever et support sont taillés dans un monolithe de silicium (100), éventuellement dopé,

---

<sup>1</sup>Les fameux "degrés Bocek" ainsi définis ne sont corrects que  $\pm 15^\circ$  autour de la résonance. Pour mesurer la phase d'un signal, il suffit de multiplier celui-ci avec un cosinus de fréquence identique. Il en résulte alors un signal à la fréquence double que l'on élimine par filtrage et un signal DC proportionnel au cosinus de la différence de phase. Au lieu d'inverser la fonction cosinus comme le ferait une détection synchrone, le Nanoscope IIIa se contente de linéariser le problème en posant la convention que la phase est nulle à la résonance et en multipliant le signal par 90 (ie la pente de la fonction cosinus autour de  $90^\circ$ ).



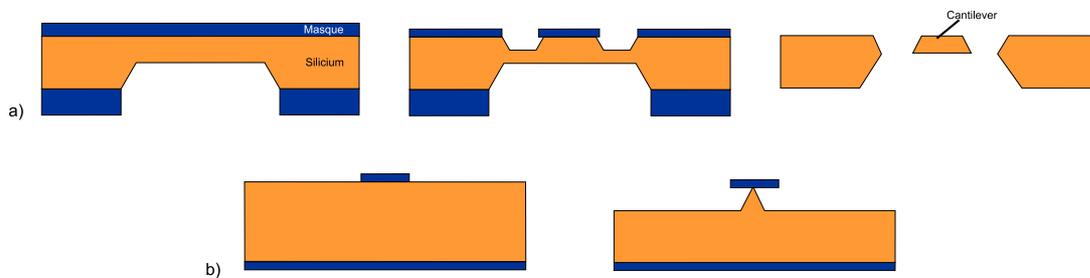
a)



b)

FIG. 1.3: L'AFM de Veeco Instruments. a) : Système complet. b) : Détail de la tête de mesure.

ou dans du nitrure de silicium par des techniques de microfabrication (voir fig. 1.4a) [5, 6, 7]. La sonde et son support sont donc monocristallins, ce qui leur confère des propriétés mécaniques accrues, notamment contre la fatigue mécanique, ainsi qu'une meilleure stabilité thermique. Après dessin du masque, une gravure en voie humide par KOH combinée à un bombardement ionique ("reactive ion etching", RIE) attaque préférentiellement les directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  par rapport à  $\langle 111 \rangle$ , définissant ainsi la poutre encastree triangulaire ou rectangulaire et la pointe. La gravure crée des surfaces très plates et peu rugueuses, ayant d'excellentes propriétés de réflectivité optique. De fait, il est généralement inutile de recouvrir la face supérieure du cantilever d'une couche réfléchissante pour une meilleure déflexion du laser. La pointe peut être préparée de deux manières différentes : soit sur couche mince en utilisant le substrat de silicium comme un moule, soit par gravure sélective du wafer de silicium (voir figure 1.4b). Cette deuxième méthode présente l'avantage de produire des sondes qui pointent vers le haut et directe-

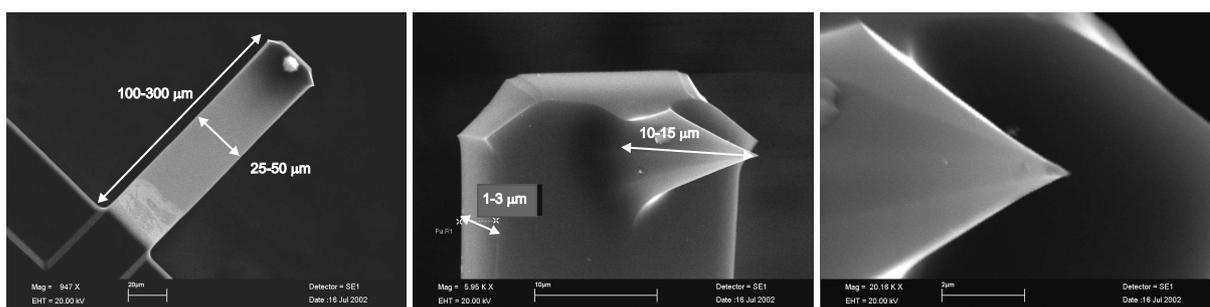


**FIG. 1.4:** Principe de fabrication du cantilever et de la pointe par gravure sélective de Si(100) (d'après [7]). a) : Microfabrication du cantilever. Le wafer de silicium est gravé depuis la face arrière, puis la face avant est dessinée par lithographie. La gravure finale révèle le cantilever. b) : Fabrication d'une pointe Si d'orientation  $\langle 100 \rangle$ . A partir d'un masque circulaire, le silicium est gravé autour du masque jusqu'à atteindre une sous-gravure. Lors de l'arrêt de la gravure, un cône de Si demeure.

ment reliées au cantilever. La pointe peut être tétraédrique ou conique avec un angle d'ouverture faisant une vingtaine de degrés et 5 à 20  $\mu\text{m}$  de hauteur selon que le matériau est du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou du Si. La pointe se modélise comme un cône tronqué terminé par une sphère de 10 nm de rayon de courbure. Ces techniques de microfabrication sont aujourd'hui largement répandues, ce qui permet de produire des sondes en série avec une excellente reproductibilité.

Afin de rendre la sonde sensible aux interactions électrostatiques, cantilever et pointe sont métallisés grâce au dépôt d'une fine couche de métal : chrome, chrome-or, platine-iridium, titane-platine, carbure de tungstène, nitrure de titane (TiN), etc. L'épaisseur déposée est de l'ordre de 25 nm, ce qui augmente le rayon de courbure de la pointe à 35 nm et en réduit d'autant la résolution latérale pour la topographie.

Les mesures effectuées dans le cadre de ce travail ont été exclusivement menées à l'aide de can-



**FIG. 1.5:** Images MEB d'une sonde AFM utilisée dans le cadre de ce travail, avec agrandissements successifs. Les dimensions caractéristiques des leviers sont indiquées sur la figure. Pour ce levier, les dimensions  $L \times w \times e = 130 \times 35 \times 1$  sont telles que la raideur est de l'ordre de  $0,7 \text{ N.m}^{-1}$  et la fréquence de résonance de l'ordre de  $83 \text{ kHz}$ .

tilers rectangulaires en silicium non dopé métallisé par du carbure de tungstène ( $W_2C$ ). Ce matériau présente l'avantage d'être très dur, et donc de bien résister aux multiples contacts avec la surface lors de la procédure d'injection des charges (voir le paragraphe 1.2.2). Les dimensions caractéristiques de la sonde AFM sont données sur la figure 1.5. Les caractéristiques géométriques et mécaniques des cantilevers utilisés sont détaillées en annexe A.

Ainsi fabriqués, les cantilevers présentent les raideurs requises. La constante  $k$  d'un levier parallélépipédique de longueur  $L$ , largeur  $w$ , épaisseur  $e$  et module d'Young  $E$  est donnée par la relation :

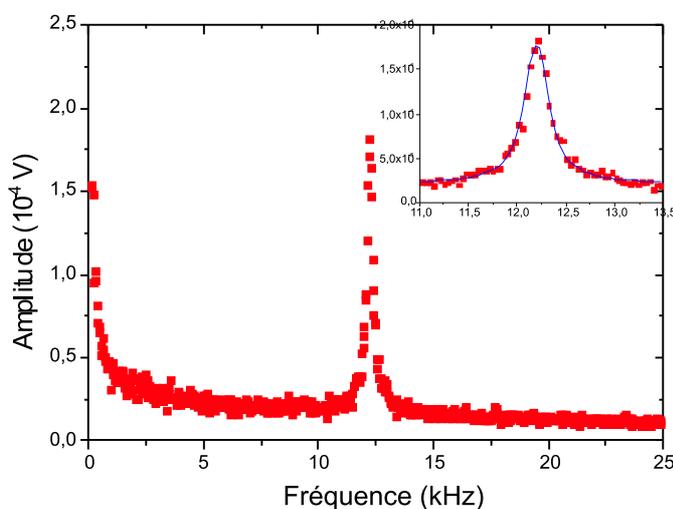
$$k = \frac{we^3E}{4L^3} \quad (1.2)$$

On ne considère pas ici la masse additionnelle amenée par la pointe : elle est négligeable en regard de la masse du cantilever (la masse du cantilever est environ 25 fois plus élevée que celle de la pointe). Ainsi, pour  $L = 110 \mu\text{m}$ ,  $w = 35 \mu\text{m}$ ,  $e = 1 \mu\text{m}$  et  $E = 1,79 \times 10^{11} \text{ N.m}^{-2}$  (module d'Young du silicium), on tire  $k = 1,2 \text{ N.m}^{-1}$ . La fréquence de résonance  $f_0$  se calcule en tenant compte du fait que la masse du levier est répartie sur toute sa longueur, et qu'il convient donc de considérer une masse effective  $m_e = 0,24m$  [8], où  $m = \rho_{Si}V$ , avec  $\rho_{Si} = 2,33 \text{ g.cm}^{-3}$  la densité massique du silicium et  $V = L \times w \times e$  le volume de la poutre. Dans le cas considéré :  $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_e}} = 118 \text{ kHz}$ . La valeur élevée de la fréquence de résonance trouve son importance dans le mode de balayage dynamique (voir section 1.1.3). En ne modifiant que la longueur du levier à  $350 \mu\text{m}$ , la constante de raideur est réduite à  $0,04 \text{ N.m}^{-1}$ , pour une fréquence de résonance  $f_0=12 \text{ kHz}$ . Il devient alors difficile d'imager rapidement la topographie avec un tel levier, car toute perturbation de la surface entraîne une grosse variation du mouvement du cantilever, mais en contrepartie le système devient très sensible aux forces de surface.

Outre la limitation due à la pixelisation de l'image (nombre de points sur lesquels la surface va être sondée), on distingue deux types de résolution : la résolution verticale et la résolution horizontale.

Si la résolution verticale est donnée par la sensibilité du capteur de mouvement du levier, en revanche la résolution latérale est plus difficile à définir, car elle dépend à la fois de la dimension non nulle de l'extrémité de la pointe et du profil de la surface. En effet, du fait de l'encombrement de la pointe, l'AFM ne discriminera pas deux protubérances ou trous distants de moins de 10 nm (i.e. le rayon de courbure) l'un de l'autre. De plus, un objet de moins de 10 nm de large sur la surface aura au moins la taille latérale de l'extrémité de la pointe, à nouveau 10 nm. L'AFM ne pourra pas non plus imagier le fond d'une infractuosit  étroite à cause de la largeur du cône : à 1  $\mu\text{m}$  de son extrémité, le cône possède déjà un rayon de plus de 350 nm. On parle alors par abus de langage de convolution de la surface avec la pointe.

La résolution verticale dans le cas de notre diode quatre cadrans peut être ponctuellement de l'ordre de l'angström, cependant elle est largement d t ri r e par le bruit (voir la partie 1.1.4) : le bruit électrique introduit par le biais de la boucle de régulation et notamment les gains proportionnel et intégral, mais surtout le bruit thermique. Travaillant à température ambiante, et en prenant en compte la dérive au cours du temps (enregistrement sur plusieurs minutes), la résolution verticale est réduite à 1 nm. Le bruit thermique, pour des leviers de raideur faible, suffit en tant que bruit blanc à exciter le cantilever et faire ressortir sa fréquence de résonance. Pour mettre en évidence l'influence du bruit thermique, le mouvement du cantilever a été enregistré sans autre excitation que le bruit environnant, le signal en sortie de la photodiode étant mesuré par la ligne d'acquisition rapide du DAQ. Le signal est numérisé à une cadence de 5 MHz pendant quelques secondes, ensuite le logiciel Labview calcule la transformée de Fourier du signal obtenu. La figure 1.6 représente la densité spectrale de bruit d'un cantilever. On retrouve la lorentzienne centrée sur la fréquence de résonance de 12,2 kHz, caractéristique de la mécanique de la poutre simplement encastrée. On peut remarquer l'influence du bruit électrique en  $1/f$  pour les petites fréquences.



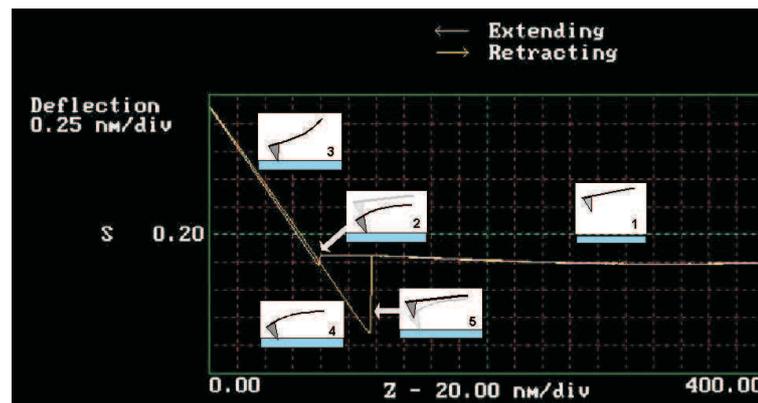
**FIG. 1.6:** Densité spectrale de bruit d'un cantilever. En insert, agrandissement au niveau de la résonance et ajustement avec une lorentzienne. La fréquence de résonance est de 12,2 kHz.

### 1.1.3 Modes de mesure

Par souci de clarté, les deux modes d'imagerie de l'AFM sont détaillés dans cette partie : le mode contact et le mode oscillant. Cependant, seul le mode dynamique oscillant, pour lequel le cantilever est excité proche de sa fréquence de résonance, est employé pour la microscopie à force électrostatique.

#### Mode contact

Le mode contact est le plus intuitif et par conséquent historiquement le premier mode d'imagerie développé en AFM. En imagerie de topographie simple, la pointe est amenée au contact avec la surface, puis l'asservissement électronique maintient une déflexion constante lors du balayage. Pour la diode quatre cadrans, cela signifie que le signal de déflexion  $(A + B) - (C + D)$  (voir figure 1.2b) doit respecter une valeur de consigne. La relation linéaire qu'il existe entre la force et la déflexion ( $F = kz$  où  $k$  est la raideur du cantilever et  $z$  sa flèche) fait de ce mode un mode d'imagerie à force constante. La déflexion peut être soit négative soit positive selon que l'on sonde la partie répulsive ou la partie attractive du potentiel de surface. Les courbes de force résument au mieux l'interaction de la sonde AFM avec la surface. Une courbe de force n'est pas un mode d'imagerie : le balayage et l'asservissement sont interrompus, seule la déflexion de la sonde en fonction de son espacement avec la surface est enregistrée. La figure 1.7 est un exemple de courbe de force en mode contact. La courbe de force s'effectue en deux temps : d'abord l'approche de la sonde vers la surface, puis le retrait. La distance  $z$  donnée est seulement relative, car on ne connaît pas à priori l'altitude de la surface. Loin de la surface, la sonde ne "sent"



**FIG. 1.7:** Courbe de force en mode contact.  $z = 400$  nm est l'altitude la plus éloignée de la surface 1 : Loin de la surface la sonde AFM ne détecte aucune interaction, sa déflexion est nulle. 2 : Plus proche de la surface, le gradient de force de la surface égale la raideur du cantilever, cette instabilité crée le saut au contact. 3 : En continuant de s'approcher, l'interaction répulsive produit une déflexion négative. 4 : Au retour, la sonde adhère à la surface, la déflexion devient positive. 5 : Lorsque la force de rappel égale les forces d'adhésion, il y a saut hors-contact.

pas les forces et la déflexion est nulle (schéma 1 de la figure 1.7). Lors de l'approche, il se produit une instabilité lorsque le gradient de force devient comparable à la raideur du levier : la sonde jusque là non défléchie saute soudain au contact. C'est le saut au contact, schématisé en 2. Ensuite, l'approche appuie la sonde sur la surface. Le cantilever, soumis aux forces de répulsion de cœur, subit une déflexion positive (schéma 3 de la figure 1.7). C'est dans cette partie de la courbe de force que l'on image normalement, tirant parti de la relation linéaire entre la déflexion et la force pour l'asservissement. Au retour, la sonde suit toujours la loi de déflexion  $F = kz$ , même pour une déflexion négative car elle est alors retenue sur la surface par des forces d'adhésion (schéma 4 de la figure 1.7). L'imagerie avec les forces attractives est le deuxième type de mesure en mode contact, il est cependant plus délicat à mettre en œuvre, car en cas de saut hors contact de la pointe (si par exemple le ménisque d'eau se rompt, schéma 5), la boucle d'asservissement est interrompue et avec elle l'imagerie.

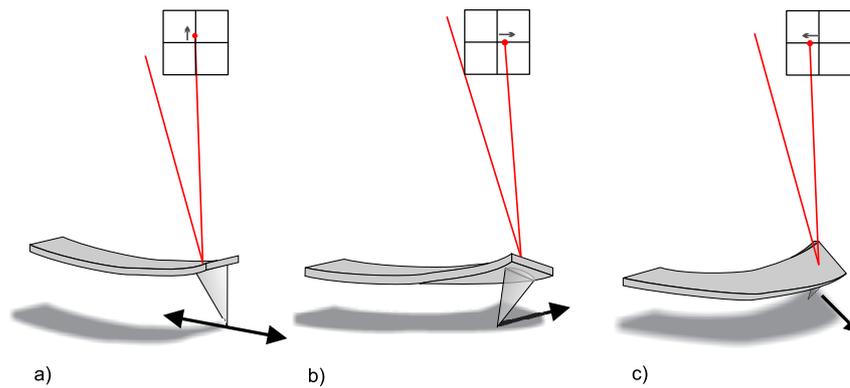
La pression exercée par la pointe dans le cas d'une déflexion positive (schéma 3) peut être élevée : une force de 10 nN (déflexion de 10 nm d'un cantilever de  $1 \text{ N.m}^{-1}$  de raideur) en bout de la pointe (aire de contact :  $\pi r^2 \approx 3 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ ) crée une pression de 30 MPa et risque de déformer ou d'endommager une surface molle. Inversement une surface très dure risque de dégrader irrémédiablement la pointe et créer ainsi des dédoublements des motifs de la surface : cet artefact est dénommé "effet de pointe". Il est par conséquent impossible d'imager des surfaces où des nano-objets n'y sont pas solidement ancrés. C'est le cas, par exemple, des nanotubes de carbone [9], des polymères ou encore des brins d'ADN. De manière générale, ce mode ne peut pas être employé en milieu liquide.

Le mode contact trouve une application importante dans les mesures de friction entre la pointe et la surface, ce qui donne accès aux propriétés de nanotribologie de la surface. Dans ce cas, la pointe est balayée perpendiculairement par rapport à sa longueur, et la torsion du cantilever est enregistrée, c'est-à-dire le signal  $(A+C)-(B+D)$  de la photodiode comme le montre la figure 1.8. La différence des signaux entre l'aller et le retour donne une mesure relative de l'adhérence locale [10].

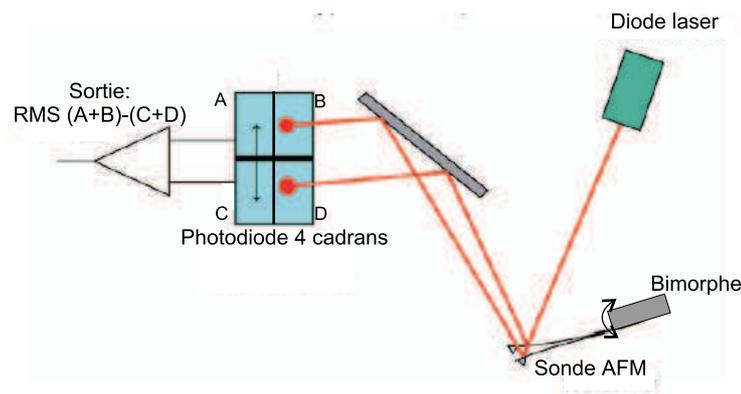
## Mode dynamique

Le mode dynamique est un mode dans lequel le cantilever est amené à vibrer à quelques nanomètres de la surface avec une oscillation allant de quelques angströms en ultra-vide à quelques dizaines de nanomètres à pression ambiante. L'interaction avec les forces de surface modifie l'amplitude de vibration, c'est cette grandeur qui sert à la régulation.

Dès 1987, Y. Martin, C.C. Williams et H.K. Wickramasinghe développent le mode dynamique et démontrent la sensibilité accrue de la mesure lorsque que le cantilever est excité proche de sa fréquence de résonance [11]. L'excitation est mécanique et s'applique à la base encastrée du cantilever grâce à un bimorphe (voir figure 1.9). Le bimorphe est constitué de deux lames de céramique piezoélectriques



**FIG. 1.8:** a) : En mode contact normal, le cantilever balaye la surface parallèlement à son grand axe. La déflexion sur la photodiode est verticale. b) et c) : En mode friction, le cantilever balaye perpendiculairement à son grand axe, il se tord, provoquant une déflexion horizontale  $(A+C)-(B+D)$  sur la photodiode. La différence entre l'aller et le retour constitue le signal de friction.



**FIG. 1.9:** Le mode dynamique oscillant : un bimorphe, situé sur la partie encastrée du cantilever, excite celui-ci à sa fréquence de résonance. L'asservissement dans ce mode se fait sur l'amplitude de vibration, qui doit respecter une valeur de consigne. L'interaction pointe-surface modifie en effet l'amplitude, qui à son tour modifie la tension efficace délivrée par la diode quatre cadrans.

separées par un diélectrique et soumises à des tensions sinusoïdales de signe opposé, ce qui les fait osciller en phase. L'asservissement se fait alors sur l'amplitude de l'oscillation, qui se traduit par une tension efficace sur la diode quatre cadrans. Dans cette partie, un traitement linéaire de l'interaction pointe-surface est détaillé, afin de donner qualitativement le principe de fonctionnement de ce mode encore appelé le mode Tapping<sup>®2</sup>. Nous y reviendrons en détails dans la partie 2.4.1 avec un traitement partiellement non linéaire.

<sup>2</sup>C'est une marque déposée par un fabricant d'AFM : Digital Instruments, aujourd'hui rachetée par Veeco.

Loin de la surface, le cantilever est assimilé à un oscillateur harmonique de masse effective  $m_e$ , de constante de raideur  $k$  et soumis à une force de frottement de coefficient  $c$ . Sous l'action d'une force sinusoïdale d'amplitude  $f_0$ , l'équation du mouvement s'écrit :

$$m_e \ddot{z} + c\dot{z} + kz = f_0 \cos(\omega t) \quad (1.3)$$

où  $z$  est la flèche du cantilever. En posant  $\gamma = \frac{c}{m_e}$ , et sachant que la pulsation de résonance du levier est  $\omega_0 = \sqrt{k/m_e}$ , il en découle :

$$\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \omega_0^2 z = \frac{f_0}{m_e} \cos(\omega t) \quad (1.4)$$

Dans l'approximation d'un potentiel harmonique, et en ne considérant que le mode fondamental d'oscillation du cantilever, on recherche une solution de la forme :

$$z(t) = A(\omega) \cos(\omega t - \phi(\omega)) \quad (1.5)$$

où  $A$  est l'amplitude de vibration et  $\phi$  le retard de phase de l'oscillation du cantilever par rapport à l'excitation.

La résolution de l'équation (1.4) fournit l'amplitude  $A(\omega)$  et la phase  $\phi(\omega)$  d'oscillation en fonction de la pulsation d'excitation :

$$A(\omega) = \frac{f_0}{m_e} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}} \quad (1.6)$$

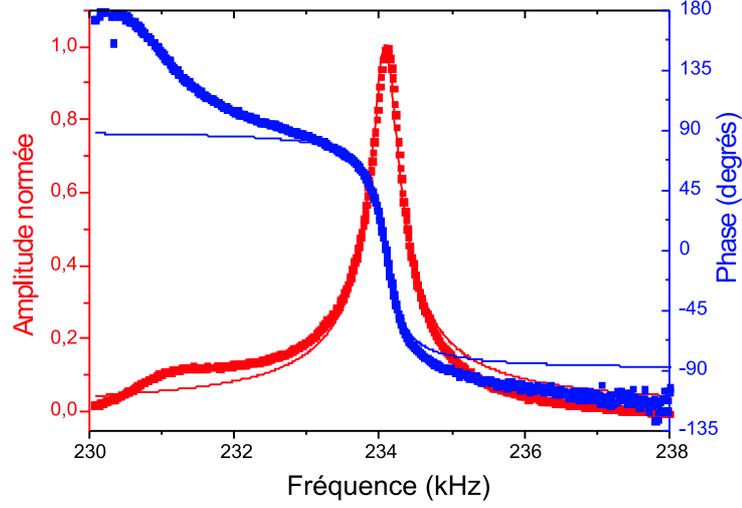
$$\phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}\right) \quad (1.7)$$

L'expression de l'amplitude est celle d'une lorentzienne centrée sur la fréquence de résonance de l'oscillateur. Son allure, ainsi que celle de la phase, sont données sur la figure 1.10, qui est l'enregistrement du spectre de résonance d'une sonde AFM. On remarque que l'allure générale n'est pas parfaite, en particulier pour la phase. Ceci est dû aux résonances parasites du bimorphe ainsi qu'au couplage mécanique assez lâche de la sonde AFM sur son support. En effet, la sonde est simplement fixée sur son support à l'aide d'une languette métallique munie d'un ressort. La facilité de montage et démontage de la sonde est à ce prix, ce qui pour autant n'influe en rien sur l'asservissement, puisque l'on travaille autour du pic de résonance.

Dans ce traitement entièrement linéaire du problème, l'amplitude de la force excitatrice  $f_0$  n'a pas d'importance sur la forme générale de la courbe de résonance : celle-ci reste toujours lorentzienne. Ce ne sera pas le cas lorsque les interactions non-linéaires seront prises en compte, comme on le verra dans la partie 2.4.1.

Le facteur de qualité  $Q$  est défini par  $2\pi$  fois le rapport entre l'énergie stockée par cycle sur le travail fourni par cycle. Dans un potentiel harmonique, il s'écrit [12] :

$$Q = \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{2\gamma\omega} \quad (1.8)$$



**FIG. 1.10:** Spectres d'amplitude et de phase d'oscillation d'une sonde AFM. L'amplitude est normée à la résonance. En trait plein sont tracés les ajustements à l'aide des équations (1.6) et (1.7). Le bon accord des ajustements conforte l'hypothèse d'un oscillateur harmonique. La fréquence de résonance est de 234,09 kHz, le coefficient  $\gamma \approx 350 \text{ s}^{-1}$ , ce qui résulte en un facteur de qualité de 670 environ. On remarquera que la pente de la phase est la plus abrupte au niveau de la fréquence de résonance. Cette propriété est utilisée pour optimiser la résolution du mode EFM.

et se simplifie à la résonance ( $\omega = \omega_0$ ) par :

$$Q = \frac{\omega_0}{\gamma}. \quad (1.9)$$

Or le coefficient  $\gamma$  se détermine graphiquement par la largeur de la courbe d'amplitude à la valeur  $A/\sqrt{2}$ . Sur la figure 1.10, cette largeur est de 350 Hz et correspond à un facteur de qualité de 670. De par leur fabrication, tous les cantilevers utilisés en AFM présentent des facteurs de qualité de quelques centaines à l'air. En ultra-vide, ces valeurs sont multipliées par 100, en milieu liquide elles sont divisées par 10.

Le frottement visqueux du cantilever dans l'air est à l'origine de l'amortissement d'un régime transitoire lorsqu'une force extérieure est appliquée temporairement. C'est le cas, par exemple, lorsque la sonde rencontre un obstacle sur la surface lors du balayage. Le temps caractéristique  $\tau$  de mise à l'équilibre est relié au facteur  $\gamma$  et à fortiori au facteur de qualité par la relation :

$$\tau = \frac{2}{\gamma} = \frac{2Q}{\omega_0} \quad (1.10)$$

On considère qu'il faut typiquement attendre un temps  $3\tau$  avant d'atteindre l'équilibre. Pour une fréquence de résonance de 100 kHz et un facteur de qualité de 300, le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire est ainsi de 3 ms environ. Pour une image de résolution de 512 par 512 points, il faudra par conséquent compter  $3 \times (512)^2$  ms soit un peu plus de 13 minutes. En revanche, le temps caractéristique

de mise à l'équilibre en ultra-vide est multiplié par 100 du fait du facteur de qualité de 30 000, rendant toute imagerie par ce mode déraisonnable. En effet il faudrait  $300 \times (512)^2$  ms pour imager une surface avec le même nombre de points, soit pratiquement 22 heures d'attente !

Ces paramètres définis, on peut estimer l'énergie dissipée par cycle par le cantilever. La force dissipative s'exprime par :  $F_{diss} = m_e \gamma \dot{z}(t)$ , d'où on tire l'énergie dissipative :

$$E_{diss} = \int_{cycle} m_e \gamma \frac{\partial z}{\partial t} dz = m_e \gamma \int_0^T \left( \frac{\partial z}{\partial t} \right)^2 dt \quad (1.11)$$

où  $T$  est la période du cycle. Sachant que  $z(t)$  est de la forme  $A \cos \omega t$  (le déphasage ne joue ici pas de rôle), il en découle que :

$$E_{diss} = \pi A^2 \omega m_e \gamma = \frac{\pi k A^2}{Q}. \quad (1.12)$$

En prenant un jeu de paramètres usuels ( $A = 10$  nm,  $k = 0,1$  N.m<sup>-1</sup> et  $Q = 100$ ), l'énergie dissipée par cycle s'élève à est de 2 eV. Il est important de noter que la dépendance avec l'amplitude d'oscillation est quadratique, ainsi l'énergie dissipée s'élève déjà à 8 eV par cycle pour une amplitude de 20 nm.

Lorsque la sonde AFM est amenée au voisinage de la surface, elle est soumise à une force additionnelle  $F(z)$  qu'il faut rajouter dans le membre de droite de l'équation 1.4. Cette équation n'est à priori pas soluble si l'on ne connaît pas la dépendance de  $F$  avec  $z$ . Cependant, en faisant l'hypothèse de petites oscillations, il est possible de faire un développement limité autour de la position moyenne  $z_0$  du cantilever :

$$F(z) \approx F(z_0) + z \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \quad (1.13)$$

L'équation (1.4) devient alors :

$$\ddot{z} + \gamma \dot{z} + \left( \omega_0^2 - \frac{1}{m_e} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \right) z = \frac{f_0}{m_e} \cos(\omega t) + \frac{F(z_0)}{m_e} \quad (1.14)$$

Le terme  $F(z_0)$  est un terme indépendant du temps, qui ne crée qu'une déflexion statique du cantilever sans intérêt pour la suite du traitement. En revanche, le terme dépendant de  $z$  provoque une variation de la fréquence de résonance du système. Tout se passe comme si l'oscillateur prenait une constante de raideur effective  $k_e = k - \frac{\partial F}{\partial z}(z_0)$ . La nouvelle pulsation est donnée par :

$$\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{1}{m_e} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0)} \approx \omega_0 \left( 1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \right) \quad (1.15)$$

La plupart du temps, les forces de surface sont des forces attractives, ce qui rend le gradient positif avec la convention que  $z$  augmente au fur-et-à-mesure que l'on s'éloigne de la surface.  $\omega_1$  est donc inférieur à  $\omega_0$ . Or le système reste excité à la pulsation  $\omega_0$ . L'interaction a donc pour conséquence de

sortir le système de la résonance de  $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_0$  et par suite de réduire l'amplitude d'oscillation. Réguler à amplitude constante revient à maintenir une variation de fréquence de résonance constante. Le mode dynamique oscillant n'est pas comme le mode contact à force constante, mais à gradient de force constant. Notons que l'asservissement peut aussi bien se faire à amplitude constante qu'à phase constante, ou encore à fréquence constante. En pratique, l'amplitude doit être réduite de 20% de sa valeur libre afin d'obtenir des conditions d'imagerie stables.

### 1.1.4 Sensibilité en mode dynamique

#### Point de fonctionnement

Puisque la mesure se fait sur une réduction de l'amplitude  $A$  de l'oscillateur, il est judicieux pour avoir une sensibilité accrue de ne pas exciter exactement à la fréquence de résonance, mais à une fréquence pour laquelle la pente en amplitude sera la plus forte. En d'autres termes, il faut choisir une pulsation d'excitation  $\omega_s$  telle que  $\frac{dA}{d\omega}$  soit maximal, ou encore telle que  $\frac{d^2A}{d\omega^2}$  soit nul. La résolution de cette équation revient à trouver les racines d'un polynôme du sixième degré [13]. Cependant, pour un facteur de qualité élevé, comme c'est le cas ici, le polynôme se simplifie et fournit deux solutions :

$$\omega_{s\pm} = \omega_0 \left( 1 \pm \frac{1}{\sqrt{8Q}} \right). \quad (1.16)$$

Notons au passage que vu les facteurs de qualité des cantilevers employés,  $\omega_s$  se confond pratiquement avec  $\omega_0$ . La valeur de la pente de l'amplitude vaut alors :

$$\frac{dA}{d\omega}(\omega_{s\pm}) = \pm A_m \frac{4Q}{3\sqrt{3}\omega_0} \quad (1.17)$$

où  $A_m$  est l'amplitude maximale de l'oscillateur. D'après la relation (1.15), une petite variation d'amplitude  $\Delta A$  sera reliée au gradient de force par l'expression :

$$\Delta A = \frac{dA}{d\omega}(\omega_s)\Delta\omega = A_m \frac{2Q}{3\sqrt{3}k} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0). \quad (1.18)$$

#### Gradient de force détectable et mouvement brownien

Il s'agit maintenant de déterminer le gradient de force minimal que sera capable de détecter une sonde AFM. Ce gradient minimal est défini par le bruit ambiant. On en dénombre deux : le bruit optique et le bruit thermique. Le bruit optique est induit par les photons du laser se réfléchissant sur le cantilever, il peut être négligé car la force créée par un laser de 1mW est de l'ordre du pico Newton. Le bruit thermique lui, en revanche, est tout à fait mesurable, comme le prouve la figure 1.6. Il est causé par le mouvement brownien du gaz dans lequel baigne la sonde, c'est lui qui limite la sensibilité de l'instrument. Afin d'établir une expression de l'écart quadratique du mouvement de l'extrémité du levier, nous

repreons l'équation du mouvement d'un oscillateur harmonique, mais cette fois-ci le soumettons à une force aléatoire  $r(t)$  de spectre blanc. Nous retrouvons l'équation de Langevin :

$$\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \omega_0^2 z = \frac{r(t)}{m_e}. \quad (1.19)$$

Dans l'espace de Fourier, cette équation devient :

$$\left( -\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2 \right) \widehat{Z} = \frac{\widehat{R}}{m_e} \quad (1.20)$$

On définit pour la suite la susceptibilité généralisée introduite, par exemple, par Landau et Lifshitz [14] :  $\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega)$  :

$$\alpha(\omega) = \frac{\widehat{Z}}{\widehat{R}} = \frac{1}{m_e} \frac{1}{-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2} = \frac{1}{m_e} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + i \frac{1}{m_e} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (1.21)$$

La partie réelle de la susceptibilité  $\alpha'(\omega)$  est reliée comme en optique au comportement réactif du système, tandis que la partie imaginaire  $\alpha''(\omega)$  est reliée à sa dissipation.  $\alpha''(\omega)$  est relié à la densité spectrale des fluctuations du mouvement par le théorème de dissipation-fluctuation par la relation :

$$\langle |\widehat{Z}(\omega)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\pi\omega} \alpha''(\omega) = \frac{k_B T}{\pi m_e} \frac{\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} = \frac{k_B T Q}{\pi k\omega_0} \frac{1}{Q^2 \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}. \quad (1.22)$$

L'écart quadratique du mouvement  $N$  s'exprime en fonction de  $\langle |\widehat{Z}(\omega)|^2 \rangle$  et de  $B$ , la bande passante du système (unité : le Hertz) :

$$N = \sqrt{4\pi B \langle |\widehat{Z}(\omega)|^2 \rangle} \quad (1.23)$$

et cette expression se simplifie selon que l'on est à la résonance ou loin de celle-ci :

$$N \approx \sqrt{\frac{4k_B T Q B}{k\omega_0}} \quad \text{à la résonance} \quad (1.24)$$

$$N \approx \sqrt{\frac{4k_B T B}{k\omega_0 Q}} \quad \text{loin de la résonance} \quad (1.25)$$

D'après Martin *et al.* [11], le gradient de force minimal détectable est celui pour lequel la variation d'amplitude  $\Delta A$  (relation (1.18)) est égale à l'écart quadratique du mouvement  $N$ . Il en découle l'expression suivante à la résonance :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial z} \right|_{min} = \frac{1}{A_m} \sqrt{\frac{27k_B T B k}{\omega_0 Q}}. \quad (1.26)$$

Connaissant tous les termes du membre de droite de l'équation (1.26), il devient aisé de déterminer le gradient de force minimal mesurable. A température ambiante ( $k_B T = 26$  meV), pour un cantilever de 100 kHz de fréquence de résonance,  $1 \text{ N.m}^{-1}$  de constante de raideur, 300 de facteur de qualité, oscillant

avec une amplitude de 20 nm à la résonance, et pour une bande passante de 300 Hz, il résulte un gradient de force minimal mesurable de  $2 \times 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$ . Tous les paramètres égaux par ailleurs, si maintenant on considère un cantilever de 30 kHz de fréquence de résonance,  $0,1 \text{ N.m}^{-1}$  de raideur, 100 de facteur de qualité et 500 Hz de bande passante (prévision pessimiste), alors le gradient de force minimal mesurable est de  $3 \times 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$ . De manière générale, quelque soit le cantilever choisi dans la gamme de 0,1 à  $1 \text{ N.m}^{-1}$ , le gradient de force minimal détectable est sensiblement le même.

Dans le cadre de cette thèse, cette valeur est cruciale, car elle conditionne pour la suite la résolution en charge que l'on peut atteindre, comme cela sera expliqué dans la partie 1.2.5.

## 1.2 Le mode EFM

L'AFM étant un instrument qui sonde les forces de surface, il ne se limite pas aux seules forces à très courte distance telles que les forces de van der Waals ou la répulsion de cœur dur. Toute force, pour peu qu'elle interagisse avec la sonde, est susceptible de fournir un signal local. On a déjà vu qu'en mode contact il est possible de mesurer le coefficient de friction local d'une surface. En mode dynamique, l'AFM donne accès aux propriétés viscoélastiques de la surface, grâce à la phase d'oscillation du cantilever [15, 16, 17]. A plus longue portée, il est possible de détecter aussi bien les champs magnétiques qu'électrostatiques, à la condition que la sonde soit apte à interagir avec le champ considéré. Dans le premier cas, la sonde doit donc non seulement être recouverte d'une couche magnétique (par exemple du cobalt-chrome), mais de plus elle doit être aimantée selon son axe vertical de manière à pouvoir interagir avec le champ de fuite perpendiculaire à la surface [18]. Dans le deuxième cas, elle doit être recouverte d'une couche métallique et être reliée à une masse commune avec la contre-électrode.

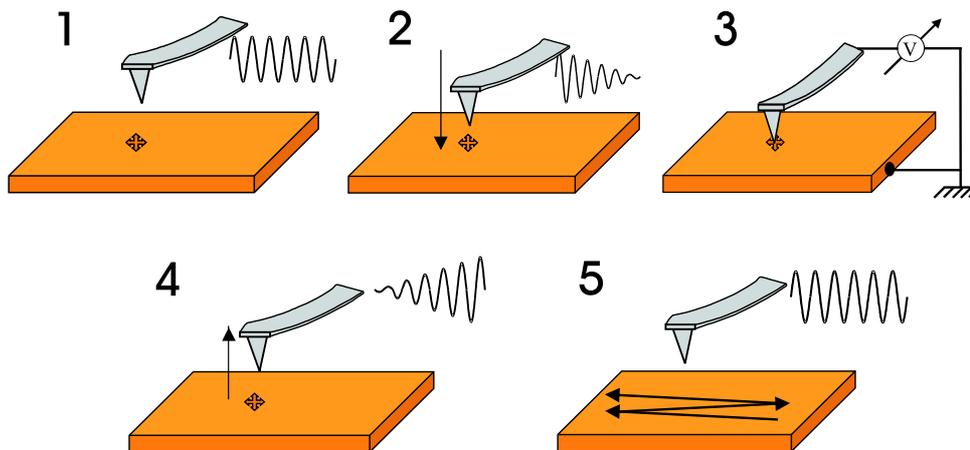
### 1.2.1 Historique

La Microscopie à Force Electrostatique ("Electrostatic Force Microscopy" en anglais, EFM) est apparue presque immédiatement après le développement du mode dynamique oscillant [19, 11]. L'EFM se décline dans une multitude de modes opératoires, tels que le SCM ("Scanning Capacitance Microscopy") qui mesure la capacitance locale [20], le KFM ("Kelvin Force Microscopy") qui mesure le potentiel de surface d'un conducteur [21, 22, 23], l'AFM appliquée à la détection des domaines ferroélectriques [24] et même le PFM ("Piezoresponse Force Microscopy") qui mesure la réponse électromécanique de surfaces ferroélectriques [25]. Cependant l'idée reste toujours la même : mesurer localement l'effet de charges sur une surface. Dès les années 1989-1990, B. Terris *et al.* [26] et C. Schönenberger [27] se sont penchés sur la détection de charges injectées sur la surface de diélectriques par la mise au contact d'une pointe d'AFM polarisée. Et presque simultanément, C. Schönenberger et S.F. Alvarado ont sug-

géré que l'AFM est un instrument assez puissant pour détecter une seule charge en excès [28]. Mais avant de rentrer dans des considérations de résolution en EFM, nous exposons ici le protocole opératoire d'injection d'une part et de détection d'autre part de charges au moyen de la pointe AFM. La modélisation de l'interaction pointe-surface est ensuite détaillée, ce qui nous permet de discuter le point essentiel de la résolution en charge.

### 1.2.2 Injection de charges par la sonde AFM

Pour toute la suite, la sonde AFM est asservie en mode dynamique oscillant. L'injection se produit grâce à la mise au contact de la pointe polarisée avec la surface, mais à aucun moment l'asservissement en amplitude n'est coupé. Le contrôle des étapes est rendu aisé grâce à un ensemble de sous-programmes du mode lithographie (ou "macros") implémenté par le constructeur de l'instrument et ressemblant fortement au langage C. Le programme détaillé est donné en annexe B. La tension est appliquée à la pointe métallisée et la face arrière de l'échantillon est mise à la masse. La figure 1.11 résume les différentes étapes de l'injection.



**FIG. 1.11:** Procédure d'injection des charges par la pointe. La face arrière de l'échantillon est à la masse. 1) : Arrêt du balayage : la sonde AFM est positionnée au milieu de la surface imagée. 2) : Diminution de la consigne d'amplitude à pratiquement 0 : la pointe est mise au contact par le piézo de déplacement vertical. 3) : Application d'une tension entre + et -12 V pendant 1 ms à plusieurs secondes. 4) : Remise de la consigne d'amplitude à sa valeur initiale : le piézo de déplacement vertical remonte la pointe. 5) : Reprise du balayage là où il avait été interrompu.

Quelque soit la progression de la pointe dans l'enregistrement de l'image, le balayage ( $X, Y$ ) est arrêté lorsque l'utilisateur lance le programme d'injection et la pointe vient se placer au centre de l'aire de balayage. La commande suivante ordonne de réduire l'amplitude pratiquement à zéro (une amplitude

nulle étant non définie, on la réduit à quelques pourcents de sa valeur de consigne). La boucle de rétro-contrôle étant toujours active, elle interprète l'ordre en rapprochant la pointe de la surface jusqu'à amortir l'oscillation à l'amplitude demandée. On considère alors que la pointe est en contact permanent avec la surface, un oscilloscope permet de s'assurer que l'amplitude mesurée à la photodiode est correctement amortie. L'excitation mécanique par le bimorphe n'est jamais arrêtée, par conséquent le cantilever dissipe toute son énergie en frappant la surface. Cette étape peut être très endommageante pour la pointe, d'où l'intérêt d'avoir un revêtement très dur quel que le  $W_2C$ . Une fois la nouvelle consigne d'amplitude atteinte, la pointe est polarisée entre - et +12 Volts pour un temps allant de 1 ms à plusieurs dizaines de secondes. Pour une tension négative appliquée entre la pointe et la surface, ce sont des électrons qui seront injectés, tandis que ce seront des trous dans le cas d'une tension positive. L'étape d'injection de charges terminée, l'amplitude est remise à sa valeur de consigne initiale et le balayage reprend là où il avait été interrompu.

Les épaisseurs de diélectriques déposées sur la surface des échantillons mesurent typiquement entre 10 et 400 nm pour nos expériences. Avec une tension de 10 V, cela représente un champ électrique considérable, de  $10^9 \text{ V.m}^{-1}$  dans le cas d'une épaisseur de 10 nm. Ce fort champ électrique, combiné à l'effet de pointe, est susceptible d'oxyder les semiconducteurs présents. L'oxydation localisée, autrement dit de la lithographie assistée par AFM, est dépendante du taux de vapeur d'eau contenu dans l'air, et notamment des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  [29, 30]. Afin d'éviter tout phénomène d'oxydation des plots de silicium ou germanium, il est important de réduire au maximum l'humidité ambiante. Pour ce faire, une boîte à gants en plexiglas a été conçue pour envelopper le volume de l'expérience. Elle est visible sur la figure 1.3 page 11. Elle est munie de deux ouvertures auxquelles peuvent être adaptés des gants en caoutchouc pour la manipulation sous atmosphère contrôlée. D'autre part, l'ouverture à l'arrière du caisson pour le cablage laisse aussi passer un tuyau qui souffle de l'azote gazeux. Un hygromètre affiche l'humidité relative, cependant sa plage de mesure est limitée à 15%-90%. Après une nuit de soufflage, il indique donc env. 15% mais l'humidité réelle est certainement inférieure. C. Guillemot a montré que l'humidité relative jouait aussi un rôle dans le nombre de charges injectées initialement [31]. Ses résultats suggèrent que la fine couche d'eau qui recouvre l'échantillon à humidité ambiante (environ 40%) offre un chemin de fuite aux charges. Si le soufflage à l'azote assèche effectivement l'air et la surface de l'échantillon, il reste néanmoins toujours un ménisque d'eau en bout de pointe, dû au très faible rayon de courbure de celle-ci. Afin de s'en débarrasser, il faudrait chauffer la pointe à  $400^\circ\text{C}$  pendant quelques heures [32]. Nous n'avons cependant pas effectué cette étape de chauffage, car nous avons remarqué que le soufflage seul d'azote pendant au moins une heure suffisait à supprimer la majorité des phénomènes d'oxydation locale.

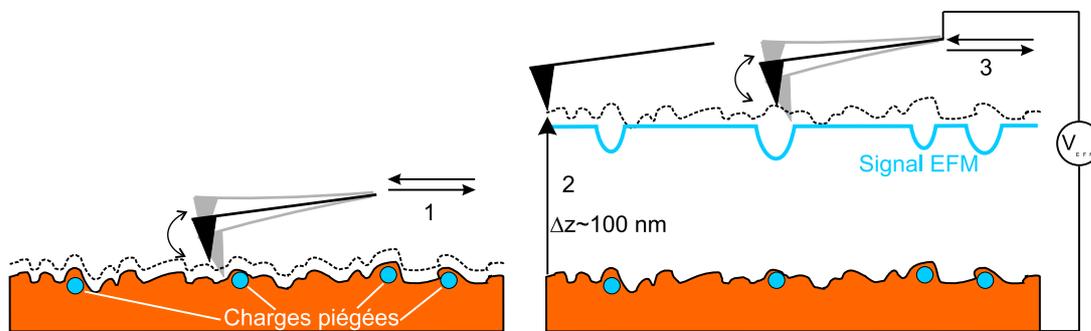
Enfin, la charge ne peut rester localisée exactement sous le point d'injection, car sinon il y aurait un

phénomène d'explosion de Coulomb sous l'effet d'un champ électrique gigantesque [33]. Les électrons ou les trous s'étalent donc partiellement sur la surface, avec une échelle de temps généralement trop faible pour être accessible aux mesures AFM.

### 1.2.3 Détection des charges injectées par un micro-oscillateur excité

#### Excitation mécanique

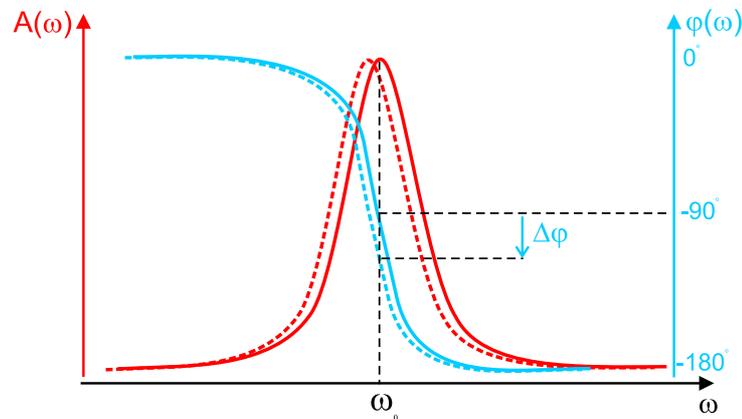
La technique de détection employée suit le protocole exposé par Nelson *et al.* [34]. L'imagerie des charges s'effectue en deux temps : un premier passage de la sonde sur une seule ligne du balayage détermine la topographie en mode dynamique oscillant habituel et un deuxième passage à plus grande distance enregistre l'interaction électrostatique. Un schéma explicatif est donné sur la figure 1.12. Lors



**FIG. 1.12:** 1) : La sonde AFM effectue un premier passage au cours duquel elle enregistre la topographie en mode dynamique oscillant normal. 2) : La sonde est remontée d'une centaine de nanomètres au-dessus de la surface. Ce faisant, elle brise le ménisque d'eau qui pouvait subsister. 3) : Elle effectue un deuxième passage au-dessus de la même ligne mais à une altitude à laquelle elle n'est sensible plus qu'aux forces de longue portée telles que les forces électrostatiques. L'asservissement est coupé et la phase d'oscillation par rapport à l'excitation mécanique est enregistrée : elle constitue le signal EFM. Une tension est éventuellement appliquée à la sonde pour améliorer le contraste de phase.

de la détection des charges, la sonde AFM est relevée d'une centaine de nanomètres afin de briser le ménisque d'eau qui subsiste au bout de la pointe. Elle est ensuite redescendue à une altitude variant de 20 à 100 nm. A ces distances pointe-surface ne sont détectables que les forces à longue portée, telles que les forces électrostatiques. Les forces de van der Waals sont négligeables. Pour ce deuxième passage au-dessus de la même ligne, l'asservissement en amplitude est interrompu et seule la phase de l'oscillation est enregistrée. Comme cela a été vu dans la partie 1.1.3, en mode oscillant, le système est sensible au gradient de force auquel il est soumis. Ce gradient induit des variations de fréquence de résonance, qui peuvent être aussi faibles que du 1 pour 100 000 ! Il convient donc de choisir un signal qui soit fortement dépendant de la variation de fréquence de résonance. Or comme cela a été souligné dans la

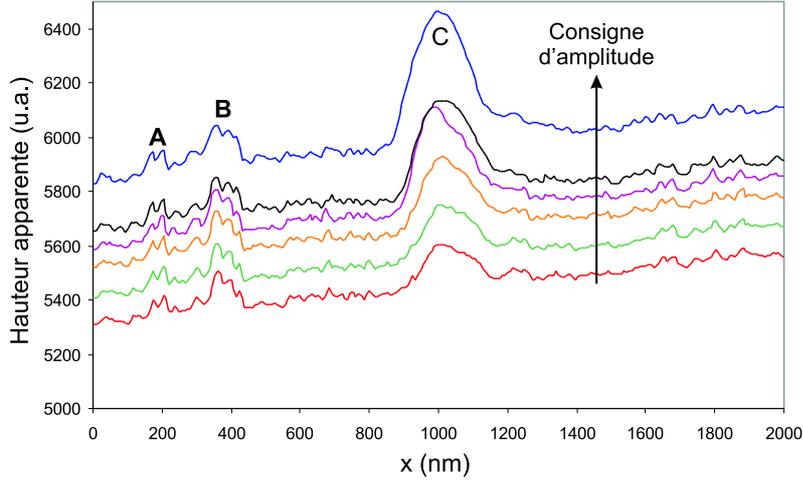
figure 1.10, la phase subit un changement abrupt de 0 à -180 degrés autour de la résonance. C'est donc un signal de choix pour détecter le gradient de force électrostatique, ainsi que l'illustre la figure 1.13. Le signal EFM est typiquement de quelques degrés, ce qui nous affranchit du problème de l'absence de



**FIG. 1.13:** La phase est le signal le plus sensible à une variation de fréquence de résonance, c'est pourquoi elle est choisie comme signal EFM. Lorsque qu'un gradient de force décale la courbe de résonance (traits pointillés), la phase subit elle un gros décalage  $\Delta\phi$ . Le saut de phase autour de la résonance est tellement abrupt qu'il permet de détecter des variations relatives de quelques  $10^{-5}$  de la fréquence.

détection synchrone évoqué dans la partie 1.1.1. Cependant, lorsqu'une grande quantité de charges est injectée, il faut garder à l'esprit qu'au-delà d'une phase de 15 degrés, la mesure est entachée d'erreur. De plus, le signal EFM reflète une variation de gradient de force et non pas une valeur absolue, il est donc indispensable d'inclure dans l'imagerie une partie non chargée afin de déterminer une *variation* de phase. Néanmoins, la détermination quantitative de la charge détectée est délicate, car elle exige une modélisation de l'interaction sonde-surface, pour des géométries un peu complexes. Nous y reviendrons dans la partie suivante.

Si la grande distance élimine les forces à courte portée, inversement les forces de longue portée sont également détectées à petite distance. Lors du premier passage pour l'enregistrement de la topographie, les forces électrostatiques vont influencer le signal de topographie pure. En effet, elles rajoutent un gradient positif supplémentaire, et comme l'imagerie se fait à gradient constant, la boucle de rétrocontrôle éloigne la sonde de la surface afin de respecter la consigne d'amplitude imposée. On voit alors une "hauteur apparente" qui n'a pas d'origine topographique. Afin de réduire cette hauteur fictive, il faut mettre la sonde AFM dans une situation où les gradients de forces de surface sont plus forts que le gradient de force électrostatique. Or les forces de van der Waals ont une dépendance avec la distance pointe-surface plus abrupte que les forces électrostatiques (typiquement  $1/z^6$  contre  $1/z^2$ ), il s'agit donc d'amener la sonde plus près de la surface. Pour ce faire, et comme le montre la figure 1.14, il faut diminuer la



**FIG. 1.14:** Profils de topographie sur une charge C déposée sur la surface. Les forces électrostatiques contribuent à créer une hauteur apparente. Plus la consigne d'amplitude est faible, plus la hauteur apparente se réduit. Par contre les protubérances A et B qui sont réellement dues à la topographie ne sont pas influencées. D'après [31].

consigne d'amplitude de la boucle d'asservissement, ce qui résulte en un rapprochement de la pointe sur la surface. Les motifs dus à la topographie ne sont pas influencés, tandis que la hauteur apparente est elle progressivement réduite.

La force d'interaction entre la sonde AFM et les charges piégées dans l'échantillon est de type capacitive. L'énergie  $U_{cap}$  et la force  $F_{cap}$  capacitives, pour un condensateur  $C$  soumis à une différence de potentiel  $V$ , s'expriment respectivement par :

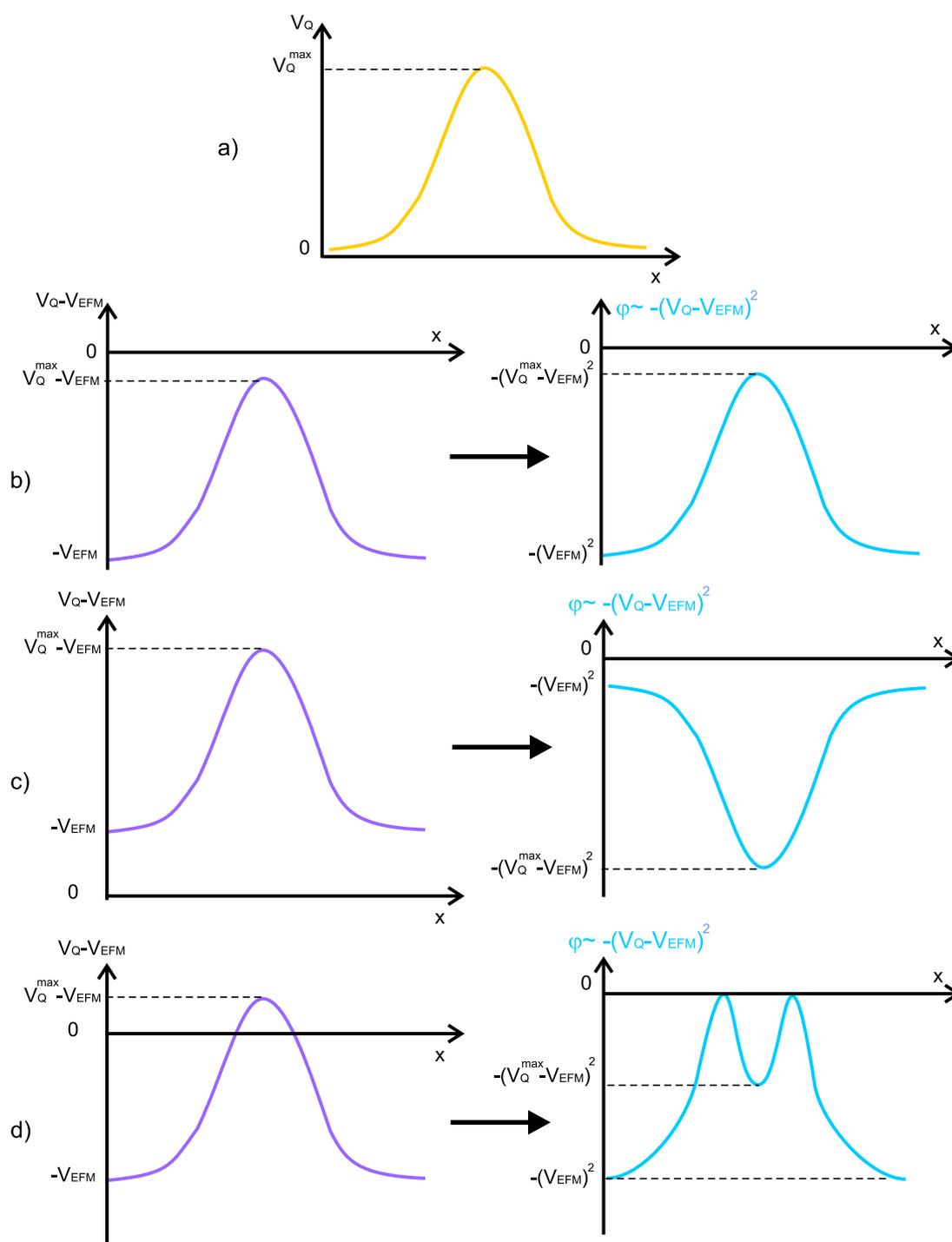
$$U_{cap} = \frac{1}{2}CV^2 \quad (1.27)$$

$$F_{cap} = -\frac{\partial U_{cap}}{\partial z} = -\frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}V^2. \quad (1.28)$$

Le gradient de force, auquel la phase est proportionnelle, est par conséquent :

$$grad_z F_{cap} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}V^2. \quad (1.29)$$

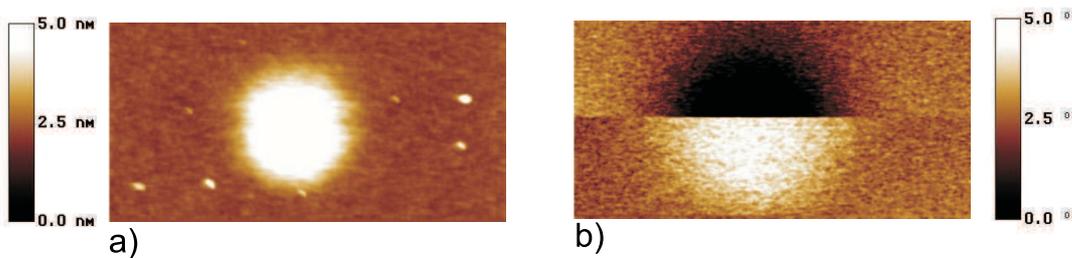
La tension  $V$  est créée à la fois par la différence entre le potentiel  $V_Q$  des charges en excès sur la surface et le potentiel  $V_{EFM}$  auquel est éventuellement portée la sonde AFM :  $V = V_Q - V_{EFM}$ . Le signe de  $V_{EFM}$  est essentiel pour déterminer le signe des charges injectées. La figure 1.15 illustre comment le signe des charges peut être déterminé. Prenons pour exemple des trous piégés sur la surface. Ils créent une distribution de potentiel  $V_Q$  positif, ainsi que le montre la figure 1.15a). Si  $V_{EFM}$  est lui même positif



**FIG. 1.15:** Détermination du signe des charges injectées par la tension  $V_{EFM}$  appliquée sur la sonde. Exemple d'application à des charges positives. a) : Distribution surfacique du potentiel  $V_Q$  créé par des charges positives en excès. La phase étant proportionnelle à  $-(V_Q - V_{EFM})^2$ , il en résulte que si  $V_{EFM}$  est également positif (cas b), il apparaît une bosse dans le signal de phase. Si  $V_{EFM}$  est négatif (cas c), il apparaît un creux. Dans le cas rare où  $V_Q$  et  $V_{EFM}$  sont de même signe, mais où  $|V_{EFM}| < |V_Q^{\max}|$  (cas d), on obtient un profil plus complexe d'un creux avec une bosse au milieu.

et assez élevé, alors la différence de potentiel  $V$  sera négative. La phase étant proportionnelle à  $-V^2$ , les charges feront apparaître une bosse dans le signal EFM par rapport à une zone non chargée (figure 1.15b). Inversement, si  $V_{EFM}$  est négatif, alors les charges feront apparaître un creux (figure 1.15c). Une tension  $V_{EFM}$  de signe opposé à  $V_Q$  peut servir à renforcer le contraste de phase, car en effet  $(V_Q - V_{EFM})^2$  est alors supérieur à  $V_Q^2$ . Le dernier cas abordé est le plus complexe : c'est celui où  $V_Q$  et  $V_{EFM}$  sont de même signe, positifs dans notre exemple, mais où  $|V_{EFM}| < |V_Q^{max}|$ . Comme le montre la figure 1.15d), il apparaît alors un creux avec une bosse au milieu. Cette configuration est plus rare, car il faut que le potentiel créé par les charges soit assez élevé afin que  $(V_Q - V_{EFM})$  passe par zéro. En pratique,  $V_{EFM}$  est de l'ordre du Volt, tandis que  $V_Q$  est de l'ordre de la dizaine, voire de la centaine de millivolts et cette situation ne se rencontre pas.

Pour illustrer l'effet du signe de la tension sur la pointe, une expérience simple est présentée sur la figure 1.16. L'échantillon est une fine couche de dioxyde de silicium (7 nm de  $\text{SiO}_2$ ) sur un substrat de



**FIG. 1.16:** Imagerie de la topographie (a) et du signal de phase (b) sur une couche de  $\text{SiO}_2$  de 7 nm d'épaisseur. Les tailles de balayage font  $1 \times 2 \mu\text{m}^2$  et les conditions d'injection sont de -10 V pendant 10 s. La phase est enregistrée à une hauteur de 100 nm. Pour l'image de phase, la sonde est mise à un potentiel de -2 V sur la partie inférieure de l'image et à un potentiel de +2 V sur la partie supérieure. L'écart maximum de phase avec la zone non chargée passe de  $+2^\circ$  à  $-3^\circ$ .

silicium considéré comme métallique à température ambiante. Les paramètres d'injection sont une tension de -10 V sur la pointe pendant 10 s, puis pendant l'imagerie du signal de phase la sonde a été portée successivement à -2 V (partie inférieure de l'image) puis à +2 V (partie supérieure). La figure 1.16a) représente la topographie, la tache claire sur l'échelle des couleurs est la hauteur apparente due aux forces électrostatiques ajoutées aux forces de surface habituelles. La figure 1.16b) représente la phase du signal enregistrée à une distance de 100 nm de la surface. Lorsque la sonde est polarisée négativement, une tache sombre apparaît en phase. Selon les conventions de l'échelle de couleurs, cela correspond à un creux dans le signal EFM et corrobore avec l'interprétation donnée précédemment. A l'inverse, quand la sonde est polarisée positivement, c'est-à-dire de même signe que les charges injectées, alors une tache claire apparaît, correspondant à une bosse dans le signal AFM. Il est important de noter que quelque

soit le contraste de phase, l'interaction sonde-charge reste toujours attractive, et cela est dû à la nature capacitive des forces électrostatiques.

### Excitation électrostatique

Nous mentionnons ici une autre technique de détection de charges, qui s'apparente beaucoup avec le mode de mesure du potentiel de surface, le KFM. Si cette technique a été testée au cours de ce travail de thèse, elle n'a cependant pas été mise en oeuvre pour la détection de charges préalablement injectées.

La détection s'effectue dans ce cas toujours en 2 passages, un pour la topographie, et un autre pour les forces électrostatiques à longue distance. Lors du deuxième passage en altitude, l'excitation mécanique du bimorphe est en revanche coupée et à sa place une excitation électrostatique sinusoïdale est appliquée sur la sonde. Reprenons l'expression (1.29) de la force capacitive entre la sonde et la surface et considérons maintenant une tension alternative  $V_{ac} \cos \omega t$  additionnelle. La différence de potentiel devient alors  $V = V_{EFM} - V_0 + V_{ac} \cos \omega t$ , où  $V_0$  est le potentiel de contact entre la pointe et la surface. La mise au carré de  $V$  dans l'expression de la force capacitive résulte pour celle-ci à la somme de trois composantes : une composante continue  $F_0$ , une composante à  $\omega$   $F_\omega$  et une composante à  $2\omega$   $F_{2\omega}$ . Ces composantes s'expriment comme suit :

$$F_0 = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[ \left( V_{EFM} - V_0 \right)^2 + \frac{1}{2} V_{ac}^2 \right] \quad (1.30)$$

$$F_\omega = -\frac{\partial C}{\partial z} \left( V_{EFM} - V_0 \right) V_{ac} \quad (1.31)$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{ac}^2. \quad (1.32)$$

L'excitation électrostatique fait apparaître, outre la déflexion statique, deux signaux périodiques, l'un à une pulsation  $\omega$  et l'autre à la pulsation double. En calant une détection synchrone à la pulsation  $2\omega$ , seule la composante  $F_{2\omega}$  est sélectionnée. Or cette composante n'est proportionnelle qu'à  $\partial C / \partial z$  si  $V_{ac}$  est gardé constant. Il est donc possible de distinguer le signal de couplage capacitif pur  $\partial C / \partial z$  de la différence de potentiel de surface  $V_0 - V_{EFM}$ , contenu dans le signal à  $\omega$  [35, 36]. Hong *et al.* [37] utilisent le signal à  $2\omega$  pour faire l'image de topographie sans être influencé par le potentiel de surface qui est modulé par les charges en excès. Vogel *et al.* [38] pratiquent la soustraction de l'image détectée à  $2\omega$  de l'image à  $\omega$  et estiment ainsi la charge détectée à quelques dizaines de charges élémentaires à basse température.

Les auteurs ne s'accordent pas sur la pulsation que doit avoir l'excitation électrostatique : certains prennent la valeur de la résonance [36, 39], tandis que d'autres la prennent à la moitié de la pulsation de résonance, afin que le signal à  $2\omega$  soit mieux amplifié. D'autres enfin estiment que pour ne favoriser

ni l'un ni l'autre des deux signaux périodiques, il faut exciter loin de la résonance et choissent des fréquences aussi basses que 5 kHz [40, 35], voire 800 Hz [41].

### 1.2.4 Modélisation de l'interaction électrostatique

Nombreux sont les groupes de recherche qui se sont penchés sur l'évaluation quantitative des forces d'interaction électrostatiques entre une sonde AFM et une surface [42, 40, 39].

Ainsi qu'il l'a déjà été évoqué, la détermination quantitative de charges impose une modélisation de l'interaction sonde-surface. Au vu des géométries de la sonde et de la surface, cette modélisation peut être laborieuse, nous allons donc tenter de faire des approximations et de les justifier. En premier lieu et afin d'avoir une symétrie de révolution, l'angle que fait le grand axe du cantilever avec le plan horizontal de la surface (soit une dizaine de degrés) est négligé. Ensuite, la surface est considérée dans un premier temps comme assez peu rugueuse, telle qu'elle puisse être approximée par un plan infini. De plus, la face arrière de l'échantillon est considérée comme métallique.

L'interaction sonde-surface, aux altitudes usuelles où est enregistrée la phase, ne peut se réduire à l'apex de la pointe seule. Il faut prendre en compte toute la pointe et modéliser sa forme pour établir une expression de la capacitance pointe-surface. Les géométries de la pointe testées vont de la plus simple à la plus fidèle de celle de la forme réelle : le plan, la sphère, le cône et le cône tronqué par une sphère. Il s'agit de déterminer la capacité de chacune de ces géométries, ou plus exactement de la dérivée seconde de la capacité car c'est elle qui est proportionnelle au gradient de force électrostatique qui est réellement mesuré (cf. éq. 1.29). Les différentes géométries, ainsi que les définitions des dimensions employées, sont résumées sur la figure 1.17. Pour la géométrie plan-plan, l'expression de la dérivée seconde de la capacité est :

$$C''_{pp}(z) = 2\epsilon_0\epsilon_r \frac{S}{z^3} \quad (1.33)$$

où  $\epsilon_r$  est la permittivité relative de l'air :  $\epsilon_r \approx 1$ . Pour simplifier les expressions, elle ne sera plus mentionnée par la suite.

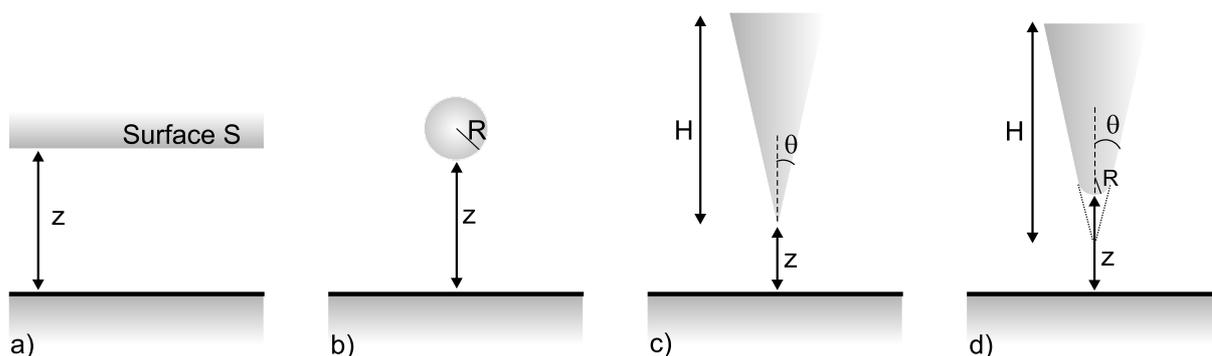
La première dérivée de la capacité entre une sphère et un plan infini est donnée par E. Durand [43] :

$$C'_{sp}(z) = 4\pi\epsilon_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\coth \alpha - n \coth(n\alpha)}{\sinh(n\alpha)} \quad (1.34)$$

$$\text{où } \cosh \alpha = 1 + \frac{z}{R}. \quad (1.35)$$

Elle s'approxime dans la limite  $z \gg R$  par :

$$C'_{sp}(z) = -2\pi\epsilon_0 \left( \left( \frac{R}{z} \right)^2 + \left( \frac{R}{z} \right)^3 + \dots \right). \quad (1.36)$$



**FIG. 1.17:** Géométries pointe-surface pour la modélisation des forces capacitatives. a) : Géométrie plan-plan de surface  $S$ . On néglige les effets de bords dûs à la surface infinie en regard de la pointe. b) : Géométrie sphère-plan pour une sphère de rayon  $R$ . c) : Géométrie cône-plan pour un cône de hauteur  $H$  et de demi-angle d'ouverture  $\theta$ . d) : Géométrie cône tronqué-plan. Le cône tronqué est constitué d'un cône de hauteur  $H$  et de demi-angle d'ouverture  $\theta$  tronqué à son apex par une sphère de rayon  $R$ .

La dérivée seconde de la capacité est donc :

$$C''_{sp}(z) = \frac{2\pi\epsilon_0}{z} \left( 2\left(\frac{R}{z}\right)^2 + 3\left(\frac{R}{z}\right)^3 + \dots \right). \quad (1.37)$$

Dans le cas où  $z \ll R$ , ces expressions deviennent :

$$C'_{sp}(z) = -2\pi\epsilon_0 \frac{R}{z} \quad (1.38)$$

$$C''_{sp}(z) = 2\pi\epsilon_0 \frac{R}{z^2}. \quad (1.39)$$

Pour la géométrie cône-plan, toujours d'après E. Durand, la dérivée première de la capacité est :

$$C'_{cp}(z) = -2\pi\epsilon_0 K^2 \ln \frac{H}{z} \quad (1.40)$$

$$\text{où } K = \frac{1}{\ln \cot(\theta/2)} \quad (1.41)$$

ce qui résulte en la dérivée seconde :

$$C''_{cp}(z) = 2\pi\epsilon_0 \frac{K^2}{z}. \quad (1.42)$$

La capacité dans le cas de la géométrie cône tronqué-plan est plus compliquée, elle est expliquée en détails dans les travaux de S. Hudlet [44, 45]. Elle s'exprime comme la somme de la contribution de la fraction conique et de la fraction sphérique de la pointe. Dans le cas des sondes AFM, le demi-angle d'ouverture du cône est faible, moins de  $10^\circ$  et l'expression de la capacité se simplifie. Finalement, on arrive à l'expression suivante pour la dérivée seconde de la capacité :

$$C''_{ctp}(z) \approx 2\pi\epsilon_0 \left[ \frac{R^2(2z+R)}{z^2(z+R)^2} + K^2 \left( \frac{1}{z+R} + \frac{R}{\sin \theta (z+R)^2} \right) \right]. \quad (1.43)$$

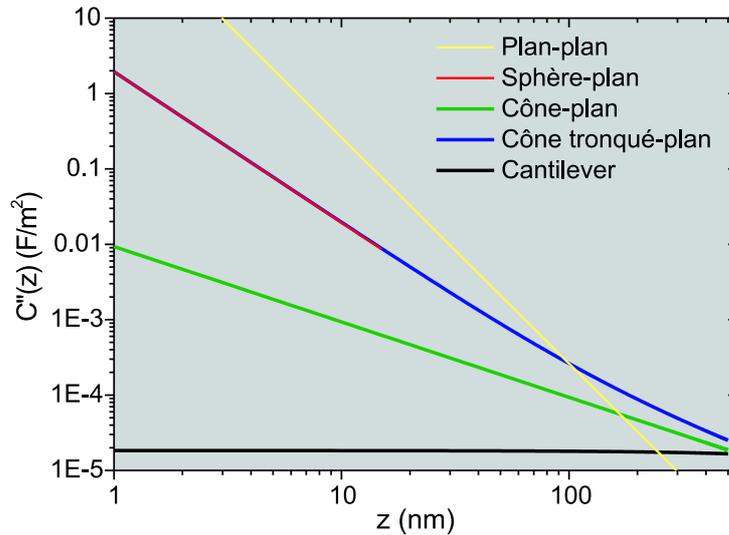
On peut vérifier qu'aux conditions limites on retrouve les expressions pour la géométrie sphère-plan (faible espacement) et la géométrie cône-plan (grand espacement). En effet, on trouve :

$$\text{pour } z \ll R \quad C''_{ctp}(z) = 2\pi\epsilon_0 \frac{R}{z^2} \quad \Leftrightarrow \text{sphère-plan} \quad (1.44)$$

$$\text{pour } R \ll z \ll H \quad C''_{ctp}(z) = 2\pi\epsilon_0 \frac{k^2}{z} \quad \Leftrightarrow \text{cône-plan} \quad (1.45)$$

La condition  $z \ll H$  s'assure que seule la pointe est en interaction avec la surface, au-delà le cantilever lui-même peut influencer le signal. Cependant cette situation ne risque pas d'être rencontrée, car en pratique la pointe mesure entre 15 et 20 microns de haut, or les distances de travail lors de l'enregistrement EFM n'excèdent pas les 300 nm.

L'allure de ces dérivées secondes de la capacité en fonction de l'espacement entre la pointe et la surface est comparée sur la figure 1.18. Pour tracer les courbes  $C''(z)$ , les paramètres géométriques



**FIG. 1.18:** Courbes  $C''(z)$  pour différentes géométries pointe-surface. Les paramètres géométriques sont les suivants : hauteur du cône :  $H=15 \mu\text{m}$ , rayon de la sphère :  $R=35 \text{ nm}$ , demi-angle d'ouverture du cône :  $\theta = 10^\circ$ . Le cantilever est modélisé comme un plan de dimensions  $L \times w = 100 \times 35 \mu\text{m}^2$ . On peut remarquer que sa contribution en mode dynamique est négligeable.

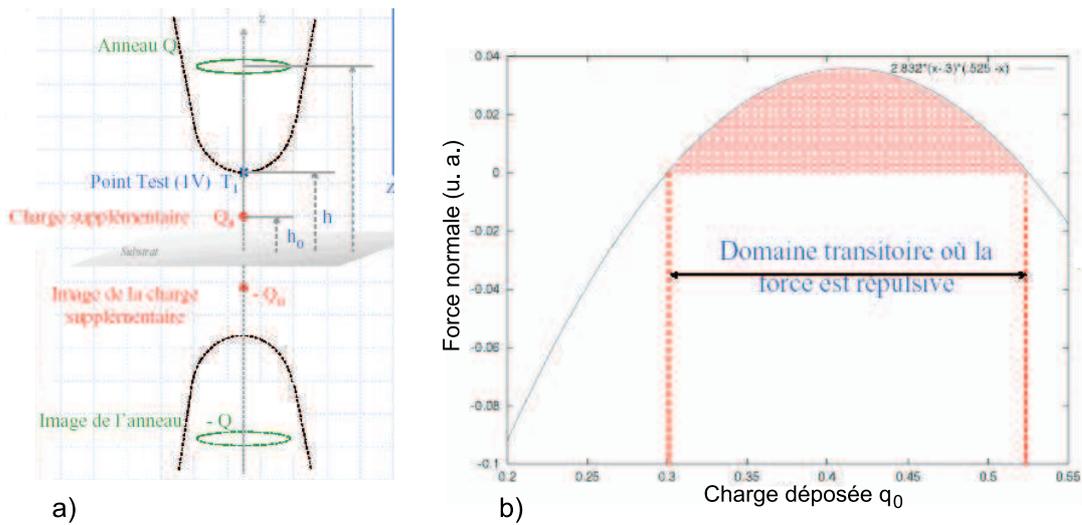
suiuants ont été employés : le rayon  $R$  de la sphère fait 35 nm, le cône a une hauteur de 15 microns, pour un demi-angle d'ouverture de  $10^\circ$ . Quant à la géométrie du condensateur plan-plan, deux situations ont été représentées : la première est celle du cantilever situé à une altitude  $H$  de 15 microns au-dessus de la surface. La distance entre les deux plaques du condensateur est donc de  $H + z$ .  $H$  étant trois ordre de grandeur supérieur à  $z$ , la contribution du cantilever au gradient de force est négligeable. B. Law et F. Rieutord ont montré que lorsque on mesure la force et non le gradient de force, comme c'est le

cas en régime statique, la contribution du cantilever n'est pas négligeable [46]. C'est là un avantage du mode dynamique qui, en étant influencé par le gradient des forces plutôt que par les forces elles-mêmes, localise l'interaction sur la pointe [40]. S. Belaidi *et al.* tirent les mêmes conclusions pour un modèle plus proche des conditions réelles, dans lequel le cantilever est incliné de  $20^\circ$  par rapport à la surface [47].

La deuxième géométrie du condensateur plan-plan est une approximation à priori très simpliste de la géométrie de la pointe. Celle-ci est alors modélisée comme une des plaques du condensateur et sa surface est ajustée de telle manière que la dérivée seconde de la capacité concorde avec celle de la géométrie cône tronqué-plan à une altitude  $z = 100$  nm. On trouve une surface de  $1,47 \times 10^4$  nm<sup>2</sup>, ce qui correspond à un disque de 140 nm de diamètre environ, soit grossièrement la hauteur d'enregistrement du signal. A une hauteur  $z = 50$  nm, la surface du condensateur plan-plan est réduite à  $6,26 \times 10^3$  nm<sup>2</sup>, ce qui correspond à un disque de 90 nm diamètre. Tout se passe comme si seule la sphère à l'apex de la pointe, augmentée d'une petite partie du cône était en interaction avec la surface. Cela définit la résolution latérale du mode EFM. Ainsi une charge ponctuelle posée sur la surface, pour peu qu'elle soit détectée, produira un signal sur une centaine de nanomètres. Plus la sonde sera placée haute par rapport à la surface, moins bonne sera la résolution latérale. Inversement, à faible distance pointe-surface, les effets de la topographie risquent d'influer sur le signal EFM. L'approximation plan-plan n'est valable avec une surface donnée que dans une petite fenêtre d'une dizaine de nanomètres autour de l'altitude de 100 nm, mais elle nous permet de nous affranchir d'expressions compliquées pour la détermination quantitative des charges injectées.

### Evidence numérique d'une interaction répulsive

Le modèle capacitif plan-plan est limité car de par la symétrie de ses électrodes, il ne fournit qu'une force attractive entre les deux armatures :  $F = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \cdot V^2$ . A titre indicatif, nous avons donc demandé à des théoriciens de calculer numériquement la force subie par la pointe AFM en présence de charges piégées sur la surface. J.-P. Julien et M. Doom du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (CNRS) se sont attachés à résoudre ce problème [48]. Pour cela ils se sont basés sur le principe d'une distribution de charges équivalentes, ce qui permet de remplacer un conducteur en équilibre (la pointe) par un ensemble d'anneaux chargés à l'intérieur de celui-ci. Le plan conducteur est quant à lui modélisé par des charges images de signe opposé aux charges de la pointe et disposées symétriquement par rapport au plan réel. Les charges piégées à la surface ( $q_0$ ) sont disposées au-dessus du plan conducteur, et leur charge image est également prise en compte (voir figure 1.19a). Pour se convaincre de la possibilité d'une force répulsive, le problème a été simplifié en ne prenant qu'un seul anneau de charge  $q$  pour modéliser la charge de la pointe. L'anneau implique une résolution avec une intégrale elliptique. Une résolution simple avec une charge ponctuelle est donnée dans l'annexe C. Le problème est résolu avec des points-test fixés à la surface de la pointe et maintenus à un potentiel fixe (arbitrairement



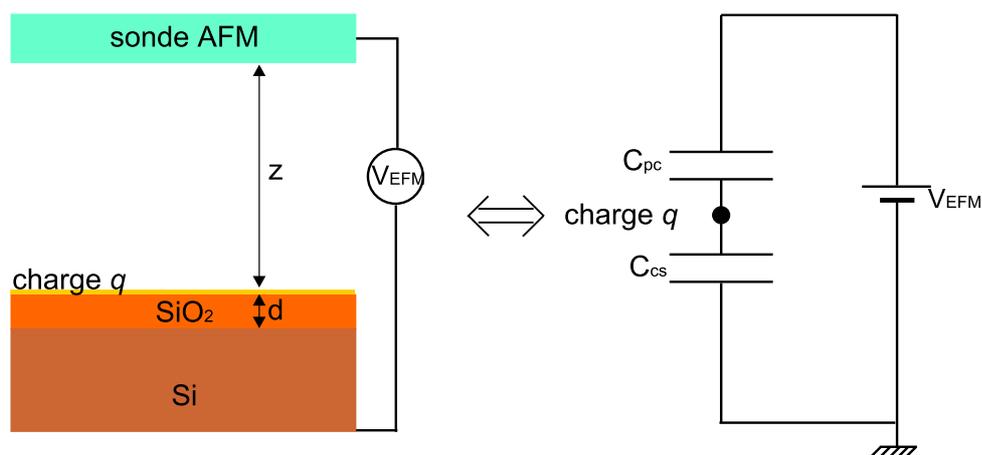
**FIG. 1.19:** Résolution numérique de la force électrostatique sur la pointe. a) : Schéma des charges équivalentes disposées en anneaux dans la pointe. Les charges images sont dénotées  $-q_1, -q_2$ , etc. La charge supplémentaire  $q_0$  est disposée au-dessus du plan conducteur. Elle possède également une charge image. b) Evolution de la force normale en fonction de la charge  $q_0$  sur la surface, pour une tension appliquée à la pointe de 1 V. Les paramètres sont :  $h=50$  nm,  $h_0 = 20$  nm et  $z = 70$  nm. Il apparait un domaine où cette force est positive, donc l'interaction entre la pointe et la surface est répulsive. Les unités de  $q_0$  sont normées :  $q_0 = 70$  charges élémentaires. D'après [48].

1 V), puis en calculant la force exercée par le champ électrique environnant sur l'anneau de charge de la pointe. La force normale en fonction de la charge  $q_0$  est représentée sur la figure 1.19b). Il apparait un domaine pour lequel la force est positive, donc répulsive. Ce domaine est limité par les points  $q_0 = 0,3$  et  $0,525$ , correspondant à 21 et 37 électrons respectivement. Ce domaine répulsif est dû au fait que la charge image de  $q_0$  dans la pointe n'est pas assez élevée pour compenser la charge  $q$ . L'interaction se fait donc principalement entre la charge  $q$  de la pointe et la charge  $q_0$  de la surface. Toutes deux étant positives, l'interaction est répulsive.

Si ce résultat met à mal la modélisation par condensateur plan-plan, nous pouvons cependant commenter la largeur du domaine pour lequel la force est répulsive. En effet, ce domaine existe sur une plage de 16 électrons, pour une hauteur de diélectrique de 20 nm et une hauteur de pointe de 50 nm. Or nous verrons dans la partie suivante que cette valeur est en limite de résolution de l'appareil. Par conséquent, il ne nous est pas accessible en pratique. Par la suite, nous nous contenterons donc du modèle du condensateur plan-plan.

### 1.2.5 Résolution et charge minimale détectable

Ayant établi un modèle très simple de condensateur plan-plan, il est évidemment du plus grand intérêt d'estimer le nombre de charges élémentaires que l'AFM est capable de détecter. On considère pour cela une géométrie simple dans laquelle une charge  $q$  est déposée sur une fine couche d'oxyde de silicium de 10 nm d'épaisseur, elle-même posée sur le substrat à la masse. Le système sonde AFM / surface du diélectrique / substrat métallique constitue un système de deux condensateurs en série, schématisé sur la figure 1.20. Avec ce modèle, le gradient de force s'exprime par :



**FIG. 1.20:** Modélisation par condensateurs plan-plan. Tout se passe comme si deux condensateurs étaient montés en série. Un premier est constitué de la sonde d'une part et de la surface du diélectrique d'autre part, il a une constante diélectrique  $\epsilon_0$ . Un deuxième est constitué de la surface de l'isolant d'une part et le substrat de silicium d'autre part, il a une constante diélectrique  $\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}$ .

$$F'(z) = \frac{\epsilon_0 S}{\left(z + \frac{d}{\epsilon_{SiO_2}}\right)^3} \left(V_{EFM} - \frac{qd}{\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}S}\right)^2. \quad (1.46)$$

Cette expression est directe si l'on considère que les charges piégées créent un potentiel  $V = \frac{q}{C_{ss}}$ , où  $C_{ss}$  est la capacité entre la surface du  $SiO_2$  et le substrat de silicium, avec  $C_{ss} = \epsilon_0\epsilon_{SiO_2}S/d$ . Afin de déterminer le nombre minimal de charges que l'instrument peut détecter, on reprend le gradient de force minimal établi grâce aux limitations dues au bruit thermique :  $F'_{min} = 2 \times 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$  et l'on considère le cas le moins favorable où  $V_{EFM}=0$ . Il s'ensuit que :

$$q_{min} = \sqrt{\frac{F'_{min} \left(z + \frac{d}{\epsilon_{SiO_2}}\right)^3}{d^2} \epsilon_0\epsilon_{SiO_2}^2 S}. \quad (1.47)$$

La détermination de l'aire  $S$  peut sembler ardue, car elle représente à la fois l'aire de la capacité entre la sonde et la surface et celle entre la surface et le substrat. Toutefois, la comparaison du modèle plan-

plan avec un modèle plus réaliste de cône tronqué par une sphère pour la pointe montre que le diamètre du disque d'interaction est sensiblement égal à la hauteur à laquelle est enregistré le signal EFM. Or cette hauteur vaut typiquement 50 à 100 nm, ce qui correspond assez bien aux diamètres des taches de charge mesurés expérimentalement. De plus, le paramètre essentiel pour la détermination de la charge minimale est l'épaisseur  $d$  du diélectrique. Nous résumons par conséquent ici dans deux tableaux la charge minimale détectable  $q_{min}$  en fonction de l'épaisseur du  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 4$ ). Deux jeux de paramètres ( $h, S$ ) sont considérés : pour le premier tableau ( $h = 50$  nm,  $S = 6260$  nm<sup>2</sup>) et pour le deuxième ( $h = 100$  nm,  $S = 14700$  nm<sup>2</sup>). Les surfaces effectives ont été déterminées dans la partie 1.2.4.

$d$ (nm)	7	10	25	100	400
$q_{min}$ (e <sup>-</sup> )	54	39	18	7	5

**TAB. 1.1:** Charge minimale détectable dans la modélisation plan-plan, pour une hauteur d'enregistrement de 50 nm et une surface d'interaction de 6260 nm<sup>2</sup> (disque de 90 nm de diamètre).

On remarque que plus l'épaisseur de diélectrique est élevée, plus la charge détectable est faible. Ceci est attribué au fait que des charges viennent à la périphérie du substrat métallique écranter les charges piégées dans le diélectrique. Plus ces charges sont loin de la surface, moins elles font effet d'écrantage, et meilleure est la détection des charges piégées.

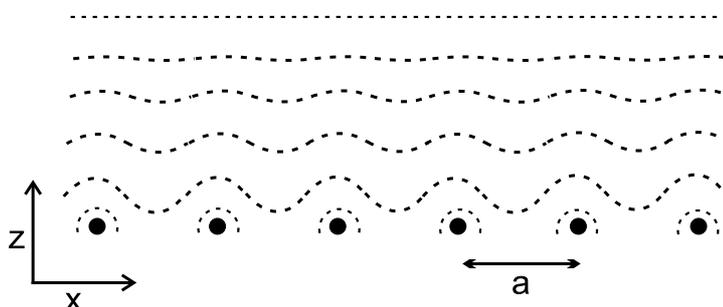
$d$ (nm)	7	10	25	100	400
$q_{min}$ (e <sup>-</sup> )	185	162	69	22	11

**TAB. 1.2:** Charge minimale détectable dans la modélisation plan-plan, pour une hauteur d'enregistrement de 100 nm et une surface d'interaction de 14700 nm<sup>2</sup> (disque de 140 nm de diamètre).

La comparaison des deux tableaux apporte la confirmation que la hauteur  $H$  joue un rôle important pour la charge minimale détectable, en particulier pour les faibles épaisseurs de diélectrique. Bien que ces valeurs indiquent qu'il est préférable d'avoir une hauteur aussi petite que possible, il faut garder à l'esprit que le cantilever oscille avec une amplitude d'environ 20 nm pic à pic, ce qui empêche de réduire la hauteur à de telles valeurs, sous peine de toucher la surface. De plus, à faible distance, le cantilever sonde également les forces de van de Waals. Tout est donc affaire de compromis et  $H = 50$  nm semble remplir tous les critères.

Outre la détection de la charge minimale, on s'intéresse également à la résolution latérale en charge de l'instrument, ou en d'autres termes à la distance minimale qui doit séparer deux charges pour qu'elles soient détectées distinctement. Pour cela nous reprenons l'exemple de la grille électrostatique traité par Feynman [49], dans lequel est déterminée la distance au-delà de laquelle le champ électrostatique créé par

une ligne de charges ponctuelles devient uniforme. Nous considérons donc une ligne de points espacés d'une distance  $a$  et chargés chacun au potentiel  $V$  (voir figure 1.21). Le potentiel étant périodique selon



**FIG. 1.21:** Surfaces équipotentielles au-dessus d'une ligne de charges ponctuelles espacées d'une distance  $a$ .

l'axe des  $x$ , il peut se développer en série de Fourier :

$$V(x, z) = \sum_{n=0}^{\infty} F_n(z) \cos \frac{2\pi n x}{a}. \quad (1.48)$$

De plus le potentiel doit satisfaire à l'équation de Laplace pour être valable :

$$\Delta V = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0. \quad (1.49)$$

En combinant les équations (1.48) et (1.49), nous obtenons que  $F_n(z)$  doit satisfaire :

$$\frac{d^2 F_n}{dz^2} = \frac{4\pi^2 n^2}{a^2} F_n, \quad (1.50)$$

c'est-à-dire que  $F_n$  possède une décroissance exponentielle en  $z$  de la forme :

$$F_n(z) = A_n \exp\left(-\frac{z}{z_1}\right) \quad (1.51)$$

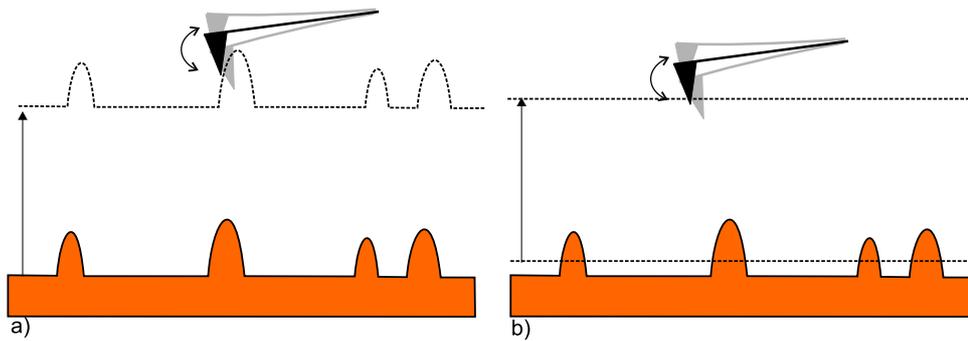
$$\text{où } z_1 = \frac{a}{2\pi n}. \quad (1.52)$$

Cela signifie que le premier harmonique ( $n=1$ ) décroît d'un facteur  $e^{-2\pi} = 1,87 \cdot 10^{-3}$  à chaque fois que l'on s'éloigne de  $a$  dans la direction de  $z$ . La contribution des harmoniques supérieures étant encore plus faible, on pourra considérer le champ comme uniforme à une distance de  $z = a$ , avec seulement la contribution de l'harmonique zéro :  $V_0 = -E_0 z$ . Inversons maintenant le problème : la sonde AFM se situe à 50 nm de la surface lorsqu'elle détecte le champ électrostatique, elle ne pourra, dans le meilleur des cas, distinguer deux charges que si celles-ci sont au minimum éloignées de 50 nm l'une de l'autre.

### 1.2.6 Distance constante ou altitude constante ?

Nous abordons ici un problème lié à la rugosité de la surface de l'échantillon. Jusqu'ici il a été supposé que la surface était infiniment plane. Dans ce cas, il ne se pose pas de problème de définition de

la distance sonde-surface. En réalité, la surface peut présenter des protubérances, comme cela est le cas lorsque des nanoplots de semiconducteurs de quelques dizaines de nanomètres de haut sont posés sur un diélectrique. L'enregistrement du signal EFM peut alors s'effectuer de deux manières différentes (voir fig. 1.22) : soit à une distance pointe-surface constante, soit à une altitude constante après détermination d'une pente moyenne pour la ligne balayée. Si l'interaction pointe-surface était purement ponctuelle,



**FIG. 1.22:** Techniques de mesure du signal EFM. a) : Mesure à distance pointe-surface constante : le piézo vertical reproduit la topographie préalablement enregistrée. b) : Mesure à altitude constante, selon un plan moyen de la surface.

alors la première alternative ferait l'unanimité. Mais en pratique et comme on vient de le voir, c'est toute une partie de la pointe qui interagit avec la surface. Si l'apex de la pointe conserve une distance rigoureusement constante sur la fig. 1.22a), en revanche ses flancs voient eux les distances d'interaction augmentées de la hauteur des protubérances, ce qui influe considérablement le signal capacitif  $\partial C/\partial z$  et peut fausser la mesure. T. Mélin *et al.* préconisent par conséquent d'enregistrer le signal d'EFM à altitude constante, puis de diviser par l'image avant chargement afin d'éliminer le signal dû à la variation de constante diélectrique sur les nanocristaux de semiconducteurs par exemple [50]. En revanche, cette technique est rendue délicate par la dérive non négligeable qui apparaît entre l'enregistrement des deux images avant et après chargement. La dérive est dans le meilleur cas de 10 nm/minute et dans ce cas les deux images se superposeront mal, faussant la correction de constante diélectrique. C'est une des raisons qui nous ont conduit à imager en mode EFM à distance pointe-surface constante, en sachant pertinemment que nous introduisons une erreur de mesure.

Que ce soit à distance ou à altitude constante, les deux méthodes présentent des inconvénients. C'est entre autres pour s'affranchir d'un tel problème que les études ultérieures se sont portées sur les courbes d'approche-retrait en mode dynamique.

## Chapitre 2

# Couplage électrostatique de l'AFM en mode dynamique

### 2.1 Mesure quantitative de la charge

#### 2.1.1 Historique et état de l'art

L'originalité de la mesure quantitative de la charge par AFM réside dans la détection des charges en excès dans un échantillon confinant : des diélectriques ou des boîtes plus ou moins grandes de semiconducteurs isolés du substrat. C'est cette mesure locale, à l'échelle de la centaine de nanomètres qui est l'enjeu présent.

Dès la technique EFM décrite et la détection qualitative de la charge prouvée, l'intérêt s'est porté sur la quantification de la charge, voire de la détection de la charge élémentaire. Dans les années 1989-1990, le groupe de recherche autour de D. Rugar à IBM de Californie met au point des techniques qui lui permet d'affirmer pouvoir détecter 100 charges à 50 nm de hauteur [19], puis même 3 charges avec une résolution latérale de 200 nm sur une surface de Si bombardée par de petites sphères de polystyrène [26]. Pour ce faire, ils modélisent l'interaction pointe-surface par une capacité sphère-plan dont ils déterminent la valeur expérimentalement. Connaissant ensuite la différence de potentiel minimale qu'est capable de détecter la sonde et par une simple application de l'expression  $Q = CV$ , ils définissent ainsi le nombre minimal d'électrons détectables. Par la suite, C. Schönberger et S. Alvarado [28] en 1990 chargent une surface isolante de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 200 nm d'épaisseur, puis détectent grâce à une excitation électrostatique de la pointe. Ils enregistrent la décroissance du signal  $F_\omega$  en point fixe. Ce signal, qui reflète la présence de charges en excès, montre de brusques diminutions que les auteurs attribuent à une recombinaison d'un seul électron. Bien que la résolution expérimentale puisse être remise en cause, ils laissent envisager que la charge unique peut être détectée par AFM. Cette technique de détection en point fixe est

reprise dix ans plus tard par deux groupes de recherche : le premier autour de J. Pethica en Angleterre, et le second autour de C.C. Williams aux Etats-Unis. Le premier travaille alors en ultra-vide, excite électrostatiquement la sonde AFM à une fréquence bien inférieure à celle de la résonance et avec des amplitudes d'oscillation tellement faibles (de l'ordre de l'angström), qu'il peut considérer un traitement entièrement linéaire de l'interaction pointe-surface [42]. Il relie ainsi la variation d'amplitude par rapport à l'amplitude libre au gradient de force électrostatique, qu'il quantifie ainsi. Il s'attache cependant dans son travail non pas à mesurer des charges en excès, mais à déterminer le taux de dopage de semiconducteurs. Le deuxième groupe vise à mesurer en ultra-vide la variation d'amplitude que subit la sonde AFM excitée électrostatiquement à la résonance lorsque celle-ci est amenée à une distance tunnel (env. 2 nm) de la surface d'un échantillon. Dans un premier temps, le système consiste en un dot métallique de 200 nm de diamètre isolé à l'apex de la pointe et qui est amené à une distance tunnel d'une surface métallique [39, 51]. Des marches discrètes dans le signal de décroissance ( $F_\omega$ ), laissent à nouveau penser que *quelques* électrons tunnellent depuis les états confinés du dot vers la surface métallique. En 2002, les mêmes auteurs montrent qu'en remplaçant la surface métallique par une fine couche de 20 nm de SiO<sub>2</sub> et en prenant simplement une sonde métallisée, ils observent des sauts quantifiés de l'amplitude attribués au passage d'un seul électron vers les états localisés de la surface [52], et concordant avec la variation d'amplitude attendue pour le passage d'un seul électron.

Ces auteurs mesurent cependant des charges non pas piégées sur la surface, mais soit fluctuant sous l'action d'une force électrostatique périodique (J. Pethica) soit transitant entre la pointe et la surface (C.C. Williams). C'est en 1999 que D. Schaadt *et al.* s'intéressent à la mesure quantitative de charges piégées dans des nanocristaux de cobalt enterrés dans du SiO<sub>2</sub>. C'est son modèle de condensateurs plan-plan qui a été développé dans la partie 1.2.4 et qui est repris pour l'interprétation quantitative de la mesure de phase dans la partie 2.1.2. En 1999, T.D. Krauss *et al.* modélisent l'interaction pointe-surface par une géométrie plan-plan, et excitent électrostatiquement la sonde AFM bien au-dessous de la fréquence de résonance du cantilever. Ils mesurent la variation de fréquence induite par les forces électrostatiques sur des nanocristaux de CdSe posés sur une fine couche de 1 à 2 nm d'épaisseur de SiO<sub>2</sub>. Cette variation relative de fréquence (analogue à une variation de phase) de  $10^{-4}$ , correspond selon leur modèle à un électron par nanocristal [41]. En 2000, N. Shimizu *et al.* se basent sur des mesures de potentiel de surface de dots de silicium sur SiO<sub>2</sub> pour remonter au nombre d'électrons piégés par dot. Ils modélisent eux aussi l'interaction pointe-surface par un condensateur plan-plan et concluent pareillement que les expériences de chargement produisent en moyenne un électron en excès par dot. Cependant cette mesure se fait sur une aire de  $1 \mu\text{m}^2$  regroupant quelques 10 000 dots, elle n'est donc pas très locale.

En 2001, E. Boer *et al.* ne mesurent que la hauteur apparente pour remonter à une estimation quanti-

tative du nombre d'électrons injectés dans des nanocristaux de Si enterrés dans une matrice de SiO<sub>2</sub> [53]. L'originalité de leur approche vient de ce que la force électrostatique n'est pas modélisée par un condensateur, l'interaction coulombienne est sommée terme à terme en considérant que la pointe est une sphère et que la surface est uniformément chargée par un réseau de charges ponctuelles. A partir d'un profil mesuré de charge, ils soustraient la contribution des forces de van der Waals et ajustent le nombre de charges nécessaire pour créer la hauteur apparente subsistante. Ils trouvent ainsi une moyenne de  $350 \pm 90$  électrons injectés (soit 4 électrons par nanocristal) et une décroissance de  $35 \pm 15$  électrons/min. Cette méthode est attestée par S. Banerjee *et al.* en 2003 à nouveau sur des nanocristaux de silicium, ils estiment également la charge injectée à 400 électrons, avec une résolution de 10 électrons [54].

En 2001 toujours, en s'appuyant sur la technique de détection à  $\omega$  et  $2\omega$ , M. Vogel *et al.* réalisent une soustraction de l'image purement capacitive ( $F'_{2\omega}$ ) à l'image à la fois capacitive et de chargement ( $F'_\omega$ ) [38]. La modélisation en capacité plan-plan fournit à basse température (77K) sur des bandes d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 25 nm d'épaisseur une résolution en charge de 10 électrons avec pourtant une détection par cavité Fabry-Pérot de très haute sensibilité. La limite de résolution est déterminée à partir du niveau de bruit de la mesure.

En 2004 enfin, T. Mélin *et al.* s'attachent à estimer la charge pour des géométries de condensateurs pointe-surface plus réalistes, voire quelconques [50]. Par deux passages consécutifs, ils distinguent la contribution au signal EFM de la force capacitive de celle de la force électrostatique dans la variation de fréquence ou similairement de phase. Le premier passage se fait avant chargement et avec une tension entre la pointe et l'échantillon, il reflète alors les forces capacitatives et les variations de constante diélectrique. Le deuxième passage se fait après chargement, il mesure à la fois les variations enregistrées au premier passage et la force électrostatique, due à la présence de charges à la surface. A partir de l'expression de la charge pour un condensateur plan-plan, ils introduisent un facteur géométrique correctif prenant en compte la forme de la nanoparticule et celle de la pointe. Cette approche est applicable aux mesures à  $\omega/2\omega$ . A l'aide de cette technique de mesure et de leur modèle, ils définissent une résolution minimale en charge de l'ordre de la dizaine d'électrons [55].

Ces techniques de détermination quantitative de la charge montrent, en résumé, qu'il est possible de détecter entre quelques charges et une centaine de charges selon la nature de l'échantillon étudié. Cela confirme les calculs menés au chapitre précédent qui prédisent une limite de résolution en charge entre 1 et 70 électrons selon les conditions expérimentales. De plus, toutes les expériences décrites montrent la même résolution latérale, de l'ordre de la centaine de nanomètres. Dans le cadre de nos mesures quantitatives par balayage de la surface, nous avons repris le modèle de condensateur plan-plan de D. Schaadt, *et al.* et l'avons adapté à notre situation pour l'imagerie en mode EFM. L'expression du gradient de force dans le cadre de ce modèle a ensuite été réutilisée pour la détermination de la charge, lorsque la tension

pointe-surface est variée. Ces deux méthodes sont détaillées dans ce qui suit.

## 2.1.2 Mesure par imagerie : estimation de la charge surfacique

### Estimation sans polarisation de la pointe

Dans un premier temps, la charge est estimée à partir du signal EFM moyen (ici la phase) détecté au cours de l'enregistrement d'une image. Il s'agit donc de relier la variation de phase au gradient de force mesuré et de remonter au nombre de charges piégées sur la surface par un modèle de condensateur plan-plan. Le modèle de D. Schaadt est ici repris dans les grandes lignes et étendu au cas de la mesure de phase. Ce modèle est expliqué en détails dans la référence [31], il est schématisé sur la figure 1.20 dans le chapitre précédent (page 37). Partant des approximations linéaires établies en 1.1.3 (eq. 1.15), il est aisé de relier la variation de fréquence au gradient de force et la variation de phase à la variation de fréquence :

$$\Delta\omega = \frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \quad (2.1)$$

$$\delta\phi = -\frac{2Q}{\omega_0} \Delta\omega. \quad (2.2)$$

On exprime alors la variation de phase en fonction du gradient de force par :

$$\delta\phi = -\frac{Q}{k} \frac{\partial F}{\partial z}. \quad (2.3)$$

Pour simplifier l'expression de la charge  $q$  en fonction de la variation de phase, on considère le cas où il n'y a pas de tension  $V_{EFM}$  appliquée à la pointe. Il en découle :

$$q = \sqrt{\frac{\delta\phi \times k \left( z_0 + \frac{d}{\epsilon_{SiO_2}} \right)^3 \epsilon_0 (\epsilon_{SiO_2})^2 S}{Q d^2}}. \quad (2.4)$$

Ainsi, on peut estimer l'ordre de grandeur de la charge dans des conditions usuelles d'enregistrement. Pour donner une idée de l'influence des paramètres  $z_0$  (hauteur d'enregistrement du signal EFM, lié à la surface d'interaction  $S$ ),  $d$  (épaisseur de diélectrique) et  $\Delta\phi$  (décalage de phase), les deux tableaux suivants donnent la charge mesurée pour différents couples de paramètres ( $d$ ,  $\Delta\phi$ ), le premier pour  $H = 50$  nm et  $S = 6260$  nm<sup>2</sup>, le deuxième pour  $H = 100$  nm et  $S = 14700$  nm<sup>2</sup>. Les autres paramètres sont :  $k = 0,1$  N.m<sup>-1</sup>,  $Q = 100$  et  $\epsilon_{SiO_2} = 4$ .

On remarque que les valeurs de charge pour une variation de phase de 1° sont légèrement inférieures aux valeurs de charge minimales détectables calculées en 1.2.5. Ceci signifie qu'en pratique le seuil minimal de détection en phase se situe entre 1 et 2°.

Afin de vérifier ces ordres de grandeur, nous avons mené une série d'expériences de chargement sur un échantillon de 7 nm de SiO<sub>2</sub> sur substrat de silicium [56]. Des injections de 5 secondes ont été

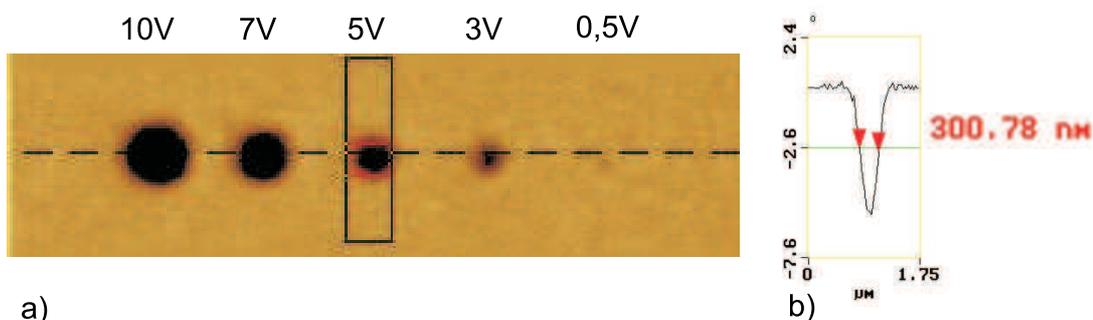
$\frac{d \text{ (nm)}}{\Delta\phi \text{ (}^\circ)}$	7	10	25	100	400
1°	42	30	14	5	4
2°	60	43	20	7	6
5°	94	68	32	12	9

**TAB. 2.1:** Estimation de la charge détectée à 50 nm de hauteur. Les paramètres variables sont la variation de phase  $\Delta\phi$  et l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$   $d$ .

$\frac{d \text{ (nm)}}{\Delta\phi \text{ (}^\circ)}$	7	10	25	100	400
1°	175	124	53	17	9
2°	248	176	75	24	13
5°	392	278	119	38	21

**TAB. 2.2:** Estimation de la charge détectée à 100 nm de hauteur. Les paramètres variables sont la variation de phase  $\Delta\phi$  et l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$   $d$ .

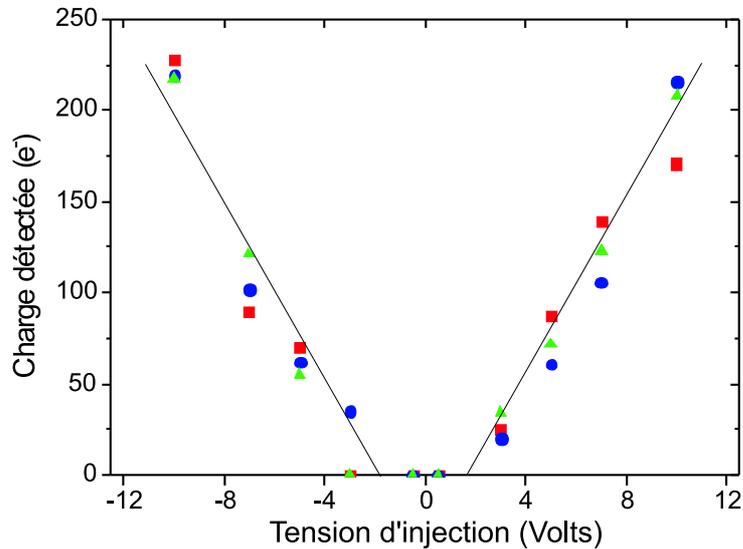
pratiquées pour des tensions de  $\pm 10$  V,  $\pm 7$  V,  $\pm 5$  V,  $\pm 3$  V et  $\pm 0,5$  V. Les injections à tension absolue décroissante produisent des taches de chargement circulaires à diamètre décroissant, variant entre 600 et 50 nm, comme l'illustre la figure 2.1a). Afin de déterminer un décalage en phase moyen, la valeur de la phase à mi-hauteur est mesurée (voir figure 2.1b).



**FIG. 2.1:** Expériences d'injection de charges dans une fine couche de 7 nm de  $\text{SiO}_2$  sur substrat de Si. Seule l'image de phase de  $7 \times 1,75 \mu\text{m}^2$  est représentée. a) : Injections successives de gauche à droite : 10 V, 7 V, 5 V, 3 V et 0,5 V, toutes de 5 secondes. Pour la détection, afin de discerner la tache à 0,5 V, une tension  $V_{EFM}$  de -4 V est appliquée. b) : Mesure de la valeur à mi-hauteur de la phase sur un profil de la tache à 5 V. Elle vaut environ  $3^\circ$ .

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le graphe 2.2. Que la tension de polarisation soit négative ou positive, le nombre de charges détectées est sensiblement le même, ce qui indique que trous et électrons sont aussi facilement injectés puis piégés dans le diélectrique. Pour les faibles tensions, le

décalage en phase est faible ( $1^\circ$ ) et le nombre de charges détectées avoisine la trentaine, ce qui est en bon accord avec les calculs ci-dessus. Il est intéressant de noter que pour cet échantillon, on déduit par



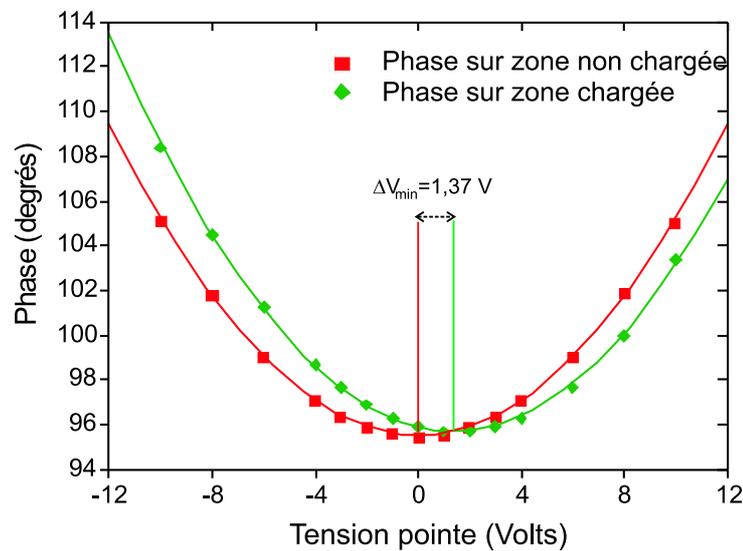
**FIG. 2.2:** Détermination quantitative de la charge injectée par imagerie, en fonction de la tension d'injection. La croissance du nombre de charges avec la tension d'injection est simplement analysée linéairement, avec un seuil à 2 V environ. Les droites en trait plein servent de guides pour les yeux. Les symboles représentent trois séries d'expériences et illustrent la reproductibilité de la mesure.

extrapolation une tension-seuil d'environ 1 V, en-deçà de duquel il n'y aurait pas d'injection de charges. Une tension seuil de 4 V a déjà été observée sur d'autres échantillons plus complexes, car contenant des nanocristaux de silicium [31]. Nous attribuons l'existence de la tension seuil à une épaisseur critique du diélectrique. En effet, sur une couche de 7 nm de  $\text{SiO}_2$ , en appliquant une différence de potentiel de 1 V il se crée un champ électrique de  $1,4 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$ . En revanche, pour une épaisseur de 25 nm de  $\text{SiO}_2$ , ce champ électrique n'est atteint que si l'on applique une différence de potentiel de 3,5 V. En pratique, la tension seuil de 4 V dans le cas de nanocristaux est imputable à la résistance qu'opposent les nanocristaux semiconducteurs. Il faut en effet fournir une énergie supplémentaire  $E = C_{nc}V^2/2$  pour charger un nanocristal, où  $C_{nc}$  est la capacité d'un nanocristal. Nous verrons par la suite que cette énergie s'élève à une centaine de meV.

Pour tenter d'augmenter le contraste d'un nombre restreint de charges, une tension  $V_{EFM}$  de signe opposé à celui des charges de surface peut être appliquée pendant la mesure du signal EFM, comme cela a été fait sur la figure 2.1. Le contraste de phase est alors augmenté du terme croisé  $V_{EFM} \times V_Q$ . Cependant si la charge est vraiment petite, ce terme ne sera plus détectable devant le terme  $V_{EFM}^2$  qui constitue le signal de la zone non chargée et la charge ne sera plus détectable.

### Estimation avec variation de la polarisation de la pointe

Avec le même modèle de condensateur plan-plan, une autre méthode peut être employée pour déterminer le nombre de charges injectées. Elle présente l'avantage de ne pas faire intervenir la phase pour l'estimation quantitative, bien que ce soit la phase qui soit toujours enregistrée en mode EFM. Au lieu d'imager toute la surface qui a été chargée, l'axe lent du balayage est arrêté et la sonde AFM n'enregistre qu'au-dessus du diamètre maximal de la tache de charge avec cependant toujours une partie non chargée comme référence. Au cours de l'enregistrement du signal EFM, la tension appliquée à la pointe est variée de valeurs négatives à des valeurs positives. On trace ensuite la variation de phase en fonction de la tension  $V_{EFM}$  pour deux profils : une fois au-dessus de la charge, et une fois au-dessus de la zone non chargée. La figure 2.3 montre le résultat que produisent les deux profils. On remarque que les deux



**FIG. 2.3:** Détermination quantitative de la charge injectée par polarisation variable de la pointe. La variation de la phase est tracée en fonction de la tension de polarisation appliquée à la pointe à une hauteur d'enregistrement de 300 nm. Les points sont expérimentaux et les traits continus l'ajustement parabolique. Lorsque la surface est chargée, on observe un décalage en tension du minimum de phase de 1,37 V. Ce décalage est directement relié à la charge  $q$  détectée. Les conditions d'injection sont ici -10 V pendant 10 secondes. La hauteur d'enregistrement du signal EFM est de 300 nm.

courbes sont paraboliques, ce qui confirme une interaction capacitive proportionnelle à  $V_{EFM}^2$ . De plus, les minima des deux courbes ne passent pas par zéro. Pour le profil au-dessus d'une zone non chargée, le minimum reflète le potentiel de contact qui existe entre le silicium supposé métallique et le carbure de tungstène qui recouvre la pointe. Dans le cas exposé, cette différence est très faible : quelques dizaines de millivolts, à la limite de résolution. Pour le profil au-dessus d'une zone chargée, ce décalage reflète à la

fois le potentiel de contact et le potentiel additionnel créé par les charges piégées. La différence  $\Delta V_{min}$  entre ces deux minima peut, par conséquent, être reliée par une relation simple à la charge détectée. En effet, dans le cadre du modèle plan-plan, le gradient de force s'exprime par l'équation (1.46) :

$$F'(z) = \frac{\epsilon_0 S}{\left(z + \frac{d}{\epsilon_{SiO_2}}\right)^3} \left( V_{EFM} - \frac{qd}{\epsilon_0 \epsilon_{SiO_2} S} \right)^2. \quad (2.5)$$

La phase étant proportionnelle à  $F'(z)$ , son minimum par rapport à  $V_{EFM}$  passe par le même minimum que celui du gradient de force. Or le gradient de force s'annule et passe par son minimum pour :

$$V_{EFM}^{min} = \frac{qd}{\epsilon_0 \epsilon_{SiO_2} S}, \quad (2.6)$$

ce qui fournit immédiatement une estimation de la charge :

$$q = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{SiO_2} S}{d} V_{EFM}^{min} \quad (2.7)$$

En réalité il convient de soustraire le  $V_{EFM}^{min}$  d'une surface non chargée afin d'éliminer le décalage dû au seul potentiel de surface. On remplace donc ce terme par  $\Delta V$  dans l'équation (2.7). Ainsi, sur le graphe 2.3, pour un décalage en tension de 1,37 V, une surface d'interaction de  $12,6 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$  (correspondant à un disque d'interaction de 400 nm de diamètre) et une épaisseur de 25 nm de  $\text{SiO}_2$ , on mesure 1500 charges. Le disque d'interaction est ici pris grand car l'enregistrement de la phase est faite à une hauteur élevée : 300 nm.

### 2.1.3 Limitations du mode EFM

L'estimation quantitative du nombre de charges piégées sur une surface impose de modéliser l'interaction pointe-surface. Que ce soit par une des géométries de condensateur plan-plan, sphère-plan ou bien même cône-plan, toutes ces modélisations exigent de connaître avec une assez bonne précision la distance pointe-surface. Or, comme cela a été évoqué dans la partie 1.2.6, compte-tenu des dimensions non-nulles de la sonde AFM, les protubérances de la surface de l'échantillon font varier la distance entre la pointe et la surface pendant le balayage, quelque soit le mode d'imagerie EFM choisi : à hauteur ou bien à altitude constante. Il faudrait en tout point déterminer la distance effective dans le cadre de la modélisation, or ceci ne peut être mis en œuvre expérimentalement. De plus, la résolution maximale indique que la sonde doit balayer au plus proche de la surface, afin de réduire l'aire de la sonde en interaction effective avec les charges. Or à faible altitude peuvent venir s'ajouter les forces de van der Waals au signal EFM. Pour cela il n'est pas besoin d'imposer une altitude inférieure à la dizaine de nanomètres : à une altitude de 30 nm et avec une amplitude d'oscillation de 20 nm, la sonde se rapproche à 10 nm de la

surface dans la partie basse de son cycle d'oscillation, rentrant ainsi dans le domaine de portée des forces de van der Waals.

Pour ces raisons, nous avons envisagé une autre méthode de détection et quantification de la charge grâce à laquelle nous nous affranchirions des problèmes liés au balayage de la surface. Pour cette technique, le gradient de force est enregistré en point fixe en fonction du déplacement du piézo vertical, sans pour autant chercher dans un premier temps à connaître la valeur absolue de la distance pointe-surface : ce sont les courbes d'approche-retrait.

## 2.2 Les courbes d'approche-retrait

### 2.2.1 Principe de la mesure

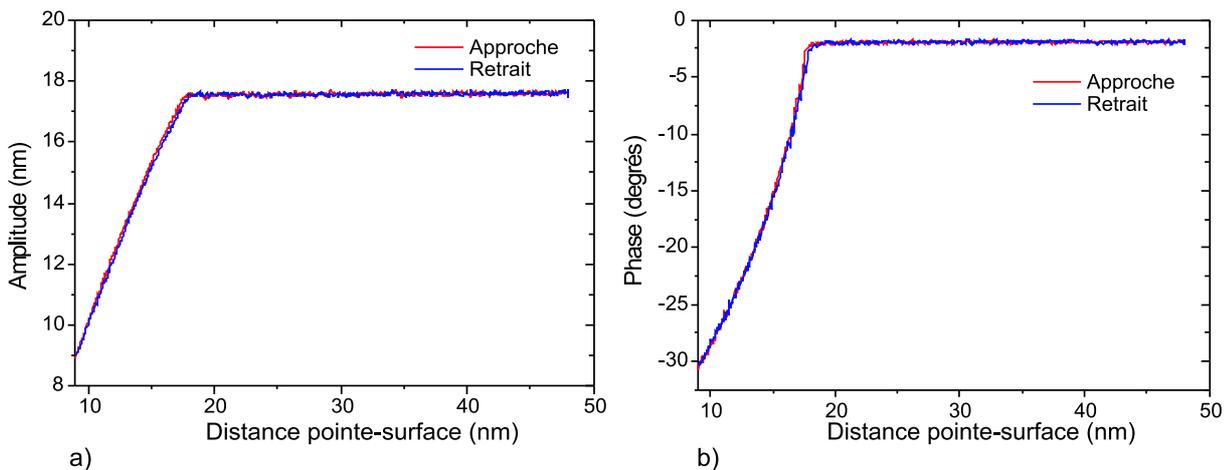
L'idée d'une courbe d'approche-retrait est d'observer le comportement de la sonde AFM sous l'influence croissante puis décroissante des (gradients de) forces de surface d'un échantillon, pour ensuite discerner les contributions des différentes forces en présence, selon leur dépendance avec la distance. M. Guggisberg *et al.* ont montré que les courbes d'approche-retrait pouvaient discerner entre forces électrostatiques, forces de van der Waals et interactions chimiques [57]. La force électrostatique isolée, on peut alors remonter aux charges en excès qui la créent. Cela implique à nouveau une modélisation de l'interaction pointe-surface, mais comporte l'avantage que si la distance pointe-surface mesurée n'est dans un premier temps que relative, il est possible par la suite de déterminer la distance absolue.

Les courbes d'approche-retrait peuvent s'effectuer aussi bien en mode statique (voir figure 1.7, page 15) où la déflexion est proportionnelle aux forces de surface, qu'en mode dynamique où l'amplitude d'oscillation est proportionnelle aux gradients de force. Ainsi que nous l'avons évoqué, la sensibilité est grandement accrue en mode dynamique oscillant, ce sont donc les courbes d'approche-retrait pour lesquelles le cantilever est excité mécaniquement proche de sa résonance que nous considérons par la suite. L'amplitude d'oscillation est un premier indicateur du comportement de l'oscillateur, elle indique où est la surface (amplitude nulle) et sert ensuite à étalonner la valeur de l'amplitude libre d'oscillation. Pour ce faire, on considère que la variation d'amplitude est égale à la variation de distance, du moins dans le cadre d'un contact infiniment dur pour lequel la surface ne se déforme pas. Connaissant origine et pente, la valeur de l'amplitude est connue en tous points de la courbe d'approche-retrait. Le deuxième indicateur est comme pour le signal EFM la phase d'oscillation, car c'est toujours la grandeur la plus sensible aux forces électrostatiques. Nous verrons aussi que c'est la grandeur cruciale pour distinguer l'interaction à dominante attractive de l'interaction à dominante répulsive.

En pratique, pour obtenir une courbe d'approche-retrait, le balayage  $(X, Y)$  ainsi que l'asservissement sur l'amplitude d'oscillation sont interrompus. Seul le piézoélectrique vertical effectue une rampe

croissante (extension de la céramique : rapprochement de la sonde de la surface) puis décroissante (rétraction de la céramique : éloignement de la surface) sur une distance imposée par l'utilisateur, typiquement entre 50 nm et 1 micron. Cette première approche peut être dangereuse, car l'altitude de départ est totalement aléatoire : autant la sonde AFM peut se trouver tellement loin de la surface qu'à aucun moment elle n'interagit avec la surface, autant elle peut venir s'écraser sur la surface car aucune boucle de rétro-contrôle ne vérifie la position de la sonde par rapport à la surface. Il est donc important dans un premier temps de choisir une petite rampe et de corriger rapidement la valeur de l'altitude de départ sous peine d'endommager irrémédiablement la pointe.

Il peut sembler redondant d'enregistrer la dépendance de l'amplitude et de la phase à la fois pour l'approche et le retrait. Cependant, dans le cas d'interaction fortement non-linéaire, il peut exister plusieurs branches de solution et l'état initial conditionne alors le comportement dynamique de la sonde. L'approche et le retrait n'ont plus la même allure. La figure 2.4 représente une courbe d'approche-retrait en amplitude (fig. a) et en phase (fig. b) sur une surface de  $\text{SiO}_2$  non chargée, pour une sonde excitée à la résonance dans les conditions linéaires d'interaction. Dans ce cas simple, le couplage entre la sonde et

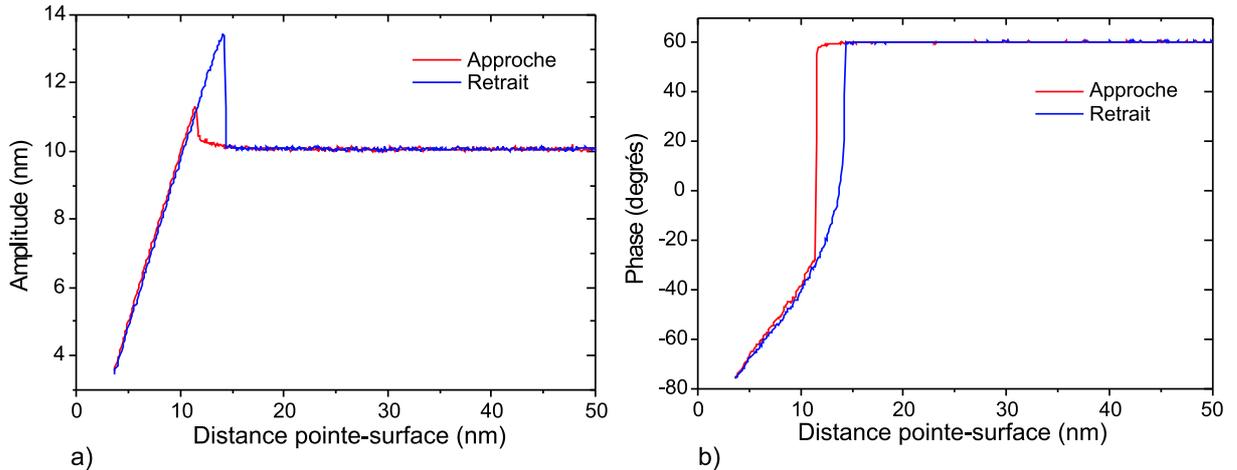


**FIG. 2.4:** Courbe d'approche-retrait en mode dynamique sur une surface non chargée. La pointe est excitée mécaniquement à sa fréquence de résonance libre. a) : Amplitude d'oscillation de la sonde. Loin de la surface, elle prend sa valeur libre. Lorsque la sonde commence à interagir avec la surface, l'amplitude subit un amortissement égal au déplacement du piézo. Lorsque l'amplitude devient nulle, on considère que l'on a atteint l'altitude de la surface. b) : Phase d'oscillation de la sonde. Pour les deux graphes, l'axe des abscisses représente la distance pointe-surface réelle, elle a été décalée de telle manière à ce que l'amplitude nulle corresponde à l'altitude  $z = 0$ .

la surface est linéaire, on n'observe par conséquent pas de différence entre l'approche et le retrait de la sonde. A partir de telles courbes, il est possible de déterminer l'amplitude libre (loin de la surface) de la sonde, ainsi que l'emplacement de la surface (c'est-à-dire l'altitude nulle). Il faut pour cela effectuer une

courbe d'approche-retrait où l'amplitude s'annule, c'est l'altitude zéro. Cette expérience peut cependant endommager la pointe, il ne faut donc pas la répéter souvent. Ensuite, en considérant un amortissement de pente 1 de l'amplitude par rapport au déplacement vertical (surface infiniment dure), on remonte à la valeur de l'amplitude en tous points de la courbe. Connaissant alors l'amplitude libre, on peut calibrer toutes les courbes, comme ce qui a été fait pour la figure 2.4a). Ici l'amplitude libre vaut 17,7 nm.

La figure 2.5 illustre l'effet qu'a l'interaction non linéaire de la sonde avec la surface. Pour créer



**FIG. 2.5:** Courbe d'approche-retrait en mode dynamique et couplage non-linéaire. La sonde est excitée à 99,39% de sa fréquence de résonance, mais l'excitation mécanique demeure à sa valeur usuelle. a) : Amplitude d'oscillation de la sonde AFM. Elle commence par brusquement augmenter lors du couplage de la surface puis s'amortit linéairement. Le retrait ne correspond pas parfaitement à l'approche, et cela de manière reproductible. b) : Phase de l'oscillation, elle présente un brusque changement de comportement à l'approche comme au retrait, cependant pas aux mêmes altitudes.

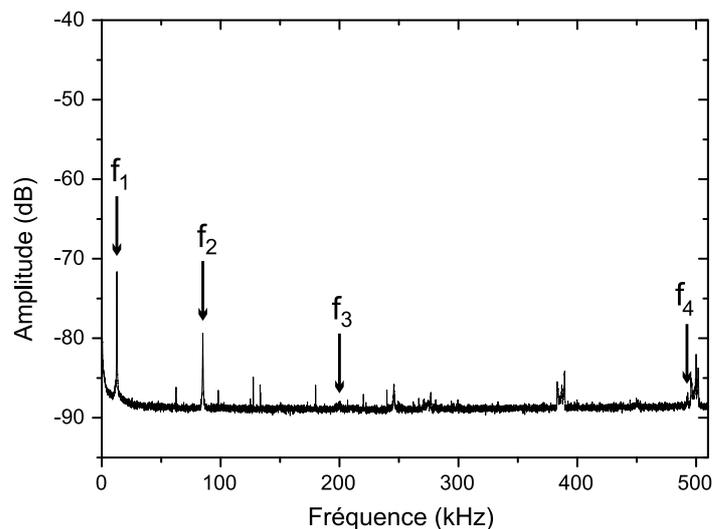
le couplage non-linéaire, la sonde est excitée juste au-dessous de sa fréquence de résonance libre, soit à 99,39% de sa valeur. Il se produit alors aussi bien pour l'amplitude que pour la phase une hystérésis. Entre l'approche et le retrait, le signal change de branche de solution à des altitudes différentes. Ceci est caractéristique d'un couplage non-linéaire avec une instabilité due à plus d'une solution possible pour l'oscillateur. Ce phénomène de bistabilité d'une pointe oscillante au voisinage d'une surface a été décrit dès 1991 par P. Gleyzes *et al.*, qui montrent expérimentalement, analytiquement et numériquement que la présence d'un potentiel non harmonique mène à une interaction non linéaire [58]. Ils démontrent notamment l'existence de deux états vibratoires de la pointe : un état dit de "basse amplitude" lorsque la pointe subit essentiellement le potentiel attractif de la surface (comme c'est le cas sur la figure 2.5), et un état dit de "haute amplitude" lorsque le potentiel devient majoritairement répulsif. Ces deux solutions sont aussi appelées respectivement le mode de non-contact et le mode de contact intermittent. Dans ce qui

suit, une étude de l'interaction pointe-surface est menée, puis une expression analytique de l'interaction non-linéaire de la pointe avec la surface est donnée. Plusieurs modèles existent déjà, mais aucun n'avait encore pris en compte la contribution électrostatique. C'est le but de cette partie.

## 2.3 Couplages non-linéaires avec les harmoniques supérieures

Le traitement analytique qui est appliqué par la suite fait une hypothèse très forte sur le comportement de la sonde AFM dans le potentiel non-linéaire auquel elle est soumise : malgré la forte non-linéarité, l'oscillateur conserve pratiquement toute son énergie dans son mode oscillant fondamental. Il s'agit ici de justifier cette affirmation par les observations faites dans la littérature scientifique et confirmées par nos propres mesures.

La figure 2.6 met en évidence l'existence de plusieurs fréquences de résonance du cantilever. Il



**FIG. 2.6:** Fonction de transfert du cantilever excité par bruit thermique. Les modes supérieurs à 84,99 kHz, 245, 81 kHz et 492,494 kHz sont bien visibles, cependant ils ont une amplitude inférieure au mode fondamental. Plusieurs autres pics apparaissent, ce sont des artefacts de mesure et du bruit électronique.

s'agit du spectre du levier excité par bruit thermique uniquement, il est obtenu en enregistrant pendant quelques secondes les oscillations du cantilever à l'aide de la ligne d'acquisition rapide à une cadence de 5 MHz, puis en effectuant une transformée de Fourier de ce signal. Le bruit thermique est considéré comme un bruit blanc, c'est-à-dire fournissant la même énergie à toutes les fréquences. L'oscillateur que constitue le cantilever amplifie alors quelques fréquences bien déterminées : c'est sa fonction de transfert. En effet, le cantilever n'amplifie pas seulement son mode fondamental, la mécanique de la poutre simplement encastrée montre qu'il existe plusieurs modes correspondant à des géométries de

flexion comportant de plus en plus de nœuds et de ventres [59, 60]. Pour trouver ces modes supérieurs ( $f_2, f_3, \dots$ ), il faut revenir à l'équation d'Euler-Bernoulli établie pour une poutre homogène de section uniforme simplement encastrée :

$$EI \frac{\partial^4 z}{\partial x^4} + \rho A \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = 0, \quad (2.8)$$

où  $E$  est le module d'Young,  $I$  est le moment d'inertie ( $I = we^3/12$ ),  $\rho$  est la densité massique et  $A = w \cdot e$  est l'aire de la section. L'axe  $x$  est l'axe longitudinal de la poutre tandis que  $z$  indique la direction de déflexion. En recherchant une solution de la forme :

$$z(x, t) = \left( a_1 e^{kx} + a_2 e^{-kx} + a_3 e^{ikx} + a_4 e^{-ikx} \right) e^{i\omega t}, \quad (2.9)$$

la relation de dispersion obtenue est :

$$EI \cdot k^4 + \rho A \cdot \omega^2 = 0. \quad (2.10)$$

On rajoute ensuite les conditions aux limites propres à la poutre encastrée en  $x = 0$  et libre en  $x = L$ , soit :

$$z = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial x} = 0 \quad \text{en } x = 0, \quad (2.11)$$

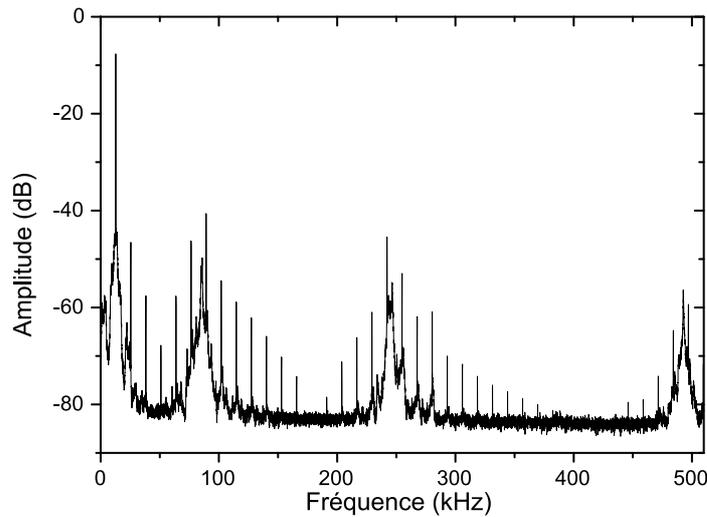
$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} = 0 \quad \text{en } x = L. \quad (2.12)$$

Ce système ne trouve de solution que si la condition :

$$\cos k_n L \cdot \cosh k_n L + 1 = 0 \quad (2.13)$$

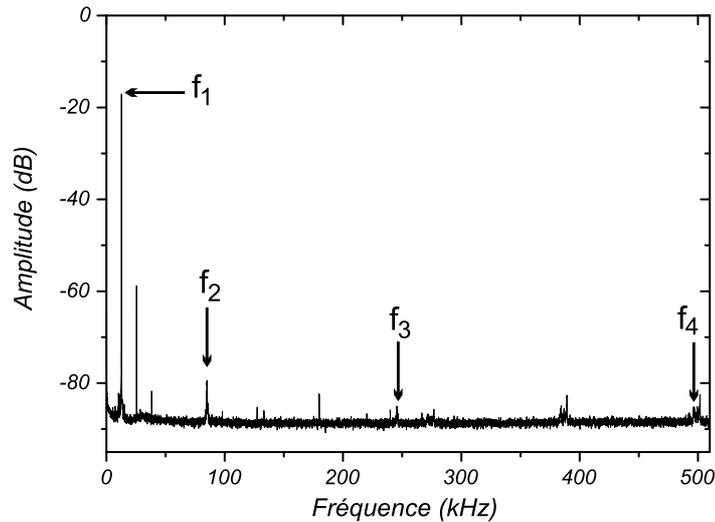
est remplie. Les solutions ( $k_n, n = 1, 2, \dots$ ) fournissent les nombres d'onde  $k_n$  d'une infinité de modes de flexion. Ils sont reliés aux fréquences angulaires  $\omega_n$  grâce à la relation de dispersion (2.10). Le mode fondamental étant à la fréquence  $f_1$ , le deuxième mode se situe à  $6,27f_1$ , le troisième à  $17,54f_1$ , le quatrième à  $34,39f_1$ , etc. Dans notre cas, on retrouve bien la mécanique de la poutre simplement encastrée avec  $f_2=6,66f_1$ ,  $f_3=19,27f_1$  et  $f_4=38,60f_1$ . Les autres pics sont des artéfacts de mesure liés à la très faible excitation par bruit thermique ou au bruit électronique.

L'excitation thermique est en réalité très faible devant l'énergie qui est fournie au cantilever pour le faire osciller en mode dynamique : le mode fondamental, celui qui a l'amplitude la plus grande, ne dépasse pas les -70 dB. En pratique, l'excitation mécanique à une fréquence donnée, généralement celle du fondamental  $f_1$ , supprime largement l'excitation thermique. Dans le cas d'un couplage linéaire, toute l'énergie est conservée à la fréquence de l'excitation mécanique, le spectre ne laisse alors apparaître qu'une seule fréquence amplifiée. Inversement, lors d'un couplage non-linéaire, l'énergie oscillatoire se redistribue sur tous les multiples de la fréquence d'excitation, on parle des harmoniques. Le cantilever



**FIG. 2.7:** Spectre de l'amplitude d'un cantilever excité à la fréquence de résonance de son mode fondamental, soit 12,76 kHz, à quelques nanomètres d'une surface de Si. Dû au couplage non-linéaire, les modes supérieurs du cantilevers peuvent être excités. Lorsque les harmoniques de l'excitation fondamentale coïncident avec les modes propres du cantilever, des fréquences d'oscillation apparaissent.

agit alors comme un filtre qui pondère les harmoniques par sa fonction de transfert. La figure 2.7 représente le spectre des fréquences de l'amplitude d'oscillation de la sonde AFM excitée à sa fréquence de résonance et se trouvant à quelques nanomètres d'une surface de Si. L'interaction avec la surface introduit un couplage non-linéaire. Ce couplage a été rendu ici fortement non-linéaire, grâce à une excitation mécanique très élevée. Tous ces modes présentent une largeur de pic dû à l'amortissement dans l'air, c'est pourquoi plusieurs harmoniques peuvent être amplifiées. Cependant, les modes supérieurs ont des amplitudes de plus en plus réduites pour une même excitation, d'où il résulte que le fondamental apporte la plus grosse contribution au signal. Ainsi, Stark *et al.* [61] mesurent à l'aide d'un DAQ le signal d'oscillation au fur-et-à-mesure que la pointe se rapproche de la surface et montrent que loin de la surface, le système est dans l'état d'amplitude basse pour lequel la contribution des harmoniques supérieures est négligeable. Cependant la transformée de Fourier décèle une contribution non-linéaire jusqu'au 6<sup>e</sup> harmonique, correspondant à l'excitation du deuxième mode de flexion du cantilever. Après la transition abrupte vers l'état d'amplitude haute, des contributions jusqu'au 14<sup>e</sup> harmonique sont mesurées, et la fraction d'énergie oscillatoire transférée vers les harmoniques supérieures atteint les 5%. De même, R. Hillenbrand *et al.* [62] trouvent une contribution de 4,5% des modes supérieurs au voisinage de la surface, alors qu'elle n'atteint que 0,6% loin de la surface. Certains auteurs recommandent même d'imager avec les modes supérieurs de flexion du cantilever afin d'atteindre une meilleure résolution et des constantes de temps réduites [63].



**FIG. 2.8:** Spectre de l'amplitude du même cantilever excité à la fréquence de résonance de son mode fondamental, soit 12,76 kHz, à quelques nanomètres d'une surface de Si, avec une excitation "raisonnable" (celle usuelle en imagerie AFM). Les modes supérieurs apparaissent beaucoup plus faibles (au minimum -60 dB par rapport à l'amplitude du fondamental).

De nombreux auteurs s'accordent néanmoins sur le fait que malgré l'interaction parfois fortement non-linéaire de la pointe avec la surface, le mouvement de l'oscillateur demeure pratiquement harmonique [64, 65]. Certains auteurs affirment même que le mouvement du cantilever reste sinusoïdal quelque soit les paramètres d'excitation (amplitude et fréquence) choisis [66]. Notre expérience montre que dans les conditions normales d'excitation, il est très difficile de faire ressortir les modes supérieurs. Afin d'obtenir les modes sur la figure 2.7, nous avons excité avec une énergie 4,5 fois supérieure à celle communément utilisée (c'est-à-dire afin d'obtenir une amplitude effective de 1 V sur la photodiode). Si l'on excite "normalement", très peu d'harmoniques supérieures ressortent, ainsi que le montre la figure 2.8. Si la question du couplage avec les modes supérieurs ne fait pas l'unanimité, en revanche tous les auteurs font état de l'existence d'une bistabilité du système [67], avec une solution loin de la surface où seule la partie attractive du potentiel interagit avec la pointe (mode non-contact), et une autre solution près de la surface où les parties attractive et répulsive du potentiel interviennent (mode contact intermittent). En choisissant judicieusement les paramètres d'excitation, il devient est possible de sonder uniquement la partie attractive du potentiel et ainsi d'imager des échantillons fragiles avec une haute résolution. Selon R.W. Stark *et al.*, pour une excitation en-dessous de la fréquence de résonance la partie répulsive du potentiel d'interaction peut intervenir, tandis que pour une excitation au-delà de la résonance seule la partie attractive du potentiel interagit avec la pointe [68]. De même, une grande amplitude libre d'oscillation du levier aura tendance à mettre le système sur la branche répulsive de la solution [69]. Notons enfin

que si les paramètres d'imagerie sont choisis près des domaines de bistabilité, des artéfacts de hauteur et de phase peuvent se produire, menant à une mauvaise interprétation des données [70]. C'est pour cette raison qu'il est indispensable de toujours effectuer une courbe d'approche-retrait avant d'imager afin de choisir correctement l'amplitude d'excitation et la consigne d'asservissement en amplitude, voire la fréquence d'excitation. Pour cela, il faut pouvoir interpréter les courbes d'approche-retrait, c'est ce que propose de faire le traitement analytique des courbes.

## 2.4 Traitement analytique

### 2.4.1 Approche semi-linéaire

Les observations expérimentales et la littérature scientifique nous confortent dans l'hypothèse émise sur l'harmonie du mouvement oscillatoire de la sonde AFM, malgré la présence d'un potentiel non-harmonique créant une interaction non linéaire. Il s'agit maintenant de trouver des expressions analytiques à l'amplitude et à la phase pour décrire correctement ce phénomène d'hystérésis entre l'approche et le retrait de la sonde AFM. Plusieurs auteurs ont analysé numériquement le comportement dynamique du système pointe-levier en fonction de la distance à la surface et ceci pour des surfaces plus ou moins dures [71, 72, 73] B. Anczykowski *et al.* ont souligné l'importance de la fréquence d'excitation par rapport à la fréquence de résonance sur la branche de contact intermittent [74]. Leur modèle numérique reproduit parfaitement les observations expérimentales faites à la résonance, à 99,8% de la résonance et à 100,17% de la résonance. Nous nous attachons donc dans un premier temps à étudier l'évolution de la courbe de résonance du cantilever, lorsque celui-ci est soumis à un potentiel devenant anharmonique. Pour faciliter le cheminement de la réflexion, une approche perturbative -certes incomplète mais qualitativement correcte- est d'abord exposée, suivie d'une approche non-perturbative qui sera reprise pour le couplage électrostatique.

### Traitement perturbatif

Cette approche suppose que le couplage de la pointe avec la force de surface est suffisamment faible pour que seuls les premiers termes du développement en série de Taylor de la force soit pris en compte. Notons  $F_{int}(z)$  la force créée par la surface et  $z_0$  la position d'équilibre de l'oscillateur.  $z$  dénote la flèche du cantilever, d'après l'hypothèse de départ, elle suit la même fréquence d'oscillation que l'excitation et ne possède aucune autre harmonique :  $z(t) = A(\omega_{exc}) \cos(\omega_{exc}t - \phi(\omega_{exc}))$ . Le développement en série de Taylor donne :

$$F_{int}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(z - z_0)^n}{n!} \frac{\partial^n F_{int}}{\partial z^n} \Big|_{z_0}. \quad (2.14)$$

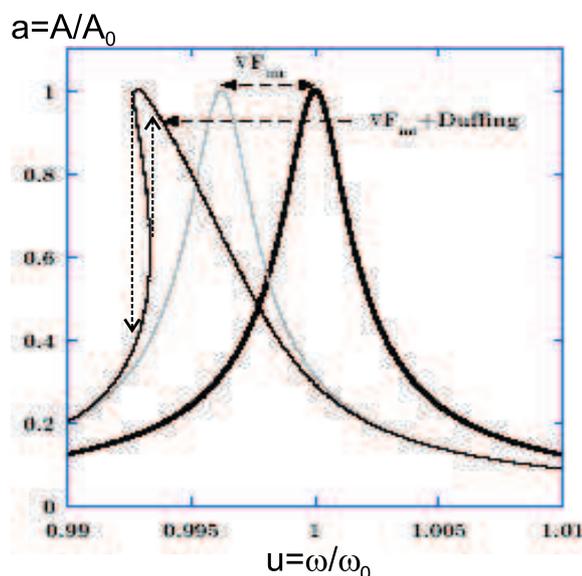
Lorsque le développement est mené à l'ordre 1, nous retrouvons le traitement entièrement linéaire de l'oscillateur qui a été exposé dans la partie 1.1.3. Sous l'action d'un gradient de force, la courbe de résonance de l'oscillateur se retrouve décalée de  $\Delta\omega = \frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0)$  (éq. 1.15 page 20), mais n'est pas déformée. Un gradient de force positif (soit une force attractive) décale la fréquence de résonance vers les fréquences plus faibles.

L'ordre 2 de la série de Taylor n'apporte ni décalage de fréquence de résonance, ni de non-linéarité car le terme  $\cos^2(\omega t)$  n'a pas de composante à  $\omega$ . Il faut donc aller chercher l'ordre 3 de la série pour amener la non-linéarité, car en effet,  $\cos^3(\omega t)$  se décompose en  $1/4(\cos(3\omega t) + 3\cos(\omega t))$ . Un développement à l'ordre 3 est dénommé "oscillateur de Duffing", c'est le seul système qui trouve encore une solution analytique [75]. Les ordres supérieurs n'en ont plus. On note  $\epsilon\omega_0^2 z^3(t)$  le terme perturbatif additionnel ( $\epsilon$  est une grandeur qui décrit la force du couplage non-linéaire, si  $\epsilon > 0$  le couplage est attractif) et on pose  $u = \omega/\omega_0$ , et  $a = A/A_0$ , où  $A_0$  est l'amplitude à la résonance :  $A_0 = Qf_0/k$ . La résolution de l'équation du mouvement (1.4, page 18) pour l'amplitude normée  $a(u, \epsilon)$  est :

$$a(u, \epsilon) = \frac{1}{\sqrt{Q^2 \left(1 - u^2 - \frac{3}{4}\epsilon A_0^2 a^2(u, \epsilon)\right)^2 + u^2}} \quad (2.15)$$

Cette expression n'est pas évidente, elle admet deux branches de solution, ainsi que l'illustre la figure 2.9. La courbe de résonance de l'oscillateur de Duffing est distordue par rapport au cas linéaire. Dans le

**FIG. 2.9:** Courbes de résonance dans le traitement perturbatif. Trait gras : courbe de résonance d'un oscillateur soumis à une force indépendante de la distance. Trait discontinu : courbe de résonance d'un oscillateur soumis à un gradient de force perpendiculaire à son mouvement : un décalage de la fréquence de résonance est observé. En trait fin est représentée la courbe de l'oscillateur de Duffing, prenant en compte l'ordre 3 du développement en série de Taylor de la force. Non seulement un décalage de la courbe est observé, mais une déformation (vers les basses fréquences pour une force attractive) a également lieu. Tous les paramètres sont égaux pour les 3 courbes. D'après [32].



cas d'une force attractive, cette distortion se fait vers les basses fréquences, tandis que pour une force répulsive, le pic se tord vers les hautes fréquences. On remarque ici que la branche de gauche du pic n'a pas de signification physique, mais va par contre amener une hystérésis. Comme le montrent les traits

pointillés sur la figure 2.9, il se produit un brusque changement de branche de solution, qui ne se situe pas à la même fréquence selon que celle-ci est balayée vers les valeurs croissantes ou décroissantes. Ceci laisse entrevoir pourquoi il existe une bistabilité lors des courbes d'approche-retrait. Cependant, seul le traitement non perturbatif permet de prendre en compte à la fois le potentiel attractif et le potentiel répulsif de la surface.

### Traitement non perturbatif

Cette partie reprend les travaux du groupe de J.P Aimé de Bordeaux [76, 77, 78, 79]. Ils sont décrits en détails dans la thèse de L. Nony [32], par conséquent nous nous attacherons ici seulement à faire comprendre le déroulement de la réflexion dans les grandes lignes, sans rentrer dans les détails des calculs.

Une approche non perturbative repose sur le principe de la moindre action qui stipule que l'action de tout système sur un intervalle de temps doit être extrême. L'équivalent mathématique de ce principe est le suivant :

$$\delta S = \delta \left\{ \int_{t_1}^{t_2} L(z, \dot{z}, t) dt \right\} = 0 \quad (2.16)$$

où  $S$  et  $L$  sont respectivement l'action et le Lagrangien du système. Aux deux termes cinétique et potentiel du Lagrangien vient se rajouter un terme dissipatif du type  $-cz(t)\underline{\dot{z}(t)}$ , où  $c$  est le coefficient de frottement introduit dans l'équation 1.4. Le terme  $\underline{\dot{z}(t)}$  signifie que  $\dot{z}(t)$  n'est pas varié car il suit la trajectoire physique. Le Lagrangien s'exprime alors par :

$$L(z, \dot{z}, t) = \frac{1}{2}m_e\dot{z}^2(t) - \left( \frac{1}{2}kz^2(t) - z(t)f_0 \cos(\omega t) + V_{int} \right) - cz(t)\underline{\dot{z}(t)}. \quad (2.17)$$

Une méthode variationnelle est appliquée pour résoudre l'équation (2.16), c'est-à-dire que l'on choisit la solution de l'oscillateur harmonique linéaire  $z(t) = A \cos(\omega t + \phi)$  qui sert de fonction d'essai. Le principe de moindre action impose alors que l'action soit extrême par rapport aux deux observables  $A$  et  $\phi$ , l'équation (2.16) devient un système de deux équations :

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial A} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial \phi} = 0. \end{cases}$$

Il s'agit maintenant de donner une expression au potentiel d'interaction  $V_{int}$ . Dans le cas du mode non-contact, seule la partie attractive du potentiel interagit avec la sonde AFM. En négligeant pour le moment une différence de potentiel entre la sonde et la surface, il ne reste plus que le potentiel de van der Waals. Or ce potentiel n'a qu'une très courte portée et n'interagit par conséquent qu'avec l'apex de la pointe de la sonde AFM. Nous modélisons donc l'interaction par une géométrie sphère-plan, avec une sphère de rayon  $R$  et un plan situé à une distance  $D$  à la position d'équilibre. La sphère oscillant de mouvement

$z(t)$ , la distance sphère-surface vaut  $D - z(t)$ . Le potentiel non retardé de van der Waals s'exprime d'après [80] par :

$$U_{vdW} = -\frac{HR}{6(D - z(t))} \quad (2.18)$$

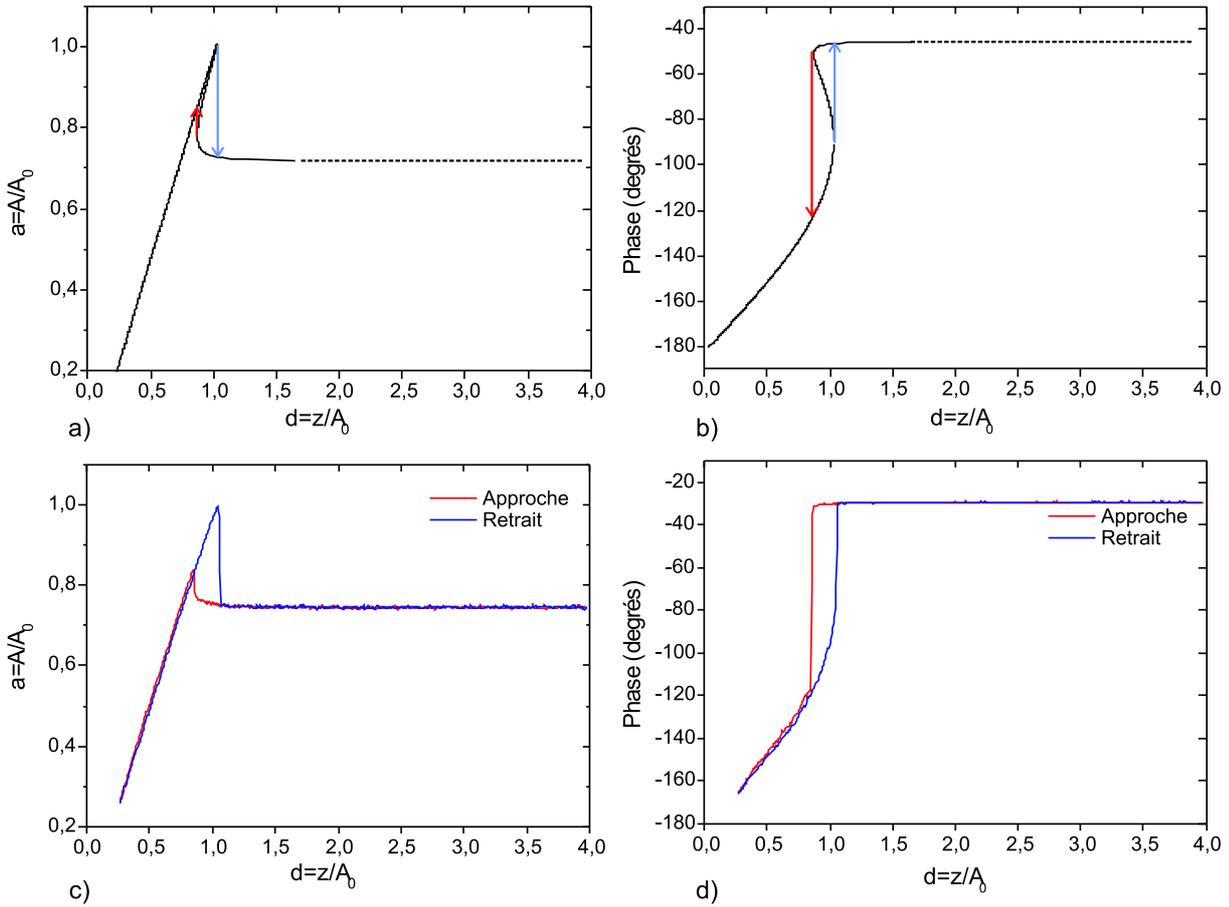
où  $H$  est la constante de Hamaker. Elle traduit l'intensité de l'interaction entre les deux volumes et vaut typiquement  $10^{-19}$  J pour des solides dans le vide. Par suite, la résolution du système d'équations fournit l'amplitude et la phase d'oscillation en fonction de la distance. Pour simplifier les expressions, amplitude et distance sont normées à l'amplitude à la résonance  $A_0$  :  $a = A/A_0$  et  $d = D/A_0$ , et la relation  $a=f(d)$  est inversée. En conservant la notation  $u = \omega/\omega_0$ , il vient :

$$d_{A\pm} = \sqrt{a^2 + \left[ \frac{Q\kappa_{vdW}}{\left( Q(1 - u^2) \mp \sqrt{\frac{1}{a^2} - u^2} \right)} \right]^{\frac{2}{3}}} \quad (2.19)$$

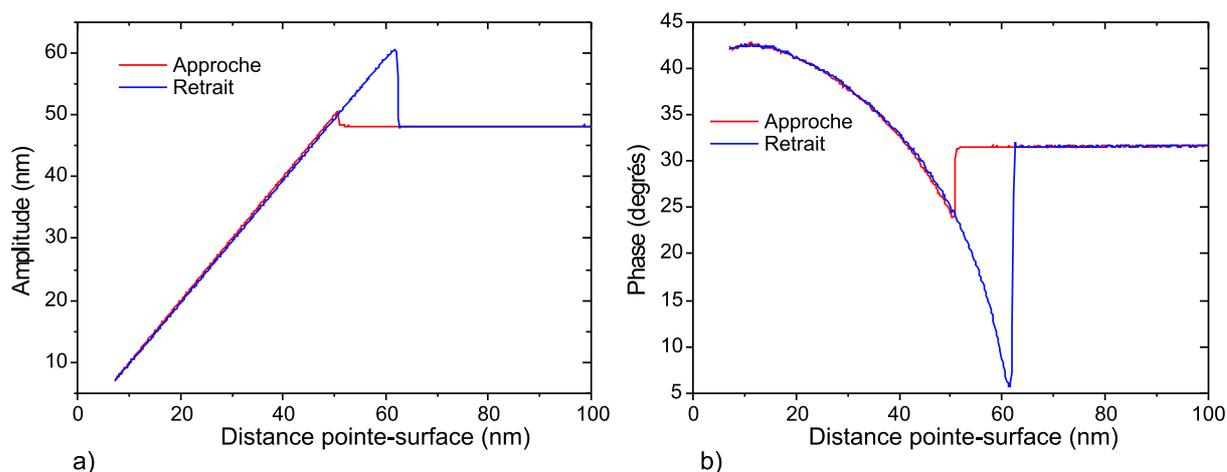
$$\phi_{A\pm} = \arctan \left( \frac{u}{Q(u^2 - 1) + \frac{Q\kappa_{vdW}}{(d_{A\pm}^2 - a^2)^{3/2}}} \right) \quad (2.20)$$

où  $\kappa_{vdW} = \frac{HR}{3kA_0^3}$  est un paramètre sans dimension traduisant l'intensité du couplage avec les forces de van der Waals. La figure 2.10 représente les courbes analytiques  $a = f(d)$  et  $\phi = f(d)$ , avec les paramètres correspondant aux paramètres expérimentaux de la figure 2.5. Les courbes analytiques (fig. 2.10a et b) exhibent un rebroussement qui n'a pas de signification physique. Expérimentalement, il se produit une instabilité au moment où la tangente devient verticale et la solution saute d'une branche physique à l'autre (fig. 2.10c et d).

Dans le cas du mode de contact intermittent, le traitement est rendu plus délicat, car le potentiel d'interaction est attractif loin de la surface, puis répulsif à son voisinage, avec une discontinuité en  $d = a$ . La suite de ce chapitre ne concernant que le mode non-contact, nous ne chargeons pas ce manuscrit d'équations fastidieuses, mais illustrons plutôt ce mode d'une observation expérimentale avec la figure 2.11. Il est intéressant de noter que l'amplitude se comporte de la même façon en mode non-contact qu'en mode contact intermittent. Par contre, la phase ici augmente au fur-et-à-mesure que la sonde se rapproche de la surface, contrairement au mode non-contact pour lequel la phase diminue. Seule la phase permet de distinguer les deux modes, d'où l'intérêt de l'enregistrer. En pratique, pour passer du mode non-contact, au mode de contact intermittent, l'amplitude libre du cantilever est fortement augmentée de telle manière que le mouvement de la pointe couvre successivement la partie attractive puis répulsive du potentiel au cours d'une seule oscillation. A paramètres donnés, le système se trouve soit dans le mode non-contact, soit dans le mode contact intermittent. Dans les conditions usuelles d'imagerie, la sonde AFM se trouve généralement sur la branche de non-contact, ce qui a l'intérêt de moins risquer d'endommager la pointe par des frappes répétées sur la surface. Cependant, on peut observer expérimentalement un changement

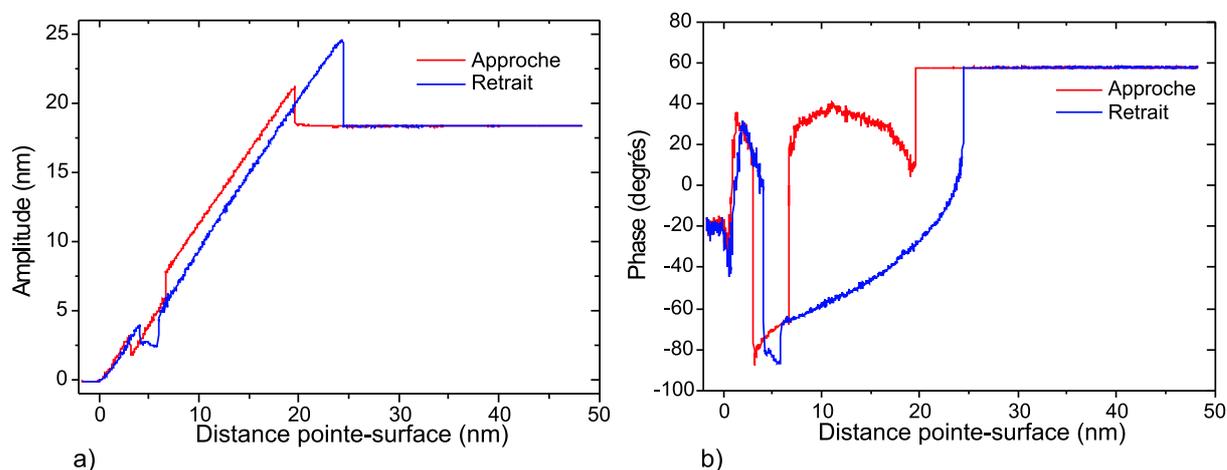


**FIG. 2.10:** Courbes analytiques et expérimentales d’approche-retrait en mode non-contact. a) : Amplitude analytique normée. b) : Phase analytique d’oscillation. Les deux graphes sont tracés en fonction de la distance normée par l’amplitude libre à la résonance  $A_0$ . Les paramètres choisis sont :  $H = 2 \cdot 10^{-19}$  J,  $R = 10$  nm,  $Q = 80$ ,  $k = 2,3$  N.m $^{-1}$ ,  $f_0 = 57,8513$  kHz,  $u = 0,9939$ ,  $A_0 = 13,5$  nm,  $\kappa_{vdW} = 1,18 \cdot 10^{-4}$ , ils correspondent aux paramètres expérimentaux de la figure 2.5. On observe pour les deux courbes qu’il y a un rebroussement, donnant lieu à une branche non physique. c) : Amplitude expérimentale normée à l’amplitude libre à la résonance et d) : phase expérimentale de la fig. 2.5, avec la distance pointe-surface normée à l’amplitude libre. En pratique, il se produit un phénomène de bistabilité et donc d’hystérésis entre l’approche et le retrait de la sonde.



**FIG. 2.11:** Courbes expérimentales d'approche-retrait en mode contact intermittent. a) : Amplitude. b) : Phase d'oscillation. Les paramètres expérimentaux sont  $k \approx 2,3 \text{ N.m}^{-1}$ ,  $Q \approx 150$ ,  $u = 0,9957$ ,  $A_{libre} = 48 \text{ nm}$ .  $A_{libre}$  est la valeur de l'amplitude loin de la surface, à 99,57% de la fréquence de résonance.

de branche de solution entre l'approche et le retrait, comme l'illustre la figure 2.12. Dans ce cas particulier où les forces électrostatiques ne sont pas mises en cause, cette instabilité est attribuée à une pollution de la pointe ou de la surface qui modifie l'interaction lorsque la pointe vient au contact.



**FIG. 2.12:** Mise en évidence expérimentale de la pollution de la pointe ou de la surface. a) Amplitude. b) : Phase. Le système passe continuellement entre les modes non-contact et contact intermittent, à l'approche comme au retrait.

Nous revenons en dernier lieu sur l'origine du terme dissipatif introduit dans le Lagrangien du sys-

tème. J-P. Aimé *et al.* ont montré que si aucun terme dissipatif n'était introduit dans le Lagrangien, alors le modèle analytique ne parvient pas à reproduire correctement les courbes d'approche-retrait expérimentales [81]. Inversement, lorsqu'un terme dissipatif est introduit pour traduire l'interaction attractive entre la pointe et la surface, alors les courbes analytiques donnent une représentation en accord avec les expériences, comme le montre la figure 2.10. Diverses explications sont avancées pour décrire l'origine de cette dissipation, mais il est important de retenir que la phase peut devenir une mesure de la dissipation. Plusieurs auteurs relient ainsi la phase à l'énergie dissipée par cycle [16, 17, 82]. L'expression de l'énergie moyenne dissipée par cycle  $\overline{P}_{pointe}$  par l'interaction de la pointe avec la surface est donnée par :

$$\overline{P}_{pointe} = \frac{1}{2} \frac{kA^2\omega_0}{Q} \left[ \left( \frac{A_0}{A} \right) \sin \phi - 1 \right]. \quad (2.21)$$

### 2.4.2 Rajout du terme électrostatique

Le travail qui a été effectué dans le cadre de cette thèse a été d'ajouter un terme d'interaction électrostatique au potentiel attractif de van der Waals dans le traitement du mode non-contact. Les forces électrostatiques, contrairement aux forces de van der Waals, étant de grande portée, la modélisation en géométrie sphère-plan n'est pas applicable car, comme on l'a montré dans la partie 1.2.4, ce n'est pas seulement l'apex de la pointe qui interagit à grande distance, mais toute une partie de la pointe. Pour cela, nous avons considéré à nouveau la géométrie d'un condensateur plan-plan, dont nous avons adapté la surface effective pour que la dérivée seconde de la capacité (donc le gradient de force) coïncide, à une hauteur donnée, avec celle d'une géométrie plus réaliste de la pointe, à savoir un cône tronqué par une sphère. Le modèle est exact à la distance pointe-surface de  $D = 60$  nm, plus l'on s'éloigne de cette valeur, plus le modèle s'écarte de la géométrie du cône tronqué par une sphère.

#### Effet sur la branche Non-Contact

Pour le mode non-contact, le potentiel d'interaction total est la somme du potentiel de van der Waals et du potentiel électrostatique. Il est donné par :

$$U_{int} = U_{vdW} + U_{elec} = \frac{HR}{6D} + \frac{1}{2}CV^2 = \left( \frac{HR}{6} + \frac{\epsilon_0 S}{2}V^2 \right) \frac{1}{D} \quad (2.22)$$

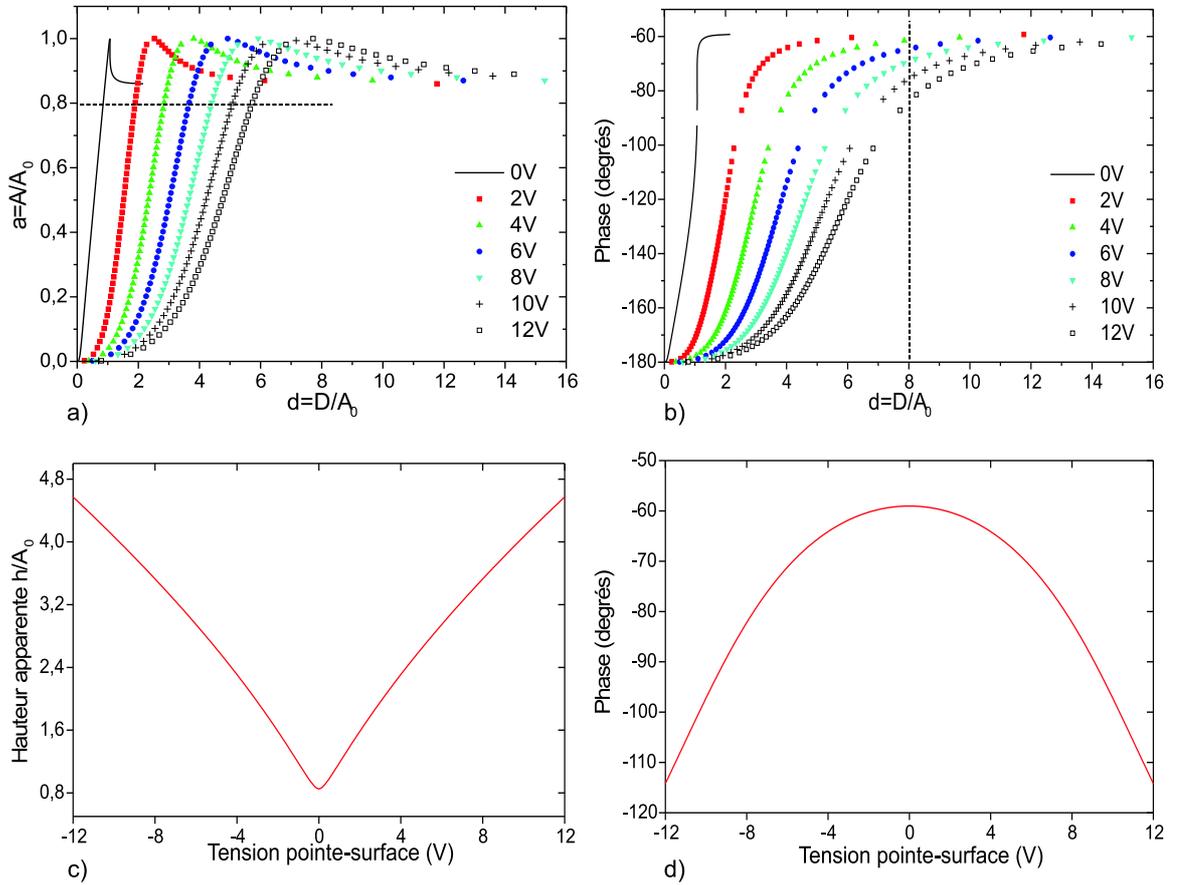
où  $C$  est la capacité,  $D$  est la distance pointe-surface, et  $V$  la différence de potentiel entre les deux plaques.  $V$  s'exprime comme  $V_{EFM} - V_s$ , où  $V_{EFM}$  est le potentiel appliqué à la pointe et  $V_s$  le potentiel de surface de l'échantillon. La dépendance en distance du potentiel électrostatique est en  $1/D$ , soit la même dépendance que le potentiel de van der Waals donné par l'expression (2.18). Il devient alors aisé de rajouter ce terme dans le Lagrangien et de traiter tout le problème à l'identique. Les équations (2.19)

et (2.20) deviennent :

$$d_{A\pm} = \sqrt{a^2 + \left[ \frac{Q(\kappa_{vdW} + \kappa_{elec}V^2)}{\left(Q(1-u^2) \mp \sqrt{\frac{1}{a^2} - u^2}\right)} \right]^2} \quad (2.23)$$

$$\phi_{A\pm} = \arctan \left( \frac{u}{Q(u^2 - 1) + \frac{Q(\kappa_{vdW} + \kappa_{elec}V^2)}{(d_{A\pm}^2 - a^2)^{3/2}}} \right) \quad (2.24)$$

où  $\kappa_{elec}V^2 = \frac{\epsilon_0 S}{kA_0^3} V^2$  est un paramètre sans dimension traduisant l'intensité du couplage électrostatique. L'amplitude et la phase sont tracées sur la figure 2.13 d'après les équations (2.23) et (2.24) pour une tension variant entre 0 et 12 V par pas de 2 V. L'effet de longue portée du couplage électrostatique est

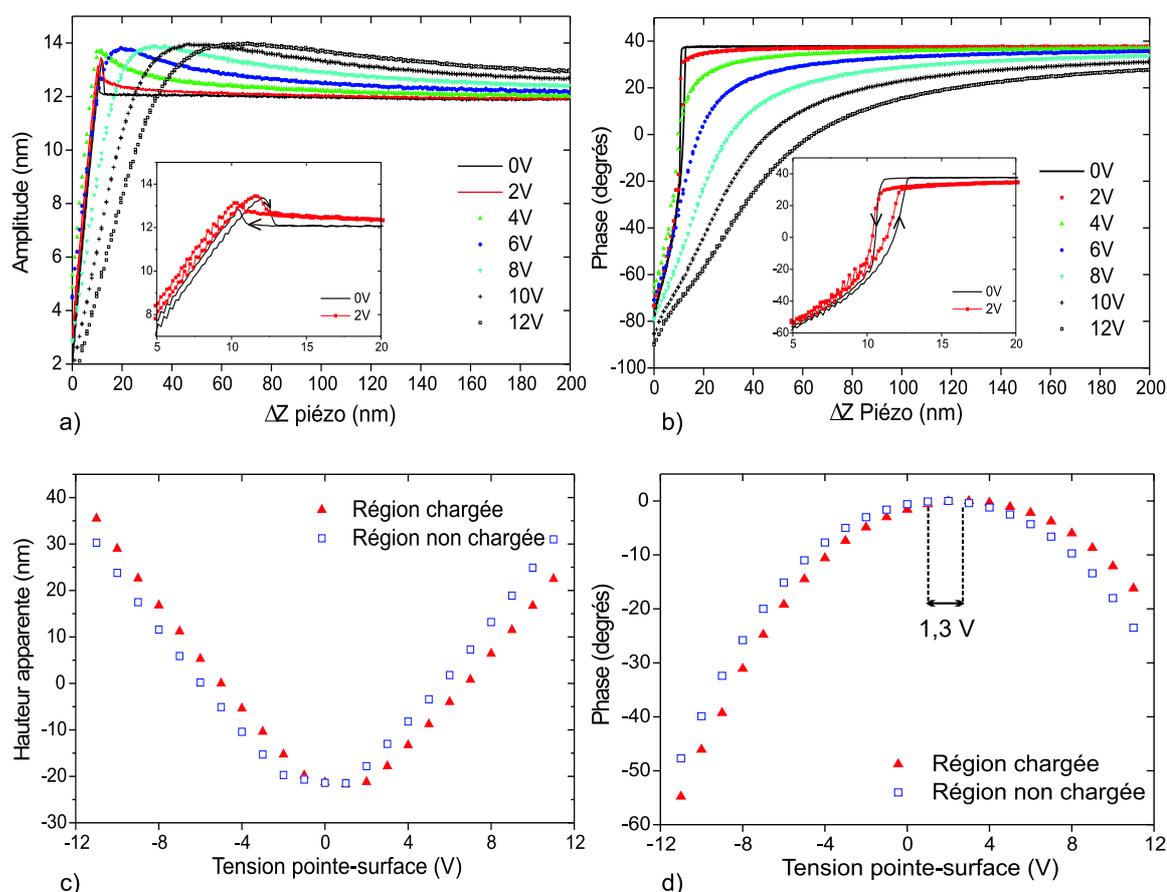


**FIG. 2.13:** Courbes d'approche-retrait en mode non-contact avec couplage électrostatique. a) : Amplitude. b) : Phase. Amplitude et distance sont normées à l'amplitude à la résonance  $A_0$ . Les paramètres sont :  $A_0 = 14$  nm,  $u = 0,9988$ ,  $k = 3,7$  N.m $^{-1}$ ,  $R = 20$  nm,  $H = 2 \cdot 10^{-19}$  J,  $Q = 250$ ,  $\kappa_{vdW} = 1,31 \cdot 10^{-4}$  et  $\kappa_{elec} = 6,84 \cdot 10^{-3}$  V $^{-2}$ . c) : Hauteur apparente pour une amplitude fixée à 80% de la valeur libre, en fonction de la tension  $V$ . d) : Décalage en phase en fonction de la tension  $V$ , à une hauteur fixe égale à 8 fois l'amplitude libre.

ici bien illustré. Ces courbes sont en bon accord avec les observations expérimentales effectuées en imagerie. En effet, en mode de topographie, l'oscillateur est maintenu à amplitude fixe, schématisé par le trait pointillé horizontal sur la figure 2.13a. On voit alors que la distance pointe-surface augmente avec le couplage électrostatique. Ceci explique la hauteur apparente observée après injection de charges (voir par exemple la figure 1.16a). Puis lorsque la consigne d'amplitude est réduite, cette hauteur apparente s'amenuise, comme nous l'avions remarqué sur la figure 1.14. La figure 2.13c) nous permet de préciser que la hauteur apparente est linéaire avec la différence de potentiel, ce qui n'est pas évident au vu de l'expression de la distance pointe-surface avec la tension (équation (2.23)). De plus, nous retrouvons la dépendance quadratique de la phase à une hauteur fixe élevée (8 fois l'amplitude libre d'oscillation, soit à une centaine de nanomètres de la surface. Cette distance pointe-surface est schématisée par un trait pointillé vertical sur la figure 2.13b) au-dessus de l'échantillon (figure 2.13d). Cependant, cette dépendance n'est plus vérifiée à basse altitude, car les forces de van der Waals intervenant, la courbe est déformée. Il est important de remarquer que plus le couplage électrostatique est grand (i.e. plus on augmente  $V$ ), moins l'hystérésis est marquée. Ainsi, au-delà d'une différence de potentiel de 2V, l'approche et le retrait se chevauchent.

Afin de vérifier la validité des courbes analytiques, des expériences de courbes d'approche-retrait ont été menées sur un échantillon de dioxyde de silicium de 7 nm d'épaisseur sur un substrat de silicium. La figure 2.14 présente ces résultats. Les courbes expérimentales d'amplitude et de phase sont en accord remarquable avec les courbes analytiques : elles présentent aussi la perte de l'hystérésis pour les plus hautes tensions, ainsi que la longue portée du couplage électrostatique. En revanche, elles montrent une interaction sur une bien plus grande plage de distance : pour les tensions élevées, une interaction est encore détectable à 200 nm, alors que les courbes analytiques prévoient à cette distance que l'amplitude et la phase ont retrouvé leur valeur d'amplitude libre (c'est-à-dire sans aucun couplage). Nous expliquons cette déviation entre théorie et expérience par le fait que la modélisation avec un condensateur plan-plan fournit une surface effective qui n'est valable que sur une petite plage de distance pointe-surface. Ici la surface effective a été choisie de telle manière que le modèle soit exact à  $D=60$  nm. A 200 nm, une plus grande surface effective d'interaction devrait être prise en compte, ce qui augmenterait l'amplitude et la phase pour le couplage électrostatique.

Les courbes théoriques et expérimentales s'accordent néanmoins sur le fait que le phénomène d'hystérésis disparaît avec l'augmentation du couplage électrostatique. Ceci s'explique par le fait qu'avec un couplage augmentant, l'interaction a lieu pour une distance pointe-surface  $d$  croissante. Or le terme linéaire de l'interaction (le gradient de force), possède une dépendance en  $d^{-2}$ , tandis que le premier terme non-linéaire ( $\nabla^2 F$ ) possède seulement une dépendance en  $d^{-3}$ . Par conséquent, plus la distance



**FIG. 2.14:** Courbes d'approche-retrait expérimentales en mode non-contact avec couplage électrostatique. La position de la surface n'étant pas connue, seul le déplacement relatif du piézo vertical est donné. Les paramètres expérimentaux sont :  $f_0 = 136,708$  kHz,  $u = 0,9988$ ,  $A_{libre} = 12$  nm (amplitude loin de la surface à la fréquence d'excitation  $f = 0,9988f_0$ ),  $Q = 150$ . a) : Amplitude et b) : phase d'oscillation en fonction de la tension appliquée à la pointe. Les inserts sont des agrandissements de la zone d'hystérésis pour les courbes à 0 et 2 V. Le sens de déplacement de la pointe est indiqué. c) : Hauteur apparente et d) : décalage en phase en fonction de la tension appliquée sur la pointe, sur une région chargée et une région non chargée.

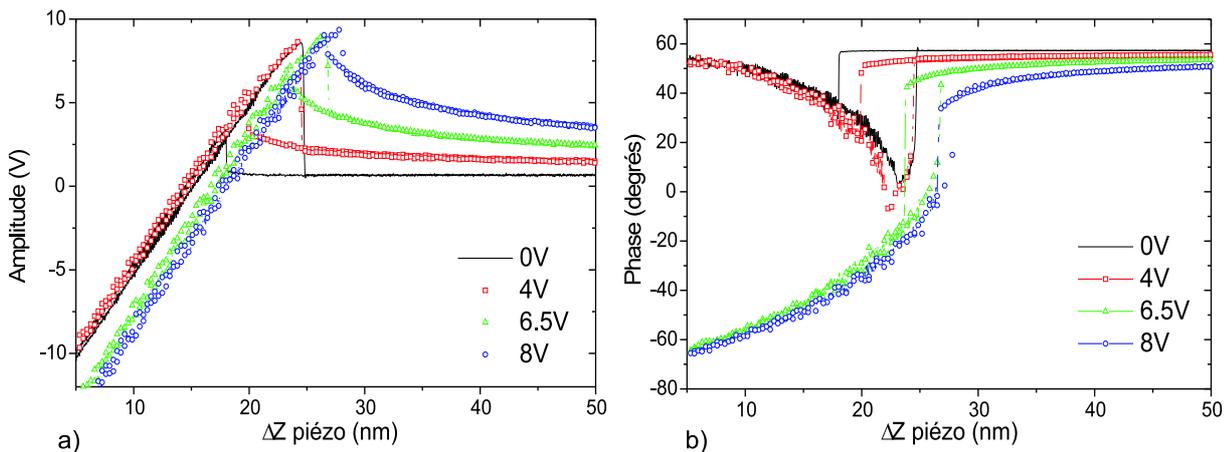
pointe-surface est grande, moins les termes non-linéaires ont de poids devant le terme linéaire.

Afin de compléter l'étude, les comportements de la hauteur apparente et de la phase sont également étudiés en fonction de la tension appliquée à la pointe (figures 2.14c) et d), respectivement). La dépendance linéaire de la hauteur apparente, quoique non expliquée jusqu'à présent, vient confirmer l'observation faite sur la courbe analytique. Quant à la dépendance quadratique de la phase avec la tension, c'est un phénomène qui a déjà été vu dans la partie 2.1.2, et qui est confirmé par la courbe analytique. Le chargement de la surface a pour effet de décaler les deux courbes de hauteur et de phase selon l'axe des abscisses. Cela s'explique aisément par le fait que la charge  $q$  piégée crée un potentiel supplémentaire

$V_s = q/C$  où  $C$  est la capacité entre la surface de l'échantillon et le substrat. Sur la figure 2.14, ce sont des trous qui ont été injectés, créant ainsi un potentiel positif et décalant les courbes de hauteur et de phase vers les tensions positives. En utilisant le modèle du condensateur plan-plan et la technique de détermination de la charge par variation de la tension sur la pointe exposée dans la partie 2.1.2, on estime à 260 le nombre de charges détectées sur la surface.

### Effet sur la branche de Contact Intermittent

N'ayant pas introduit le terme électrostatique dans l'expression analytique de la branche de contact intermittent, nous nous limitons ici à étudier le comportement qualitatif de l'oscillateur lorsqu'il est en contact intermittent et que l'on rajoute progressivement un couplage électrostatique en augmentant la tension appliquée à la pointe. Comme le montre la figure 2.15, l'oscillateur, initialement sur la branche de contact intermittent à 0 V, passe brusquement sur sa branche de non-contact lorsque la tension dépasse le seuil des 6 V. La force électrostatique introduit un couplage suffisamment fort pour contrecarrer la



**FIG. 2.15:** Transition du mode contact intermittent au mode non-contact sous l'effet d'un couplage électrostatique. a) Amplitude et b) : phase d'oscillation de la sonde AFM vs. déplacement relatif du piézo vertical. Les paramètres utilisés sont :  $f_0 = 118,1$  kHz,  $u < 1$ ,  $k \approx 1$  N.m<sup>-1</sup>. La phase porte la signature du passage de la branche de contact intermittent vers la branche de non-contact au-delà d'une tension appliquée à la pointe de 6 V. Cette transition est perceptible sur la courbe d'approche-retrait en amplitude. Le phénomène est entièrement réversible : si la tension est progressivement réduite à zéro, l'oscillateur retourne dans son état de contact intermittent.

force répulsive. Ce résultat mérite attention, car il signifie que l'on peut discerner entre la topographie et le signal EFM. La transition contact intermittent → non-contact est, de plus, entièrement réversible : si la tension appliquée à la pointe est réduite à zéro, le système retourne sur sa branche de contact intermittent. La phase est caractéristique du passage du mode de contact intermittent vers le mode de

non-contact car elle fait une transition abrupte d'une branche à l'autre. Cependant, cette transition est également perceptible sur la courbe d'approche-retrait en amplitude. En effet, le décalage des courbes en mode non-contact ne correspond pas à une dérive du piézoélectrique, car le phénomène est entièrement réversible lorsque la tension est remise à zéro. Dans le mode non-contact, l'amplitude s'amortit sans toucher la surface, c'est pourquoi la pente de réduction d'amplitude est légèrement décalée sur la droite par rapport à celle de la branche de contact intermittent. Par contre, les deux droites sont parallèles, ce qui indique que la surface peut être considérée comme infiniment dure. S'il y avait indentation, la pente de la branche de contact intermittent serait inférieure à un.

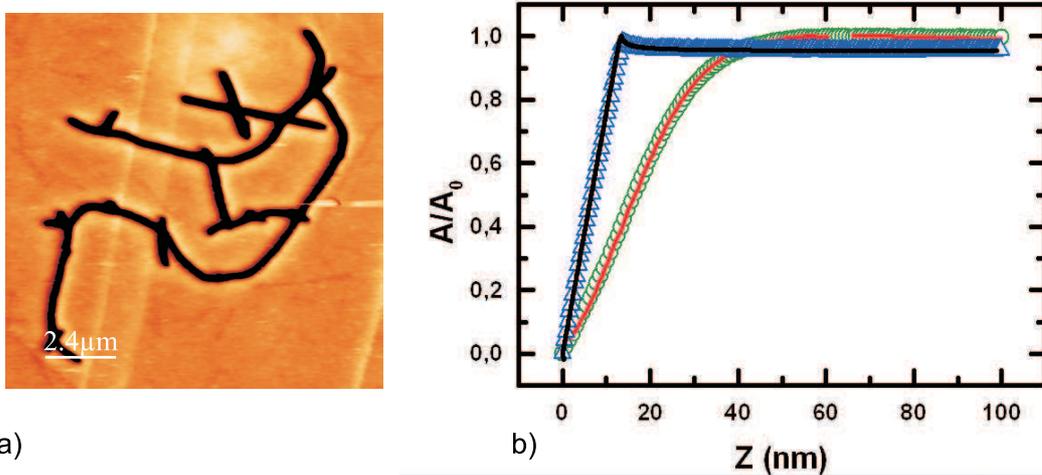
Si cette expérience n'a pas pour but de déterminer les charges injectées sur une surface, elle a le mérite de montrer l'influence que peut avoir un couplage électrostatique sur le mode de mesure pendant l'imagerie. En effet, des charges localisées peuvent induire un passage temporaire dans le mode de non-contact, alors que le choix avait été fait d'imager en mode de contact intermittent. Cela souligne à nouveau l'importance d'effectuer des courbes d'approche-retrait avant d'imager, afin de choisir la branche de solution qui sera utilisée pour l'imagerie.

### 2.4.3 Application aux nanotubes de carbone

Si nous n'avons pas mis en œuvre la détermination quantitative de la charge injectée par les courbes d'approche-retrait, en revanche, suivant notre étude, M. Paillet du Groupe de Dynamique des Phases Condensées à l'Université de Montpellier l'a fait. Son étude porte sur des nanotubes de carbone déposés sur une surface diélectrique qu'il charge par EFM par la méthode exposée dans la partie 1.2.2. Afin de déterminer le nombre de charges injectées dans un réseau de nanotubes isolés du reste des nanotubes de carbone, il a effectué des courbes d'approche-retrait avant et après chargement. Connaissant les paramètres liés à la pointe tels que fréquence de résonance  $f_0$  (et à fortiori décalage de fréquence  $u$ ), le facteur de qualité  $Q$  et la raideur  $k$ , il a pu déterminer les paramètres liés à sa surface par ajustement des courbes sur surface non chargée : l'amplitude libre d'oscillation  $A_0$  et le rapport  $HR/3k$ . Il a ainsi eu accès à tous les termes de l'expression analytique des courbes d'approche-retrait avant chargement. Pour le rajout du terme électrostatique, il a remplacé l'expression en fonction de la tension appliquée à la pointe par l'expression du potentiel créé par une charge  $q$  déposée sur un diélectrique d'épaisseur  $d$  avec une modélisation de condensateur plan-plan. L'expression de l'amplitude dans l'équation (2.23) devient alors :

$$d_{A\pm} = \sqrt{a^2 + \left[ \frac{Q \left( \kappa_{vdW} + \frac{q^2 d^2}{\epsilon_0 \epsilon_{SiO_2}^2 S k A_0^3} \right)}{\left( Q(1 - u^2) \mp \sqrt{\frac{1}{a^2} - u^2} \right)} \right]^{\frac{2}{3}}}. \quad (2.25)$$

Les courbes d'approche-retrait avant et après chargement, ainsi que leur ajustement sont représentées sur la figure 2.16. La sonde AFM est excitée à 99,84% de sa fréquence de résonance. Les ajustements



**FIG. 2.16:** Mesure de la charge sur des nanotubes de carbone. a) : Image de phase d'un réseau de nanotubes de carbone chargés. b) : Courbes d'approche-retrait sur des nanotubes de carbone non-chargés (triangles) et chargés (cercles). Les traits pleins sont les ajustements faits à partir de l'équation (2.23). L'oscillateur est excité à 99,84% de sa fréquence de résonance. L'ajustement avant chargement fournit une amplitude libre de 13 nm, un facteur de qualité de 200 et un rapport  $HR/3k$  égal à 0,488 nm<sup>3</sup>. L'ajustement après chargement fournit la charge détectée :  $q = 10$  électrons. D'après [83].

fournissent les valeurs suivantes : l'amplitude libre d'oscillation est  $A_0 = 13$  nm, le facteur de qualité  $Q = 200$  et le rapport  $HR/3k = 0,488$ . Après chargement, l'ajustement fournit une valeur de charge  $q$  de 10 électrons détectés.

## Chapitre 3

# Nanostructures semiconductrices

**D**ANS ce chapitre, les propriétés des semiconducteurs massifs puis de dimension réduite sont abordées, et les effets classiques et quantiques que le confinement dans une nanostructure crée sont brièvement exposés. Par la suite, l'intérêt des nanostructures semiconductrices dans la réalisation de mémoires non-volatiles est comparé aux autres types de mémoires non-volatiles actuellement en cours de développement dans l'industrie de la microélectronique. Mais de fait, ce sont les propriétés intrinsèques de rétention de charge des nanostructures qui ont motivé ce travail. Par conséquent plusieurs types de nanostructures sont exposés, et tous n'ont pas l'ambition d'être intégrés dans des dispositifs à mémoire. Ainsi la fabrication de plots de taille déca-nanométrique dessinés par lithographie est expliquée en premier lieu, suivie de celle de nanoplots de germanium déposés dans un bâti d'épitaxie. Ces deux types d'échantillon ont pour but l'étude en chargement de nanostructures individuelles. Enfin le comportement collectif de nanostructures est abordé grâce à des nappes de nanocristaux de silicium enrobés dans une matrice de dioxyde de silicium.

### 3.1 Du semiconducteur massif à la boîte quantique

#### 3.1.1 Types de semiconducteurs

On entend par matériau semiconducteur un ensemble d'atomes en phase solide de même ou de plusieurs espèces et dont la structure électronique est marquée par un potentiel chimique qui se situe entre la bande de valence et la bande de conduction, donc dans la bande d'énergie interdite. A température nulle, les électrons peuplent les états de la bande de valence et aucune conduction n'est par conséquent possible. A température non nulle, quelques électrons peuvent passer dans la bande de conduction par excitation thermique grâce à la bande d'énergie interdite limitée. Cette bande interdite est typiquement inférieure à 4 eV : elle est de 1,12 eV pour le silicium et 0,66 eV pour le germanium. Ces valeurs sont

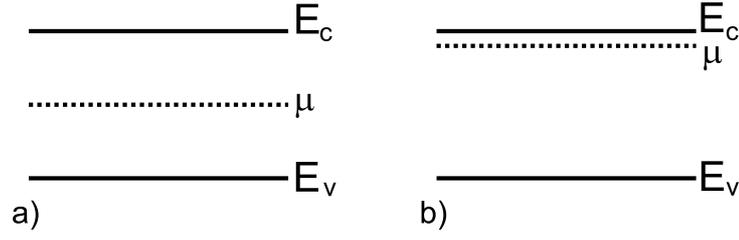
à comparer avec la bande interdite de 8 eV de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) qui est un isolant. C'est ce qui distingue les semiconducteurs des isolants, matériaux pour lesquels aucun électron ne trouve de mobilité à toute température du fait de la bande interdite élevée. Certains éléments possèdent déjà seuls des propriétés semiconductrices, tels le silicium (Si) et le germanium (Ge), tandis que d'autres sont sous forme de composés. Ainsi les semiconducteurs dits III-V, tels l'arséniure de gallium (GaAs) et l'antimoniure d'indium (InSb) sont désignés par l'appartenance des éléments qui les composent au groupe principal du tableau de Mendeleïv. De même, il existe les semiconducteurs II-VI, tels le séléniure de cadmium (CdSe) et le tellure de zinc (ZnTe). Des composés ternaires existent aussi, par exemple l'AlInSb. Cette étude porte sur les deux semiconducteurs qui restent pour le moment les plus répandus dans la microélectronique : le silicium et le germanium. Jusqu'à aujourd'hui, le silicium n'a pas rencontré de concurrent qui puisse lui faire de l'ombre. C'est un des éléments les plus abondants et les meilleurs-marché de la planète : deux qualités très prisées dans l'industrie. De plus, la technologie actuelle permet de fabriquer des monocristaux parfaits de silicium d'un volume de l'ordre du  $\text{m}^3$ .

Les semiconducteurs trouvent une application immense : ils sont la pierre d'angle de l'ère de l'électronique, fondée en 1947 avec l'invention du premier transistor. Ils constituent la base de la microélectronique et de l'optoélectronique actuelles, et seront sans aucun doute indispensables à la nanoélectronique de demain. Car avec eux il est devenu possible de stocker, transporter, voire exciter un nombre au choix de porteurs de charge. Contrairement aux métaux qui ont une densité élevée de porteurs dans la bande de conduction à température ambiante (quelques  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), le nombre de porteurs dans un semiconducteur peut être contrôlé par la température, par son dopage ou encore par effet de champ. Les longueurs caractéristiques qui traduisent la portée de l'écran peuvent être beaucoup plus grandes que dans les métaux, ce qui est d'une importance essentielle en AFM, afin de prendre en compte la chute de potentiel à travers une structure semiconductrice.

### Dégénérescence d'un semiconducteur

Nous n'avons pas l'intention de rentrer en grand détail dans la physique des semiconducteurs. Ce serait inutile à la présentation de cette thèse. Néanmoins, il est nécessaire de poser quelques repères.

Une propriété essentielle d'un semiconducteur est, à une température  $T$ , le nombre d'électrons par unité de volume  $n_c$  dans la bande de conduction et le nombre de trous par unité de volume  $p_v$  dans la bande de valence [4]. Les deux bandes sont séparées par une zone d'énergies interdites aux porteurs, et dont les limites sont  $E_c$  (bas de la bande de conduction) et  $E_v$  (haut de la bande de valence). Electrons et trous étant des fermions, ils se répartissent dans les états énergétiques selon une statistique de Fermi-Dirac. Si l'on définit  $g_c(E)$  et  $g_v(E)$  les densités d'états énergétiques respectivement de la bande de



**FIG. 3.1:** Dégénérescence d'un semiconducteur, en fonction de la position de son potentiel chimique. a) :  $\mu$  se trouve à plus de  $k_B T$  des bords de la bande interdite : on parle d'un semiconducteur non-dégénéré, obéissant à une statistique de Boltzman. b) :  $\mu$  se trouve à moins de  $k_B T$  de la bande de conduction, par exemple par dopage avec des atomes donneurs d'électrons : le semiconducteur est dégénéré. La statistique de Fermi-Dirac doit être appliquée.

conduction et de la bande de valence, alors  $n_c$  et  $p_v$  s'expriment comme :

$$n_c(T) = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} dE \quad (3.1)$$

$$p_v(T) = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) \left( 1 - \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \right) dE, \quad (3.2)$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique. Pour les semiconducteurs,  $\mu$  se trouve dans la bande interdite<sup>3</sup>, il est essentiellement influencé par la présence d'impuretés donneuses ou accepteuses d'électrons. Sa position vis-à-vis des bords de bande détermine le caractère dégénéré ou non du semiconducteur. On distingue deux cas, schématisés sur la figure 3.1 : le potentiel chimique est soit "loin" des bords de bande (à plus de  $k_B T$ , figure 3.1a), soit "proche" des bords (figure 3.1b,  $\mu$  peut aussi bien se trouver près de  $E_v$ ). Dans le premier cas, les conditions suivantes sont remplies :

$$E_c - \mu \gg k_B T \quad (3.3)$$

$$\mu - E_v \gg k_B T. \quad (3.4)$$

On parle alors de semiconducteur non-dégénéré, et la statistique de Fermi-Dirac se réduit à une statistique de Boltzman de type  $e^{\frac{-(E-\mu)}{k_B T}}$ . Les conditions (3.3) et (3.4) se rencontrent dans le cas des semiconducteurs intrinsèques, c'est-à-dire ne comportant pas d'impuretés donneuses ou accepteuses d'électrons en densité suffisante, et cela à température ambiante. Les densités d'électrons et de trous deviennent alors :

$$n_c(T) = N_c(T) e^{\frac{-(E_c-\mu)}{k_B T}} \quad (3.5)$$

$$p_v(T) = P_v(T) e^{\frac{-(\mu-E_v)}{k_B T}}, \quad (3.6)$$

<sup>3</sup>C'est pourquoi il n'y a pas lieu de le confondre avec l'énergie de Fermi. En effet, puisque le potentiel chimique est dans la bande interdite, aucun porteur n'a cette énergie, tandis que l'énergie de Fermi des métaux est définie comme le niveau énergétique le plus élevé qui soit occupé.

où  $N_c(T)$  et  $P_v(T)$  sont des intégrales indépendantes de  $\mu$ . En d'autres termes, la densité des électrons dans la bande de conduction et celle des trous dans la bande de valence est faible et gouvernée par la température. La densité électronique dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque n'atteint que quelques  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Dans le deuxième cas de figure, la distribution de Fermi-Dirac "déborde" trop sur la bande de conduction pour être approximée par le cas classique de distribution de Boltzman. La densité de porteurs (ici nous illustrons le cas des électrons dans la bande de conduction, mais cela reste valable pour les trous dans la bande de valence) est élevée et l'énergie caractéristique du système est dominée par le principe d'exclusion de Pauli. Cette énergie est l'énergie de Fermi d'un gaz d'électrons libres :

$$E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{2m} n^{1/3}. \quad (3.7)$$

La densité électronique peut alors atteindre des valeurs proches de celles d'un métal.

### Longueurs caractéristiques

A ces larges variations de densités de porteurs sont associées des énergies cinétiques très différentes. Ces énergies cinétiques, à leur tour, contrôlent la mobilité des porteurs dans les semiconducteurs, et en particulier leur capacité à écranter des charges présentes en surface. Dans le cas de figure de non-dégénérescence, un modèle de type Debye-Hückel fournit une longueur d'écran dénommée *longueur de Debye* :

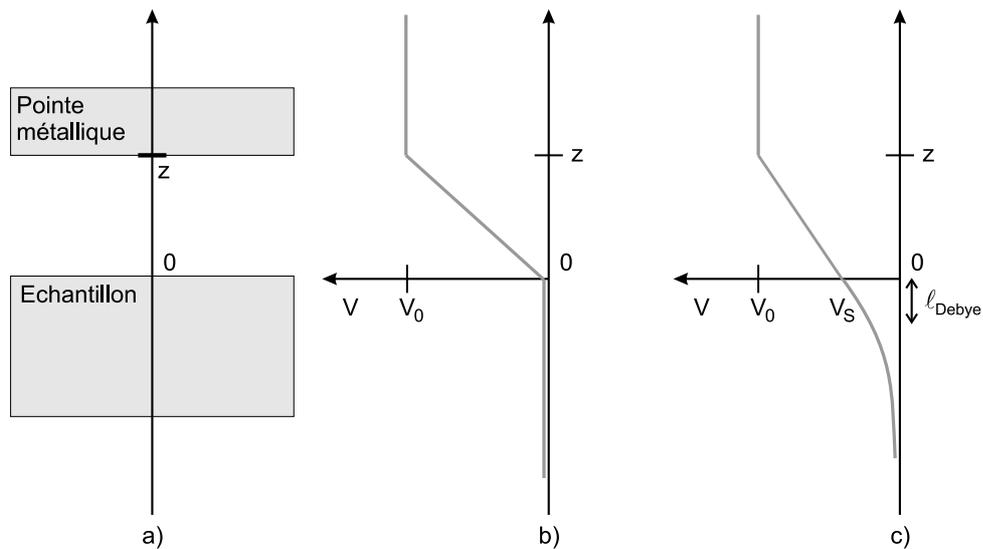
$$l_{Debye} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{4\pi^2 e^2 n_c}} \times \sqrt{k_B T}. \quad (3.8)$$

En fonction de la température et de la densité de porteurs, cette longueur peut atteindre 100 nm, c'est-à-dire qu'à l'inverse des métaux, les semiconducteurs intrinsèques peuvent accumuler des charges en-dessous de la surface sur des longueurs non négligeables. Selon le cas, on parle de couche de déplétion ou d'accumulation. Dans le cas de dégénérescence par contre, un modèle du type Thomas-Fermi fournit une longueur d'écran  $l_{TF}$  égale à :

$$l_{TF} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{12\pi^2 e^2 n}} \times \sqrt{E_F} \quad (3.9)$$

dominée par l'interaction coulombienne et l'énergie de point zéro des fermions. Aux densités métalliques ( $n \simeq 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), la longueur de Fermi-Thomas est sensiblement égale à la longueur de Fermi. En d'autres termes, c'est seulement au voisinage des surfaces, sur une épaisseur inférieure au nanomètre que la densité électronique d'un semiconducteur dégénéré peut être perturbée.

Ces remarques ont été largement développées dans la thèse de S. Hudlet qui porte également sur la microscopie à force électrostatique [44]. La raison en est évidente : la distance pointe-surface en AFM et surtout en EFM est toujours dans la gamme des longueurs sur lesquelles se fait la variation



**FIG. 3.2:** Influence de l'écrantage sur la chute de potentiel. a) : Géométrie pointe-surface modélisée par deux plaques séparées d'une distance  $z$ . b) : Cas de deux métaux. La chute de potentiel s'effectue uniquement dans l'intervalle de diélectrique. c) : Cas d'une pointe en métal et d'un échantillon semiconducteur non-dégénéré. La chute de potentiel s'effectue dans l'intervalle de diélectrique, mais aussi dans le semiconducteur.

de potentiel à l'intérieur du solide. On retrouve la réflexion autour de l'écrantage des charges injectées dans notre travail mais aussi celui de Th. Mélin [50] lorsqu'il s'agit de discuter du rôle de la contre-électrode dans les expériences de chargement décrites dans la partie 2.1.2. L'effet de l'écrantage est illustré sur la figure 3.2. Lorsque l'échantillon est constitué d'un semiconducteur non-dégénéré (comme cela a été le cas pour nos expériences, car aucun de nos semiconducteurs n'était dopé), la chute de potentiel ne s'effectue pas uniquement dans l'intervalle d'air ou de diélectrique, mais également dans le semiconducteur, sur une distance caractéristique égale à la longueur de Debye. Cet effet limite le champ électrique et donc l'injection de charges dans les nanostructures pour nos expériences, car tous nos substrats sont en silicium non dopé.

### 3.1.2 Confinement dans les semiconducteurs

Le confinement des porteurs de charge dans les semiconducteurs est obtenu par réduction des dimensions du semiconducteur massif. Pour voir changer les propriétés de manière significative à cause du confinement, les dimensions doivent être réduites à une échelle inférieure à la centaine de nanomètres : on parle de nanostructures. En réduisant une, puis deux, puis trois dimensions, on obtient des films, des fils puis des boîtes. Qui parle de confinement implique un matériau confinant : les boîtes aussi bien que les fils et les films doivent être enrobés dans un matériau dans lequel les électrons ne peuvent s'échap-

per. Il peut s'agir d'un deuxième semiconducteur dont la bande interdite est plus large. On parle alors d'hétérostructure semiconductrice, de type I si électron et trou sont confinés dans le même puits de potentiel, de type II si l'un des deux est délocalisé dans l'enrobant. Une deuxième possibilité d'enrobage est l'isolant, qui n'offre aucun chemin de fuite pour l'électron comme pour le trou dans l'idéal, mis à part par effet tunnel entre deux nanostructures. Le confinement engendre des phénomènes classiques comme le renforcement des interactions électrostatiques et le blocage de Coulomb. Des phénomènes quantiques tels que l'effet tunnel prennent une importance particulière.

Le confinement de porteurs de charge dans les nanostructures est une affaire d'ordres de grandeurs et de comparaisons d'effets. Pour des électrons confinés dans une boîte, trois énergies et donc trois longueurs caractéristiques sont à considérer :

1- l'énergie thermique  $k_B T$  par porteurs. On lui associe une longueur, dite longueur d'onde thermique de de Broglie, en posant par exemple :  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = k_B T$ . La longueur d'onde de de Broglie est alors donnée par :

$$\lambda_{th} = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{\sqrt{2mk_B T}}. \quad (3.10)$$

A 300 K, on a  $\lambda_{th} \simeq 10$  nm. Les effets thermiques sont donc essentiels à température ambiante. Le contrôle de la température est un paramètre important dans le confinement des charges.

2- l'énergie coulombienne et le blocage de Coulomb. Ils jouent un rôle grandissant avec la réduction des dimensions des structures. Deux électrons séparés de  $d = 10$  nm impliquent en effet une énergie électrostatique de  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \simeq 0,1$  eV. Pour des distances inférieures à 50 nm environ, l'interaction coulombienne entre deux électrons domine l'énergie thermique. Par ailleurs, une nanostructure sphérique de diamètre  $D$  possède une capacité  $C = 2\pi\epsilon_0 D \simeq 10^{-18}$  F pour  $D \simeq 10$  nm. Ceci implique une tension caractéristique  $e/C \simeq 0,1$  V qui intervient dans le peuplement d'une nanostructure. Cette tension est à l'origine du blocage de Coulomb, sur lequel nous revenons par la suite.

3- le mouvement de point zéro quantique. Il est fixé par le confinement et le nombre d'électrons confinés. L'énergie cinétique d'un électron confiné dans un volume  $d^3$  est  $\frac{\hbar^2}{2md^2}$ . L'énergie cinétique de  $N$  électrons confinés dans un volume  $d^3$  devient, en tenant compte du principe de Pauli :  $\frac{\hbar^2}{2md^2} N^{2/3}$  par électron. Pour une nanostructure de dimension caractéristique  $d \simeq 10$  nm, l'énergie cinétique d'un seul électron confiné est de 1 meV. Cette énergie par électron est multipliée par 20 lorsque 100 électrons sont mis dans une même nanostructure, alors que l'énergie électrostatique s'écrit :  $\frac{e^2}{2C} N$  par électron, et s'établit à 1 eV par électron environ.

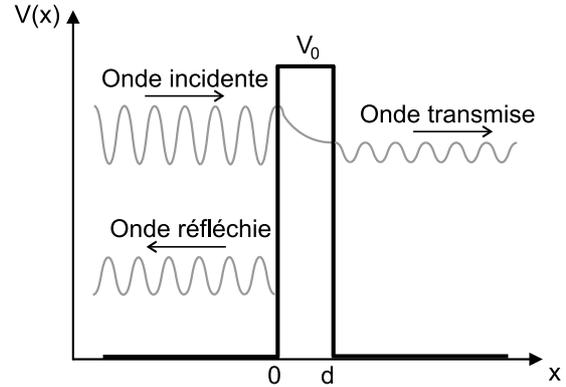
Dans ce cadre, c'est-à-dire à température ambiante, pour une dimension caractéristique de 10 nm et un nombre d'électrons variant de 1 à 10, l'interaction coulombienne domine complètement le problème. Dans le cas du confinement de plusieurs électrons, cette énergie domine la distribution spatiale des électrons. On pense ainsi au modèle du cristal de Wigner.

## Effet tunnel

L'effet tunnel, caractérise le passage d'un électron à travers une barrière de potentiel plus élevée que son énergie, et ne s'explique que grâce à la mécanique quantique. Cet effet est indispensable à notre discussion par la suite, car c'est lui qui contrôle le passage d'électron entre nanocristaux voisins dans les systèmes à blocage de Coulomb. Nous verrons dans le chapitre 4, qu'il existe d'autres moyens de faire passer un électron à travers une barrière de potentiel, notamment par émission de champs (effet Fowler-Nordheim). Nous exposons ici l'effet tunnel à travers une barrière de potentiel  $V_0$  tel qu'il est détaillé dans tout manuel de mécanique quantique tel que celui de Cohen-Tannoudji [84].

Considérons un système mono-dimensionnel comportant un électron d'énergie  $E$  situé à  $x = -\infty$  et se déplaçant dans le sens des  $x$  croissants, dans un potentiel nul sauf entre  $x = 0$  et  $x = d$  où ce potentiel vaut  $V_0$  (voir figure 3.3) Dans le cas où  $E$  est supérieur à  $V_0$ , l'électron se propage classiquement vers

**FIG. 3.3:** Effet tunnel à travers une barrière de potentiel. Le potentiel est nul pour  $x < 0$  et  $x > d$ , et vaut  $V_0$  entre 0 et  $d$ . Un électron provenant de  $x = -\infty$  avec une énergie  $E < V_0$  est représenté par une onde incidente. L'effet tunnel spécifique qu'il existe une probabilité non nulle de transmettre une onde à travers la barrière de potentiel. Il subsiste toujours une onde réfléchie qui repart dans le sens inverse.



les  $x$  positifs, avec une perte d'énergie. Inversement, si  $E$  est inférieur à  $V_0$ , alors selon la mécanique classique, l'électron ne peut traverser la barrière. Selon la mécanique quantique en revanche, la fonction d'onde  $\varphi$  doit vérifier l'équation de Schrödinger :

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar} [E - V(x)] \varphi(x) = 0, \quad (3.11)$$

où  $m$  est la masse de l'électron. Ainsi si  $E > V_0$ , dans la barrière de potentiel, l'équation différentielle a une solution de la forme  $Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ , où  $k = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$ . C'est l'expression d'une onde sinusoïdale se propageant dans les deux directions. Si  $E < V_0$ , la solution dans la barrière de potentiel est de la forme  $Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$ , où  $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ . C'est l'expression d'une onde évanescence s'amortissant exponentiellement avec l'épaisseur de la barrière. Si la barrière n'est pas trop épaisse, l'onde la traverse et se propage dans la région des  $x > d$ . Une autre partie de l'onde est réfléchie et repart dans le sens inverse. On définit un coefficient de transmission  $T(E)$  appelé aussi transparence. Il vérifie avec le coefficient de réflexion  $R(E)$  la relation :  $T(E) + R(E) = 1$ . Dans le cas où  $\kappa d \gg 1$ , le

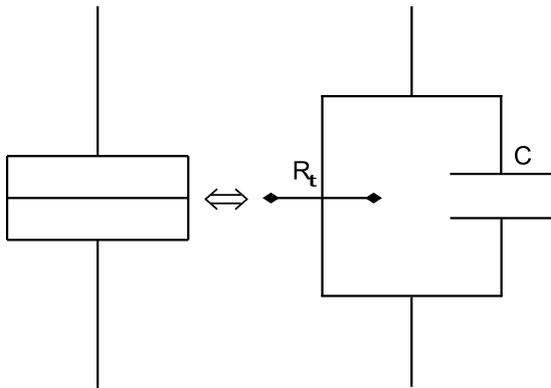
coefficient de transmission s'exprime par :

$$T(E) \simeq \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \cdot e^{-2\kappa d}. \quad (3.12)$$

Il existe donc une probabilité non nulle de franchir la barrière de potentiel, par un passage par effet tunnel. En pratique, vue la dépendance exponentielle avec l'épaisseur, seule une barrière de SiO<sub>2</sub> inférieure à 3 nanomètres fournit des probabilités de passage raisonnable. Pour fixer l'ordre de grandeur, une barrière de 3 eV et de 2 nm d'épaisseur laissera une probabilité de 10<sup>-7</sup> à un électron de 1,5 eV d'énergie, tandis que ce coefficient de transmission sera augmenté à 10<sup>-4</sup> pour une énergie de 2,5 eV. Si maintenant la barrière est diminuée à une épaisseur de 1 nm, le coefficient sera respectivement de 8 · 10<sup>-4</sup> et 2 · 10<sup>-2</sup>.

### Jonctions tunnel

Afin de modéliser le passage d'électrons à travers une barrière de diélectrique, l'effet tunnel est le plus souvent représenté par un circuit électrique comportant une capacité  $C$  et une résistance  $R_t$  en parallèle, ainsi que schématisé sur la figure 3.4. La résistance est appelée résistance tunnel, elle modélise

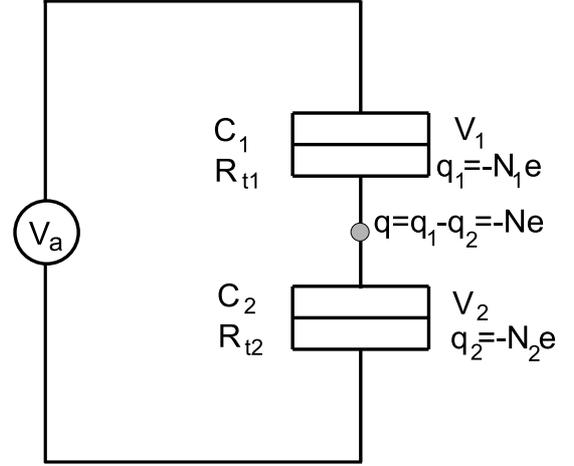


**FIG. 3.4:** Représentation d'une jonction tunnel. Une capacité et une résistance tunnel sont montées en parallèle.

le fait que certains électrons peuvent passer par effet tunnel, avec une caractéristique  $I(V)$  linéaire. Elle a seulement la dimension d'une résistance. Elle est inversement proportionnelle à la transparence de la barrière. Sa valeur, comparée au quantum de résistance  $R_Q = h/e^2 \simeq 25,8 \text{ k}\Omega$  traduit la localisation des fonctions d'onde électroniques de chaque côté de la barrière. Si  $R_t \gg R_Q$ , alors les fonctions d'onde sont bien localisées de part et d'autre de la jonction et le passage d'un électron est un processus stochastique gouverné par un taux de passage dépendant de  $R_t$ .

Pour modéliser ensuite le piégeage de charges dans une nanostructure, ainsi que leur entrée ou leur fuite, deux jonctions tunnel sont mises en série, comme sur la figure 3.5. La tension  $V_a$  est essentielle, car elle résume l'environnement dans lequel se trouve la nanostructure. Si la nanostructure se trouve par exemple en bordure d'une nappe de nanostructures chargées, elle sera alors soumise d'un côté à un fort potentiel et de l'autre à un potentiel nul. Selon les caractéristiques de la jonction tunnel, cela aura ou non

**FIG. 3.5:** Modélisation d'une nanostructure par deux jonctions tunnel. Une charge  $q = q_1 - q_2 = -Ne$  est confinée dans la nanostructure. La tension  $V_a$  décrit le champ électrostatique créé par la présence d'autres charges.



pour conséquence l'étalement progressif des charges à toutes les nanostructures jusque-là non chargées. Les capacités  $C_1$  et  $C_2$  et les résistances tunnel  $R_{t1}$  et  $R_{t2}$  des deux jonctions jouent évidemment un rôle prépondérant dans le passage d'un électron dans une nanostructure. Elles contrôlent la fréquence, ou encore taux de passage, avec laquelle les électrons passent dans la nanostructure. Le taux de passage  $\Gamma$  trouve une expression grâce à la théorie dite "orthodoxe" [85, 86]. Cette théorie, qui vise à expliquer le fonctionnement des transistors à un électron (les SET, pour "Single Electron Transistors"), stipule 3 axiomes :

1. Le spectre énergétique de la nanostructure est un continuum, c'est-à-dire que  $\Delta E \rightarrow 0$ .
2. Le temps que passe un électron dans la barrière est négligeable (en pratique il est de quelques  $10^{-14}$  à  $10^{-15}$ s).
3. Le co-tunneling, i.e. le passage simultané de deux électrons à travers la barrière tunnel, est négligé.

Cela est valable si  $R_t \gg R_Q$ .

Le taux de passage s'exprime alors par :

$$\Gamma = \frac{1}{e^2 R_t} \frac{-\Delta F}{1 - \exp\left[\frac{\Delta F}{k_B T}\right]}, \quad (3.13)$$

où  $\Delta F$  est la variation d'énergie totale associée à la transition tunnel de l'électron [87]. Afin de la déterminer, nous allons exprimer dans un premier temps l'énergie associée à la présence de  $N$  électrons confinés, puis nous en déduisons  $\Delta F$  en faisant passer le système de  $N$  à  $N + 1$  électrons [88].

L'énergie électrostatique du système des doubles jonctions tunnel lorsque celui-ci n'est pas relié à sa source de tension est :

$$E_S = \frac{q_1^2}{2C_1} + \frac{q_2^2}{2C_2}. \quad (3.14)$$

À cette énergie il faut rajouter celle liée à la présence de la source de tension  $V_a$  qui permet de faire circuler les électrons. Deux cas de figure sont à prendre en compte : lorsqu'un électron sort de la na-

nostructure et lorsqu'il rentre dedans. Lorsqu'un électron quitte la nanostructure par la jonction 2 pour rejoindre la source de tension, il crée une variation de charge  $dN = -1$ . La variation de tension de  $V_1$  qui lui est associée est  $dV_1 = dN e / (C_1 + C_2)$ . Pour maintenir  $V_1$  constant, la source de tension fournit une charge  $dq_1 = C_1 dV_1 = C_1 dN e / (C_1 + C_2)$ . L'énergie associée avec le passage d'une charge  $dN$  à travers la jonction 2 est donc :  $dW(dN) = dq_1 V_a$ . En sommant cette expression, l'énergie associée pour le passage de  $N_2$  charges est :  $dW(N_2) = \frac{-C_1 N_2 e}{C_1 + C_2} V_a$ . Par analogie, l'énergie associée au passage de  $N_1$  électrons entrant dans la nanostructure à travers la jonction 1 est :  $dW(N_1) = \frac{-C_2 N_1 e}{C_1 + C_2} V_a$ . L'énergie totale est donc :

$$E_{N_1, N_2} = \frac{q_1^2}{2C_1} + \frac{q_2^2}{2C_2} + \frac{C_1 N_2 + C_2 N_1}{C_1 + C_2} e V_a = \frac{1}{2(C_1 + C_2)} (C_1 C_2 V_a^2 + q^2) + \frac{C_1 N_2 + C_2 N_1}{C_1 + C_2} e V_a. \quad (3.15)$$

$\Delta F$  se déduit en exprimant la variation d'énergie lorsqu'un électron entre dans la nanostructure, c'est-à-dire lorsqu'on passe de  $N_1$  à  $N_1 + 1$  ;

$$\begin{aligned} \Delta F &= E_{N_1, N_2} - E_{N_1+1, N_2} \\ &= \frac{e}{C_1 + C_2} \left[ C_2 V_a - \left( N + \frac{1}{2} \right) e \right]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Nous reviendrons dans la partie 4.4.4 sur une application de cette théorie dans le cadre de nos expériences. Nous pouvons néanmoins déjà faire quelques remarques sur les expressions établies ci-dessus : en pratique, on simplifie le problème en posant  $C_1 = C_2 = C$  et  $R_{t1} = R_{t2} = R_t$ . De plus, les nanostructures étudiées ayant des diamètres inférieurs à 10 nm, la capacité  $C$  est de l'ordre de l'attofarrad ( $10^{-18}$  F). Les potentiels mis en jeu sont de l'ordre de 0,1 à 1 V, si bien que l'énergie de passage d'un électron dans une nanostructure non chargée ( $N = 0$ ), est toujours inférieure à -500 meV. A température ambiante, l'énergie thermique s'élève à 26 meV, si bien que l'exponentielle dans l'équation (3.13) est négligeable devant 1 et le taux de passage se réduit à :

$$\Gamma \simeq \frac{-\Delta F}{e^2 R_t}. \quad (3.17)$$

Or la résistance tunnel  $R_t$  peut facilement varier sur plusieurs ordres de grandeur, ce qui peut mener à la situation des SET ( $\Gamma = 1$  GHz) comme à une situation de mesures accessibles par AFM ( $\Gamma = 0, 1-1$  Hz).

### Blocage de Coulomb dans les nanostructures 0-dimensionnelles

L'interaction électrostatique fortement répulsive entre deux électrons est elle un phénomène entièrement classique qui empêche de rajouter un électron dans une nanostructure zéro-dimensionnelle (boîte) lorsqu'un premier électron s'y trouve déjà : elle mène au blocage de Coulomb. Afin d'exposer simplement le phénomène, nous expliquons brièvement le blocage de Coulomb dans le cas d'un système métallique. Pour une extension aux semiconducteurs, nous renvoyons aux références [87] et [89].

Un métal est un système qui comporte un grand nombre  $N$  d'électrons dans sa bande de conduction, et dont les niveaux d'énergie forment par conséquent pratiquement un continuum. En effet, l'écart moyen  $\Delta E$  entre niveaux d'énergie suit la relation :

$$\Delta E \approx \frac{E_F}{N} \rightarrow 0 \quad \text{lorsque } N \rightarrow \infty, \quad (3.18)$$

où  $E_F$  est le niveau de Fermi du système. Notons  $U_{ij}$  l'énergie d'interaction entre deux électrons  $i$  et  $j$ . Comme  $N$  est grand, les énergies d'interaction sont décrites par les lois de l'électrostatique. Nous reprenons la notion de capacité et exprimons  $U_{ij}$  par :

$$U_{ij} = \frac{e^2}{C}, \quad (3.19)$$

où  $e$  est la charge élémentaire et  $C$  est la capacité du système avec l'extérieur. Sous l'influence d'un potentiel extérieur  $\Phi_{ext}$ , l'énergie du système dans son état fondamental  $E_0(N, \Phi_{ext})$  est :

$$E_0(N, \Phi_{ext}) = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N U_{ij} - Ne\Phi_{ext} = \frac{N(N-1)}{2} \frac{e^2}{C} - Ne\Phi_{ext}. \quad (3.20)$$

Comme  $N$  est grand, l'équation (3.20) s'approxime par :

$$E_0(N, \Phi_{ext}) = \frac{(Ne)^2}{2C} - Ne\Phi_{ext}, \quad (3.21)$$

ce qui correspond à l'énergie électrostatique d'une capacité portant  $N$  électrons et soumise à un potentiel extérieur  $\Phi_{ext}$ . Pour faire entrer un  $N^e$  électron dans la nanostructure, il faut qu'il y ait dégénérescence des états, c'est-à-dire que :

$$E_0(N, \Phi_{ext}) = E_0(N-1, \Phi_{ext}), \quad (3.22)$$

ce qui résulte en un potentiel extérieur égal à :

$$\Phi_{ext} = \left(N - \frac{1}{2}\right) \frac{e}{C} \quad \text{avec } N > 1. \quad (3.23)$$

En d'autres termes, lorsque le potentiel extérieur augmente de  $e/C$ , un électron supplémentaire est introduit dans la nanostructure. Ainsi  $e^2/C$  est appelée "énergie de charge".

Le raisonnement ci-dessus est valable si le système est effectivement dans son état fondamental ; s'il est excité par un quelconque moyen, alors des corrections sont à apporter. En pratique, l'excitation thermique est à même de modifier la configuration énergétique du système. Il faut donc imposer la condition :

$$\frac{e^2}{C} \gg k_B T \quad (3.24)$$

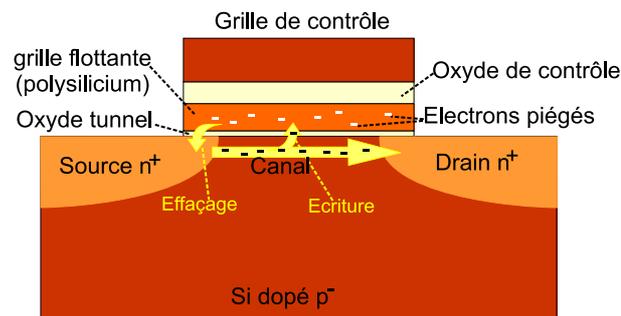
pour que le blocage de Coulomb soit effectif. A température ambiante,  $k_B T$  vaut 26 meV, ce qui implique une capacité de quelques aF ( $10^{-18}$  F). Pour une nanostructure sphérique métallique enrobée dans du  $\text{SiO}_2$ , la capacité s'exprime par  $C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{SiO}_2}R$ , où  $R$  est le rayon de la sphère. Sachant que  $\epsilon_{\text{SiO}_2} \approx 4$ , une capacité de 1 aF correspond environ à une sphère de 4,5 nm de diamètre.

## 3.2 Interêt : application à la microélectronique

Outre leurs propriétés optiques intéressantes, les nanostructures semiconductrices trouvent une application dans le domaine des mémoires où leurs propriétés de rétention de la charge des nanostructures présente un fort potentiel.

### 3.2.1 Les mémoires non-volatiles

Deux types de mémoires sont à distinguer en microélectronique, en plus des mémoires associées directement aux microprocesseurs : les mémoires non-volatiles qui gardent leur information binaire même une fois l'alimentation en énergie coupée, et les mémoires dynamiques qui doivent constamment être ré-écrites afin de conserver leur information et qui perdent toute leur fonction dès que l'alimentation en énergie est arrêtée. En revanche ces dernières sont beaucoup plus "faciles d'accès", en d'autres termes l'écriture et la lecture de l'information sont plus rapides, de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. C'est pour cela qu'elles constituent la mémoire vive des ordinateurs actuels, avec par exemple les DRAM ("Dynamic Random Access Memory"). Si elles sont plus lentes pour le cycle d'écriture et de lecture, les mémoires non-volatiles répondent en revanche à un critère de stabilité très strict : le temps de rétention de l'information doit être assuré sur 10 ans. Elles constituent donc les mémoires de démarrage des ordinateurs, et plus largement les mémoires de tous les instruments électroniques devant conserver une information une fois le système éteint (par exemple les téléphones portables). Les mémoires non-volatiles actuelles sont appelées *mémoires flash*, ce sont des transistors de type CMOS auxquels est rajouté une grille flottante en polysilicium, séparée du canal par une fine couche d'oxyde (usuellement du  $\text{SiO}_2$ , voir figure 3.6). Pour obtenir un effet mémoire, des électrons sont injectés "à chaud" (i.e. par émission de



**FIG. 3.6:** Mémoire flash. La grille flottante est constituée de silicium polycristallin et est isolée du canal par du  $\text{SiO}_2$ . Pour l'écriture d'un bit, des électrons sont injectés par le canal et piégés dans la grille flottante. Ils décalent alors la caractéristique courant-tension du transistor. Pour effacer le bit, les électrons sont forcés à nouveau à travers l'oxyde et le transistor se retrouve dans son état de bit 0.

champ) par application d'une tension sur la grille de contrôle dans le silicium polycristallin, où ils se retrouvent piégés. Ils modifient alors la caractéristique courant-tension du transistor par décalage de la tension-seuil, ce qui est ensuite interprété comme un bit 1 lors de la lecture. Afin d'effacer la mémoire, les électrons sont forcés de traverser à nouveau la couche d'oxyde et le transistor se retrouve dans son état de bit 0.

Cependant, l'industrie de la microélectronique prévoit à court terme (2006-7) une diminution de la longueur de grille à 70, voire 65 nm, selon les indications de l'"International Technology Roadmap for Semiconductors" [90]. Cette diminution des dimensions va inévitablement conduire à amplifier les problèmes liés à la fuite des électrons. En effet, d'une mémoire contenant plusieurs milliers, voire dizaines de milliers d'électrons piégés, la réduction des dimensions à l'échelle nanométrique va produire des mémoires dites à peu d'électrons : elles n'en contiendront que quelques centaines. Toute fuite dans la grille flottante aura alors pour conséquence probable la perte de l'information stockée. Pour remédier à cela, de nouveaux types de mémoires sont à l'étude pour remplacer les mémoires flash à moyen terme. Ces mémoires devront bien sûr remplir le cahier des charges de stabilité dans le temps, voire présenter des performances meilleures que les mémoires actuelles.

Il existe de nombreux prototypes de mémoires de remplacement, dont certains sont déjà envisagés en production. Outre les mémoires à nanocristaux qui font l'objet de notre attention, trois autres types de mémoires non-volatiles se dégagent : les FRAM ("Ferroelectric Random Access Memory"), les MRAM ("Magnetoresistive RAM") et les OUM ("Ovonic Unified Memory") [91]. Les FRAM exploitent les propriétés ferroélectriques d'un matériau piézo, le PZT : le bit 1 ou 0 dépend de l'orientation du domaine ferroélectrique dans la cellule mémoire. Une jonction tunnel magnétique est à la base des MRAM : l'orientation des deux domaines magnétiques l'un par rapport à l'autre (parallèle ou anti-parallèle) influence sur la résistance tunnel de la jonction et donc sur le courant qui la traverse. Enfin, les OUM emploient pour matériau actif un alliage de chalcogénide qui présente la particularité d'avoir deux phases stables, l'une polycristalline et l'autre amorphe, et dont les résistances sont respectivement faible et élevée. Un chauffage local soit au-dessus soit juste au-dessous de la température de fusion permet de choisir la phase amorphe ou cristalline et ainsi de programmer la cellule.

Toutes ces mémoires sont prometteuses car elles demandent des tensions d'écriture et de lecture inférieures aux mémoires flash (de 1 à 3,3 V pour l'écriture contre 12 V pour les flash). Elles sont également plus rapides à l'écriture et à la lecture (environ 50 ns contre 1  $\mu$ s à l'écriture pour les flash), et possèdent des propriétés d'endurance excellentes ( $10^{12}$  à  $10^{16}$  cycles contre  $10^6$  pour les flash). En revanche, les capacités de stockage sont encore faibles (respectivement 64 Mb, 1 Mb et 4 Mb), par rapport aux 256 Mb des flash. C'est sur ce point que travaillent actuellement les constructeurs. D'autre part, des

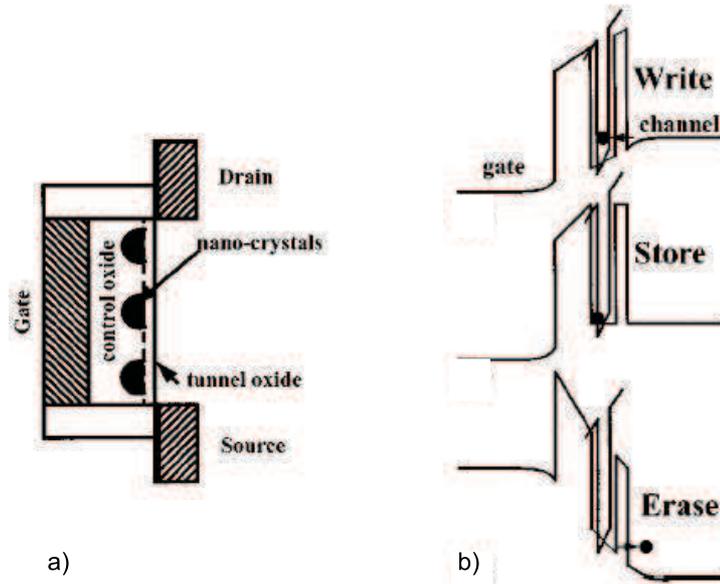
considérations telles que les étapes de masquage supplémentaires et la taille des cellules sont également à prendre en compte. En effet, le rajout de matériaux nouveaux dans la filière du silicium constitue un investissement colossal pour l'industrie de la microélectronique.

### 3.2.2 Les mémoires non-volatiles à nanocristaux

Nous revenons ici aux mémoires non-volatiles plus "classiques" en polysilicium ou avec des nanocristaux de silicium, avec cependant peu d'électrons mis en jeu. Par peu d'électrons est sous-entendu non pas que quelques électrons seulement participent au stockage de l'information (ultimement on parle de SET, "Single Electron Transistor" pour lequel un seul électron est stocké dans la grille flottante) mais que des phénomènes stochastiques liés au blocage de Coulomb ou à l'effet tunnel gouvernent les passages des électrons dans les nanostructures.

Un des avantages notables que présentent les mémoires non-volatiles à nanocristaux est que la compatibilité avec la technologie silicium. Elles ne contraignent en effet pas à l'introduction de nouveaux matériaux tels que ferroélectriques, magnétiques ou alliages à transition de phase, qui sont des processus très coûteux. En effet, les nanocristaux peuvent être en silicium et noyés dans du dioxyde de silicium. Le constructeur Hitachi a mis le premier au point en 1993 une mémoire non-volatile fonctionnant à température ambiante avec une grille en polysilicium et dont le principe est l'ancêtre des mémoires à nanocristaux [92]. Le grain, d'une dizaine de nanomètres, qui possède le puits de potentiel le plus favorable accueille un électron puis est verrouillé par blocage de Coulomb. Ce seul électron suffit à décaler la caractéristique courant-tension. Diverses réalisations sont venues améliorer le dispositif initial, permettant de créer une mémoire de 164 Mb en 1998. L'écriture est réalisée à des tensions plus faibles, ce qui engendre une endurance meilleure par rapport aux mémoires flash classiques, atteignant les  $10^7$  cycles au moins. Cependant ces mémoires ont également une fragilité liée à la reproductibilité de la grille en polysilicium, ainsi qu'à l'influence des impuretés et des charges présentes aux interfaces. En effet, plus la grille est mince et courte, plus les chances sont grandes que l'électron puisse fuir vers la source ou le drain. La qualité des grains de silicium (leur homogénéité et leur densité) est essentielle au bon fonctionnement de la mémoire. De plus, les courants de sortie sont très faibles : de l'ordre du nanoampère.

Pour palier aux difficultés que rencontrent les mémoires en polysilicium, l'attention a été portée sur les nanocristaux, qui, parce qu'ils sont isolés les uns des autres, présentent un risque plus limité de voir la charge fuir. De plus, au lieu de ne charger qu'un seul grain, plusieurs nanocristaux peuvent stocker un ou des électrons. Ainsi, même si quelques boîtes laissent fuir leur charge, l'information ne sera pas perdue. S'apparentant aux mémoires flash (voir figure 3.7a), ces mémoires à grille flottante en nanocristaux ont été dénommées *NanoFlash*. La première mémoire à grille flottante à nanocristaux de silicium revient à S. Tiwari *et al.* de chez IBM qui en 1995 démontrent un décalage de 0,2 à 0,4 V de la



**FIG. 3.7:** a) : Mémoire à grille flottante à nanocristaux. Dans le cas de S. Tiwari, la grille flottante est constituée de nanocristaux de silicium ayant un diamètre de 5 nm et une densité avoisinant les  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . L'oxyde tunnel mesure entre 1,1 et 1,8 nm, tandis que les nanocristaux sont séparés de la grille de contrôle par un oxyde de 4,5 nm ou plus. La grille flottante mesure 400 nm de long et  $20 \mu\text{m}$  de large, ce qui correspond environ à 800 nanocristaux. b) : Principe d'écriture, de stockage et d'effaçage dans un nanocristal. D'après [93].

tension seuil [93]. Les nanocristaux sont petits (5 nm de diamètre), ils présentent donc un fort blocage de Coulomb même à température ambiante. Les auteurs présument qu'en moyenne un seul électron occupe un nanocristal lorsque la mémoire est écrite avec le bit 1 (cf. fig. 3.7b). Du fait des contraintes rencontrées pour la fabrication des nanocristaux (par décomposition spontanée pendant une déposition en phase vapeur, CVD), les premières réalisations sont assez grandes, avec des grilles mesurant 400 nm de largeur contre  $20 \mu\text{m}$  de longueur. Les temps mesurés d'écriture sont exponentiellement dépendants de l'épaisseur de l'oxyde, et sont de 100 ns pour un oxyde de 1,6 nm. Afin d'obtenir des temps d'écriture de l'ordre de 20 ns, et une faible tension d'écriture, les auteurs préconisent de réduire la taille de la grille à des dimensions de 180 par 250 nm (longueur par largeur). La densité élevée de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  nanocristaux fournit alors encore quelques 800 nanocristaux, ce qui possède le double avantage d'exiger une faible tension pour le chargement (inférieure à 2,5 V), et d'avoir une probabilité pratiquement nulle pour que tous les nanocristaux se déchargent et que la mémoire perde son information. Le temps de rétention dépasse la semaine, ce qui est de très bon augure pour une mémoire non-volatile, mais qui entraîne aussi un long temps d'effaçage : des millisecondes pour des tensions de 3 V et plus. Les performances en endurance sont également remarquables : aucune altération n'a été enregistrée jusqu'à  $10^9$  cycles

d'écriture et d'effaçage.

Jusqu'à présent, les efforts pour réduire encore les dimensions de telle manière à n'avoir plus qu'un seul nanocrystal entre la source et le drain ont mené à la réalisation de mémoires dites *NanoFlash ultime* comprenant de 1 à 3 électrons une fois chargées, mais ne retenant l'information que 5 secondes environ [94]. B.H. Choi *et al.* démontrent en 1998 la faisabilité d'un SET comprenant au plus 3 nanocristaux en silicium entre la source et le drain, et mesurent les oscillations dûes au blocage de Coulomb [95]. Cependant ils n'exposent pas de mesures de rétention de la charge. De plus la technique de fabrication exposée (dépôt d'électrodes métalliques sur un tapis de nanocristaux) ne laisse pas envisager une application industrielle. I. Kim *et al.* tentent en 2001 d'améliorer le dispositif de S. Tiwari en rajoutant une couche de nitrure de 2 nm sous les nanocristaux de silicium [96]. Ils démontrent ainsi le blocage de Coulomb à température ambiante, avec un décalage de 0,5 V de la caractéristique courant-tension après application d'un pulse de 5 V sur la grille de contrôle. Ce décalage correspond à un électron par nanocrystal. Enfin en 2002, S. Banerjee *et al.* mettent au point une mémoire à nanocristaux de silicium dont la grille est de dimension réduite : 50 nm de long pour 25 nm de large [97]. Les expériences sont menées à 77 K. Des quelques nanocristaux présents dans la grille, seul un piège un électron et détermine l'état de la mémoire. Le décalage de la caractéristique courant-tension s'élève à 92 mV, correspondant au piégeage d'un seul électron. Les mesures effectuées tendent à montrer que la mémoire est stable, du moins aux échelles de temps explorées (250 s).

Toutes ces expériences explorent les possibilités offertes par les paramètres tels que l'épaisseur de l'oxyde, la taille de la grille flottante, la densité et la taille des nanocristaux de silicium, etc. Elles tendent à déterminer les propriétés fondamentales de chargement puis de rétention des nanocristaux. Les recherches se sont donc en partie orientées vers l'élaboration de couches de nanocristaux non nécessairement intégrées dans une grille flottante, mais de caractéristiques bien définies. Une attention particulière a par exemple été portée à l'interface nanocrystal/oxyde, et plusieurs auteurs ont montré l'importance de la passivation de cet interface qui comporte de nombreux défauts [98, 99], en particulier pour améliorer la rétention des charges [100, 101]. Des mesures de spectrométrie capacitive (caractéristiques  $C(V)$ ) ont montré que le blocage de Coulomb et le confinement quantique dans des nanostructures semiconductrices étaient observables même à température ambiante [102, 103].

### 3.2.3 L'intérêt de l'AFM

L'AFM s'avère être un instrument adapté et puissant pour des études du comportement au chargement de nanocristaux, car il peut injecter localement des charges, avec un champ électrique et un temps d'injection bien définis, puis peut détecter l'évolution de la charge avec une résolution latérale déca-

nanométrique et une résolution en charge de quelques dizaines d'électrons. Il peut également sonder le comportement individuel d'un seul plot isolé ou alors le comportement collectif d'une nappe de nanocristaux. Ainsi, plusieurs groupes ont déjà eu recours à l'AFM pour caractériser des ensembles de nanocristaux. Certains ont déjà été cités : N. Shimizu *et al.* [104], D. Schaadt *et al.* [105], E. Boer *et al.* [106], S. Banerjee *et al.* [54], etc. B. Garrido *et al.* ont employé la technique d'EFM pour souligner l'importance de la passivation des nanocristaux de Si dans la rétention des charges [107]. Ils trouvent des temps de rétention très augmentés après passivation de l'interface, une observation confirmée par R. Krishnan *et al.* [108], ainsi que par P. Normand *et al.* [109]. Nous verrons par la suite que l'EFM permet également de suivre l'étalement de la charge dans une nappe dense de nanocristaux : c'est au centre de la partie 4.4.4. L'AFM est aussi adapté à la caractérisation électrique de plots semiconducteurs isolés : T. Melin *et al.* ont largement couvert le sujet de la détermination quantitative de la charge d'un seul nanocristal de silicium [110, 50], et ont pu ainsi suivre la décroissance de la charge au cours du temps, tandis que T.D. Krauss *et al.* ont étudié la décroissance de la charge de nanocristaux de CdSe [41].

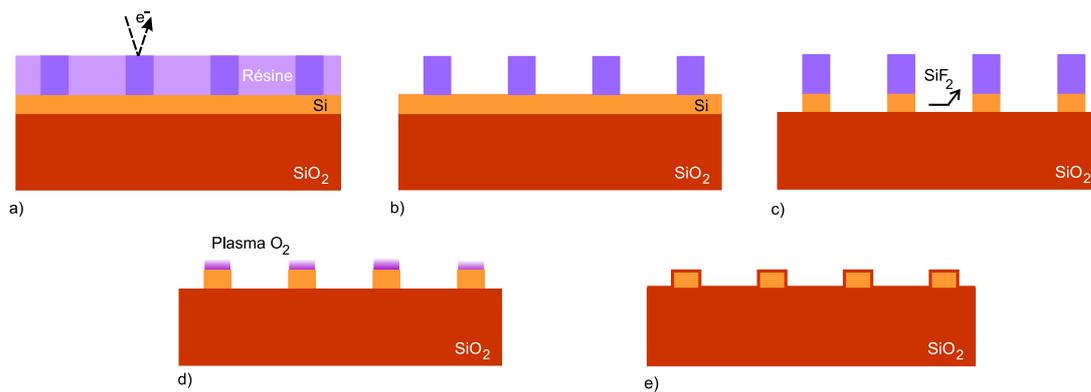
Par la suite, une description de la fabrication et éventuellement de la caractérisation autre que par EFM de trois types d'échantillon est détaillée. Le but est de fabriquer des nanocristaux ou des nanoplots (non nécessairement cristallins) de silicium ou de germanium isolés les uns des autres par un diélectrique, en l'occurrence du dioxyde de silicium. Les îlots semiconducteurs sont soit posés à la surface du SiO<sub>2</sub>, soit enrobés dans une matrice de SiO<sub>2</sub>. Ces échantillons seront ensuite étudiés par EFM dans le chapitre suivant.

## 3.3 Plots de silicium fabriqués par lithographie par faisceau d'électrons

Le premier type d'échantillon consiste en des plots semiconducteurs de forme géométrique bien définie, isolés les uns des autres par une grande distance (au minimum une centaine de nanomètres, ce qui interdit tout effet tunnel), et posés sur le diélectrique plutôt qu'enrobés, afin d'être aisément repérables. Ces critères sont remplis par la lithographie à faisceau d'électrons : cette technique est en effet capable de définir des motifs dont la taille minimale est de 20 nm, et ainsi d'obtenir des plots sur une couche de silicium préalablement recouverte d'une couche de résine. La procédure de fabrication de ces plots est ici brièvement exposée.

### 3.3.1 Elaboration

Les différentes étapes de la lithographie par faisceau d'électrons sont résumées sur la figure 3.8. Les échantillons ont été fabriqués au CEA-Grenoble/LETI/D2NT, en salle blanche, avec un masqueur



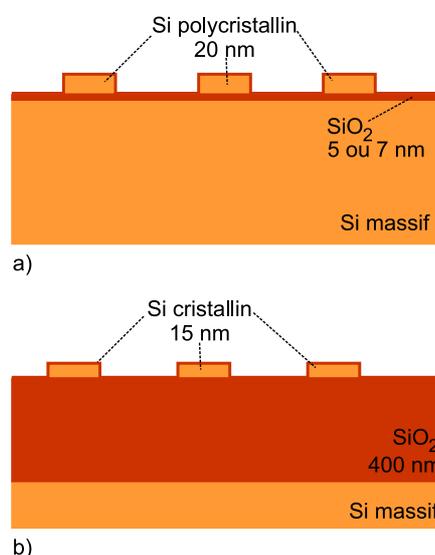
**FIG. 3.8:** Fabrication de plots en Si par lithographie par faisceau d'électrons. a) : Le faisceau d'électrons dessine les motifs souhaités sur la résine. b) : La résine étant négative, seules subsistent les parties insolées après développement. c) : Le silicium mis à nu est gravé en utilisant un gaz fluoré. d) : Le délaquage élimine la résine insolée grâce à un plasma de  $O_2$ , laissant apparaître les plots de silicium de 15 ou 20 nm. e) : Une couche d'oxyde de silicium de 2 nm est finalement déposée par une des trois techniques : oxyde four, RTO ou HTO.

électronique de type Leica VB6A. Les électrons sont accélérés par une tension de 50 kV et focalisés en un faisceau de quelques nanomètres de diamètre. Le diamètre du faisceau ne détermine pas à lui seul la résolution de la lithographie, la résine entre également en jeu. Celle employée ici est fabriquée par Sumitomo au Japon, elle est de type négative, c'est-à-dire que les parties non insolées disparaissent au développement. L'insolation par les électrons a pour effet de réticuler les chaînes carbonées de la résine. L'épaisseur de résine déposée est de 200 nm environ, nous verrons que cela aura son importance par la suite. La couche à graver est en silicium, pour ce faire la plaque est immergée dans un mélange gazeux de  $CF_4$  et de  $SF_6$ , ce qui a pour effet d'enlever le silicium sous forme gazeuse :  $SiF_2$ . Par la suite, la résine insolée est également enlevée par un plasma d'oxygène qui détruit les chaînes carbonées. Exposé à l'air, le plot de Si serait recouvert rapidement d'un oxyde natif d'un nanomètre environ. Afin d'obtenir un oxyde dont l'épaisseur et la qualité sont bien contrôlées, le plot est enrobé de 2 nm d'oxyde de silicium déposé en salle blanche. Trois techniques peuvent être employées : l'oxyde dit four ou thermique, pour lequel l'oxydation se fait sous atmosphère d' $O_2$ , de  $H_2O$  et de  $HCl$ , est de meilleure qualité car déposé lentement et à haute température ( $800^\circ C$ ), il assure une bonne stœchiométrie de l'oxyde. L'oxyde dit RTO ("Rapid Thermal Oxidation") permet de déposer des oxydes fins en utilisant un équipement de recuit rapide sous faible concentration d'oxygène. Enfin, l'oxyde dit HTO (High Temperature Oxidation") est un oxyde déposé par la technique de LP-CVD ("Low Pressure Chemical Vapor Deposition"), c'est-à-dire par décomposition de  $SiH_4 + N_2O$  à haute température ( $770^\circ C$ ) et à basse pression. La stœchiométrie de l'oxyde obtenue par cette technique n'est pas très bonne : l'oxyde est en fait du  $SiO_{1,8}$ .

Les substrats utilisés pour la lithographie sont de deux types : d'une part du  $SiO_2$  de 5 à 7 nm a été

déposé thermiquement sur du Si massif, puis une couche de 20 nm de Si a été déposée par LP-CVD. Le dépôt en phase vapeur conduit à la formation de silicium amorphe qui, après recuit, forme des grains polycristallins (figure 3.9a). Le silicium peut être dopé  $n$  à  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  par adjonction de  $\text{PH}_3$  pendant le dépôt, menant à un comportement métallique du plot par la suite. D'autre part, des substrats dits SOI ("Silicium On Insulator") ont également été employés (figure 3.9b). Ils présentent l'intérêt que la couche de silicium est monocristalline, donc présente moins de défauts. Le silicium peut également être dopé par implantation, dans notre cas le dopage est toujours  $n$ . Ces substrats sont commercialisés par la société Soitec, et reposent sur la technique brevetée de collage moléculaire du silicium sur son oxyde. L'épaisseur de l'oxyde sous-jacent est dans ce cas bien plus élevée : elle mesure 400 nm.

**FIG. 3.9:** Types de substrats utilisés pour la lithographie à faisceau d'électrons. Les schémas sont à l'échelle, sauf pour le substrat de Si massif. a) : Silicium polycristallin déposé par LP-CVD. Les plots ont une hauteur de 20 nm, et un diamètre variable entre 50 (représenté) et 300 nm. b) : Silicium monocristallin dit SOI. Les plots ont une hauteur approximative de 15 nm et un diamètre variable entre 50 (représenté) et 300 nm.

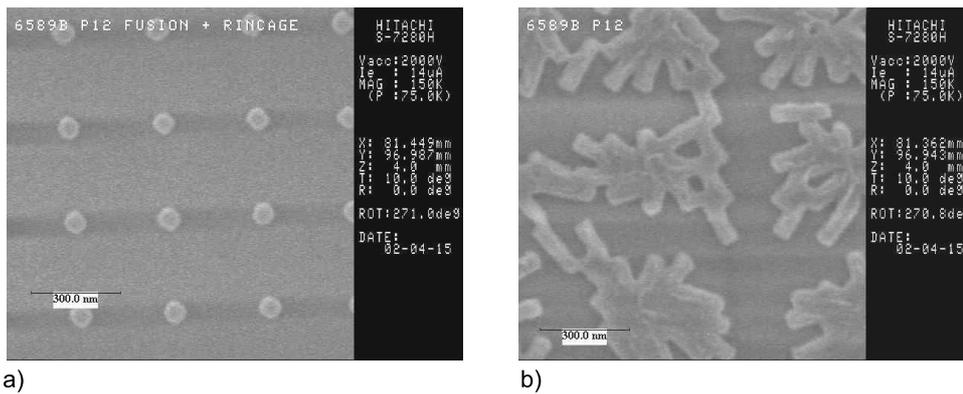


Les plots mesurent tous une vingtaine de nanomètres de haut, en revanche, différents diamètres et espacement entre plots ont été définis par lithographie. Les différentes tailles de motifs réalisés sont résumées dans le tableau 3.1.

Le cahier des charges a pu être rempli pour la plupart des motifs ainsi que le montre la figure 3.10a). Cependant, une mauvaise insolation pendant la lithographie est certainement à l'origine des motifs observés pour les plus petits plots (50 nm de diamètre) : au lieu d'être circulaires et bien espacés, ils forment des motifs en étoile de neige, avec des petits bâtonnets de 300 nm de long regroupés en amas (cf fig. 3.10b). Nous attribuons ce phénomène à une mauvaise procédure de développement de la résine : du fait de leur faible rapport diamètre sur hauteur (50 nm de diamètre contre 300 nm de haut), les plots de résine sont affaiblis à leur base, voire érodés, et s'affaissent sur un flanc. On peut supposer que chargés par l'insolation par les électrons, ils s'attirent ou se repoussent jusqu'à former de petits amas. Ensuite, la couche de silicium est gravée, puis la résine insolée est enlevée par plasma  $\text{O}_2$ , laissant apparaître des structures en silicium d'environ 350 par 700 nm de dimensions latérales, pour une hauteur inchangée

Diamètre des plots (nm)	Espace entre plots (nm)	Diamètre des plots (nm)	Espace entre plots (nm)
50	75	150	450
50	100	175	200
75	105	175	525
75	225	200	300
100	150	200	600
100	300	250	375
125	185	250	750
125	315	300	450
150	225	300	900

**TAB. 3.1:** Diamètre et espacement des plots de silicium fabriqués par lithographie par faisceau d'électrons.

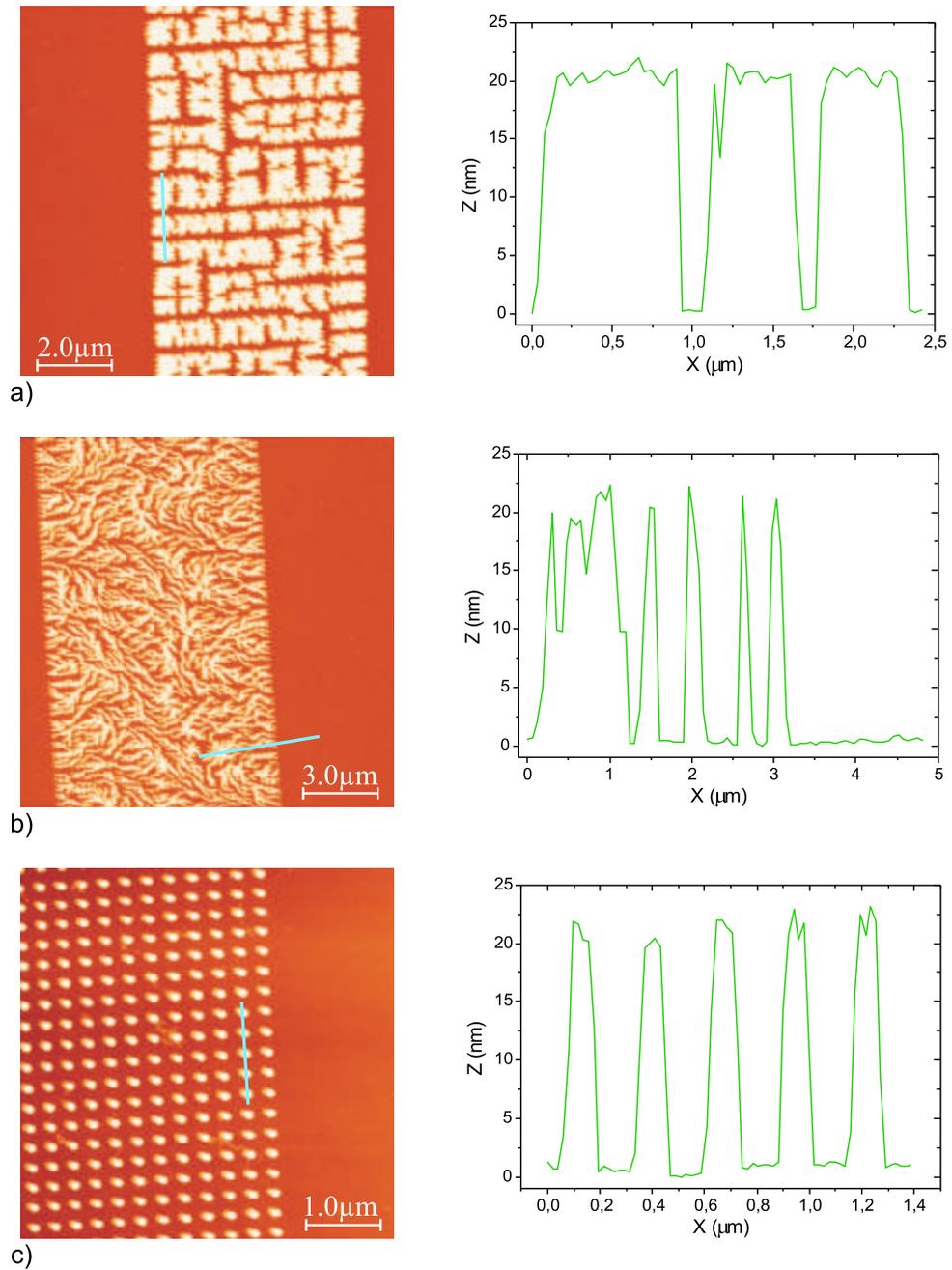


**FIG. 3.10:** Clichés de microscopie à balayage des plots fabriqués par lithographie à faisceau d'électron. a) : Image MEB des plots de 75 nm espacés de 225 nm. b) : Image MEB des plots de 50 nm espacés de 75 nm : les motifs ne sont pas reconnaissables. On attribue cette configuration en bâtonnets de 200 nm de long agglutinés par amas à la résine qui s'est couchée lors du développement.

de 15 ou 20 nm. Bien qu'initialement considérées comme non désirées, ces nanostructures ont été bien utiles par la suite pour l'étude de la propagation de la charge.

### 3.3.2 Caractérisation par AFM

Les géométries étant très bien définies, la caractérisation autre qu'EFM s'est limitée à la topographie des échantillons par AFM. De telles images, avec les dimensions caractéristiques, sont représentées sur la figure 3.11. Les deux premières lignes fabriquées (cf. fig. 3.11a) et b) présentent des structures rami-



**FIG. 3.11:** Caractérisation par AFM des plots de silicium lithographiés. A gauche : images AFM et à droite : profils de topographie. a) et b) : Nanostructures dues à la mauvaise insolation ou au mauvais développement de la résine : initialement des plots de 50 nm espacés de 75 et 100 nm respectivement. Les nanostructures ont des dimensions latérales variant entre 200 nm et 1 micron, et une hauteur de 20 nm pour les plots polycristallins. c) : Plots de 100 nm de diamètre et 150 nm d'espacement. Les mesures AFM corroborent ces valeurs.

fiées, mais mesurant toujours bien entre 15 et 20 nm de haut. Quant aux autres lignes, les plots fabriqués correspondent bien aux attentes de taille et d'espace (cf. fig. 3.11c). On n'observe que de faibles déviations aux valeurs souhaitées. Par AFM, il n'est pas possible de distinguer entre les plots polycristallins et les plots monocristallins.

## 3.4 Plots de germanium fabriqués dans un bâti d'épitaxie

### 3.4.1 Notions d'épitaxie par jets moléculaires

Ce deuxième type d'échantillon est élaboré dans un bâti d'épitaxie, c'est-à-dire dans un environnement d'ultra-vide (typiquement  $10^{-9}$  à  $10^{-11}$  mbar) et par dépôt de matière sous forme élémentaire, par opposition à une décomposition chimique au contact de la surface. Ce type de croissance permet de déposer des quantités de matière très petites, et ainsi de contrôler la croissance à l'échelle de la monocouche. De plus, dans des conditions de température et de pression judicieusement choisies, la croissance de la couche supérieure est déterminée par la cristallinité du substrat et peut croître à son tour de manière monocristalline. Le terme *épitaxie* désigne cette croissance cristalline. On distingue trois modes de croissance :

- Le mode Franck-van der Merwe, pour lequel la croissance reste strictement bi-dimensionnelle en respectant l'empilement couche par couche,
- Le mode Volmer-Weber, où au contraire les atomes qui arrivent sur la surface s'agrègent en des îlots. La croissance est alors dite tri-dimensionnelle,
- Le mode Stranski-Krastanov est le mode de croissance intermédiaire des deux premiers : la croissance débute en mode bi-dimensionnel. Au-delà d'une épaisseur critique, elle subit une transition et devient tri-dimensionnelle. La couche bi-dimensionnelle sur laquelle repose les îlots est appelée couche de mouillage.

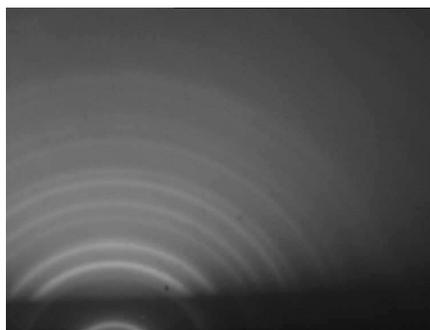
La transition bi- à tri-dimensionnelle est le résultat de la balance entre deux énergies tendant à des situations contraires : l'*énergie élastique* et l'*énergie de surface*. En général, le matériau déposé par épitaxie n'a pas le même paramètre de maille que son substrat. Le dépôt l'oblige cependant à respecter ce paramètre de maille, il est alors contraint et la couche emmagasine une énergie élastique. Cette énergie tend à laisser se relaxer la couche, c'est-à-dire à rompre la continuité cristalline afin de créer des îlots dont le paramètre de maille est bien celui du matériau déposé. A cela s'oppose l'énergie de surface qu'il faut fournir pour créer les surfaces supplémentaires des îlots. L'importance relative de ces deux énergies détermine le mode de croissance : si l'énergie élastique est faible devant l'énergie de surface, alors la croissance suit le mode Franck-van der Merwe. Si au contraire elle est forte, le mode Volmer-Weber prévaudra. Dans le cas intermédiaire du mode Stranski-Krastanov, l'énergie élastique ne devient

prépondérante qu'au-delà d'une épaisseur critique déposée.

### 3.4.2 Elaboration des échantillons

Dans notre cas, le dépôt n'est pas dit en épitaxie car les couches de germanium ou de silicium ne s'effectuent pas sur des substrats cristallins mais sur des oxydes amorphes. Il n'y a donc pas lieu de parler de reprise de croissance cristalline, ce que désigne l'épitaxie. Cependant le principe de dépôt du germanium ou du silicium reste le même (sous forme élémentaire, à l'inverse de la technique de LP-CVD), et la couche de semiconducteur précipite sous l'effet d'un recuit en température. Si les nanocristaux ainsi formés sont monocristallins, en revanche ils ne sont pas orientés dans la même direction, et la diffraction par électrons de haute énergie (RHEED : "Reflecting High Energy Electron Diffraction") ne produit par conséquent pas des points de diffraction mais des anneaux, appelés anneaux de Debye-Scherrer. Un cliché de RHEED est représenté sur la figure 3.12. Selon la quantité de germanium ou silicium déposée

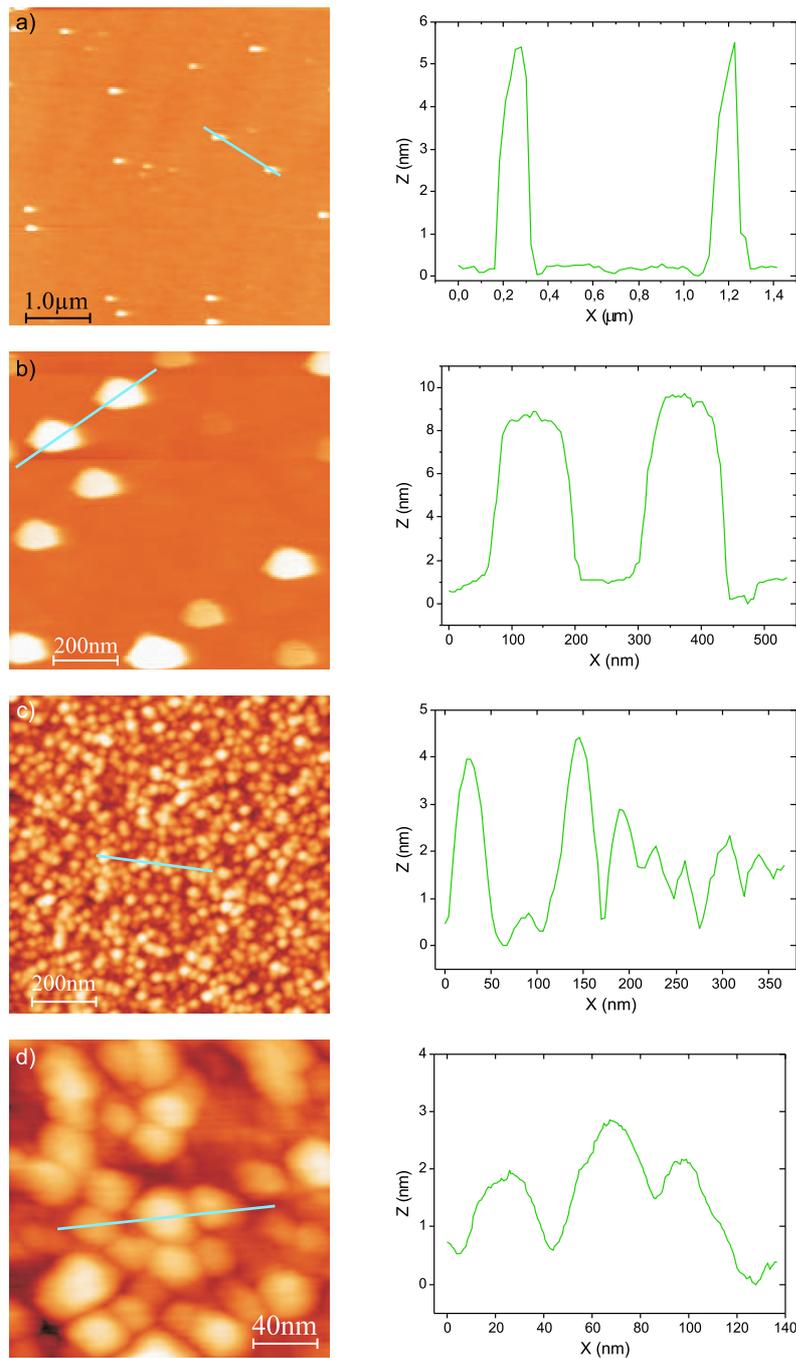
**FIG. 3.12:** Cliché RHEED des nanocristaux de germanium. Les directions de diffraction ne se font pas sur des points mais des anneaux de Debye-Scherrer, indiquant que les îlots de germanium sont bien cristallins mais ont des orientations cristallographiques aléatoires les uns par rapport aux autres.



et la température de recuit, la taille et la densité des nanocristaux peuvent être contrôlées. Les échantillons présentés par la suite ont été élaborés par dépôt de 60 à 80 secondes de germanium, ce qui correspond à un équivalent de 8 à 10 monocouches de germanium. Le dépôt s'effectue à basse température (300°C) si bien que la couche est amorphe. Elle est ensuite recuite à 600 °C pendant 10 min, ce qui provoque la coalescence en nanocristaux.

### 3.4.3 Caractérisation par AFM

La figure 3.13 présente les différentes situations qui ont été rencontrées selon la quantité de germanium déposée. Les nanocristaux de germanium ont été fabriqués sur une couche de dioxyde de silicium de 25 nm. Le diamètre moyen mesuré des nanocristaux varie entre 50 et 100 nm, une valeur surestimée si l'on prend en compte la dimension non-nulle de la pointe qui introduit une erreur sur les petits objets mesurés. On peut donc estimer à quelques dizaines de nanomètres le diamètre réel de ces nanocristaux, ce qui a pour effet que ceux-ci sont très fragiles et s'oxydent très rapidement une fois exposés à l'air. Nous avons ainsi constaté qu'après quelques jours d'expériences, la figure de RHEED n'exhibait plus



**FIG. 3.13:** Images AFM de nanocristaux de germanium sur  $\text{SiO}_2$  fabriqués dans un bâti d'épitaxie. Les images sont effectuées en mode dynamique oscillant, et illustrent les densités qui peuvent être atteintes. a) : Très faible densité de nanocristaux :  $6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Les nanocristaux mesurent environ 5 nm de haut, pour une centaine de nm de large. b) : Densité plus élevée :  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Les dimensions sont 7 nm de haut pour une centaine de nm de large. c) : Forte densité de nanocristaux, leur hauteur est de 4 nm pour un diamètre de 50 nm. d) : Détail de la même densité : les nanocristaux se touchent. Les mesures AFM mesurent des diamètres variant entre 50 et 100 nm. Ces valeurs sont en réalité certainement inférieures en tenant compte de la taille non nulle de la sonde AFM.

d'anneaux de diffraction : les îlots de germanium étaient devenus entièrement amorphes en s'oxydant. Ce n'est pas très surprenant sachant que l'oxyde natif qui recouvre naturellement les semiconducteurs tels que le silicium et le germanium exposés à l'air atteint le nanomètre d'épaisseur. Dans le cas du silicium, l'oxydation est passivante, avec un temps de saturation très rapide et incontrôlable. Pour le germanium, les conditions atmosphériques conduisent à une cinétique lente de dégradation des nanocristaux dont nous avons clairement constaté les effets dans nos expériences. Il est donc indispensable pour toutes les expériences de chargement d'éviter l'oxydation des nanocristaux de germanium en les conservant toujours dans une atmosphère sèche, c'est-à-dire dans une atmosphère de N<sub>2</sub>. En pratique c'est toujours ce qui est fait lors des expériences d'EFM, nous avons donc seulement veillé à transporter les échantillons depuis le bâti d'épitaxie jusqu'à l'AFM dans un flacon étanche préalablement purgé à l'azote. Même avec ces précautions, les nanocristaux se sont progressivement oxydés au cours du temps, mais nous ont laissé suffisamment de temps pour pouvoir effectuer les expériences de chargement.

Les nanocristaux fabriqués sont soit en germanium, soit en silicium. L'oxyde est toujours du SiO<sub>2</sub>, avec une épaisseur soit de 1,2 nm, soit de 25 nm.

### 3.5 Nanocristaux de Si enfouis dans du SiO<sub>2</sub>

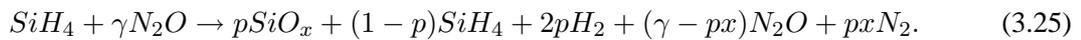
Ce troisième type d'échantillon est constitué de nanocristaux enrobés dans un mince film de dioxyde de silicium (3 nm), et déposé sur une couche épaisse de SiO<sub>2</sub> (25 nm). Cette "nappe" de nanocristaux bi-dimensionnelle s'apparente à la grille flottante des mémoires non-volatiles à nanocristaux évoquées dans la partie 3.2.2. Nous nous penchons dans cette partie sur la procédure suivie au CEA Grenoble/LETI pour la fabrication de nanocristaux de silicium enrobés dans une matrice de SiO<sub>2</sub>. Afin de les caractériser, des mesures optiques permettent d'estimer la séparation de la phase Si de la phase SiO<sub>2</sub> (mesures de FTIR), et la fraction volumique de silicium dans la couche (mesures d'ellispométrie). De plus, des images de microscopie électronique à transmission (TEM) mettent en évidence l'existence d'inclusions cristallines dans la phase amorphe, et permettent ainsi d'estimer la taille moyenne des nanocristaux ainsi que leur densité. Enfin, nous exposons les résultats de caractérisation électrique obtenus pour des échantillons fabriqués par le même protocole puis intégrés en tant que grille flottante dans des dispositifs de mémoires.

#### 3.5.1 Elaboration

Il s'agit de fabriquer des nanocristaux à la fois petits (quelques nanomètres de diamètre) et denses (quelques 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>), de manière à obtenir une centaine, voire une dizaine de nanocristaux dans une grille flottante dont la taille tend constamment à être réduite. A cette fin, deux techniques d'élaboration ont été éprouvées et retenues. Elles reposent toutes deux sur la CVD ("Chemical Vapor Deposition"), la

croissance en phase vapeur. La première méthode adoptée par B.J. Hinds *et al.* forme les nanocristaux de silicium en phase vapeur, par décomposition du silane  $\text{SiH}_4$  par plasma [111]. Cette technique est nommée RPECVD ("Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition"), selon ces auteurs elle présente l'avantage de former des nanocristaux sphériques passivés et de faible dispersion en taille. De plus, il n'y a pas de silicium amorphe codéposé, à l'origine de la fuite des charges. Cependant, la densité atteint la limite inférieure pour les mémoires à plusieurs nanocristaux : avec une densité de  $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , la grille flottante risque de ne comporter qu'un seul nanocristal, ce qui n'est pas recherché ici. La deuxième technique est celle adoptée par le CEA Grenoble/LETI, d'où proviennent les échantillons caractérisés par EFM. Elle consiste à déposer une couche amorphe de  $\text{SiO}_x$ , où  $x$  est strictement inférieur à 2 en LP-CVD. La couche est alors trop riche en silicium par rapport au diélectrique  $\text{SiO}_2$ , on parle d'un oxyde sous-stœchiométrique. Un recuit à haute température permet d'effectuer une démixion de la phase cristalline en silicium de la phase amorphe de dioxyde de silicium. Ce dépôt est appelé SRO ("Silicon Rich Oxide"), son étude remonte aux années 80 [112, 113]. Nous exposons dans les grandes lignes le protocole d'élaboration par cette méthode, une explication détaillée est disponible dans la référence [114].

La croissance se fait dans un four dédié aux substrats de 200 mm et possédant une vitesse de dépôt d'environ  $3,5 \text{ \AA min}^{-1}$ . Le substrat utilisé est du silicium massif orienté (100), dont le taux d'impureté est de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Ce substrat est recouvert de 25 nm de  $\text{SiO}_2$ , de très bonne qualité car déposé thermiquement. Une couche de 3 nm de SRO est ensuite déposée à une température  $T_d=515^\circ\text{C}$  et une pression  $P_d=1000 \text{ mTorr}$ , par mélange de deux gaz : le  $\text{SiH}_4$  et le  $\text{N}_2\text{O}$ . La température  $T_d$  est choisie délibérément inférieure à  $600^\circ\text{C}$  afin que les nanocristaux de silicium ne se forment pas spontanément lors du dépôt. En effet, leur taille et densité seront mieux contrôlées si la démixion des deux phases s'effectue dans des conditions de température et de pression bien déterminées, une fois la couche de SRO déposée. La réaction des deux gaz, introduits en proportion  $\gamma$ , est :



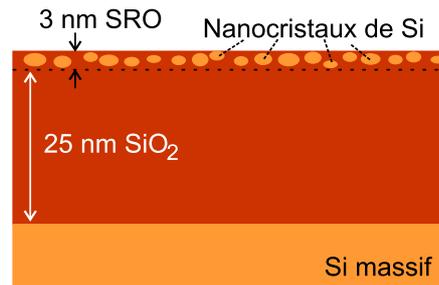
Un oxyde sous-stœchiométrique  $\text{SiO}_x$  est créé. Afin de faire précipiter la phase silicium sous forme cristalline, la plaque subit ensuite un recuit thermique rapide à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes, sous atmosphère de  $\text{N}_2$  à pression ambiante. A l'issue de ce processus, la démixion des deux phases selon la réaction :



est vérifiée par une caractérisation optique exposée par la suite. Un schéma général des échantillons est donné sur la figure 3.14.

Le rapport  $\gamma = [\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4]$  des deux gaz présents lors du dépôt est décisif quant au taux de silicium qui sera sous forme cristalline dans la couche de SRO. Plusieurs échantillons ont été élaborés

**FIG. 3.14:** Schéma des échantillons de nanocristaux enfouis dans une matrice de SiO<sub>2</sub>. En fonction du rapport des gaz réactifs lors du dépôt, la taille et la densité des nanocristaux de silicium peuvent varier. La démixion est assurée par un recuit thermique rapide.



afin d'étudier l'influence de ce paramètre  $\gamma$  sur le comportement électrique des nanocristaux en EFM. Les rapports utilisés sont :  $\gamma = 0,3$  ;  $0,5$  et  $0,9$  correspondant à un taux de silicium de moins en moins élevé. Tous les autres paramètres de dépôt et de recuit restent par ailleurs inchangés. Un échantillon sert en revanche de témoin : il est bien recouvert d'une couche de SRO avec un rapport de gaz  $\gamma = 0,3$  mais n'est pas recuit, afin de pouvoir observer l'effet de la démixion sur les caractéristiques électriques. Le tableau 3.2 est un récapitulatif des échantillons élaborés et étudiés par EFM. Un descriptif plus complet

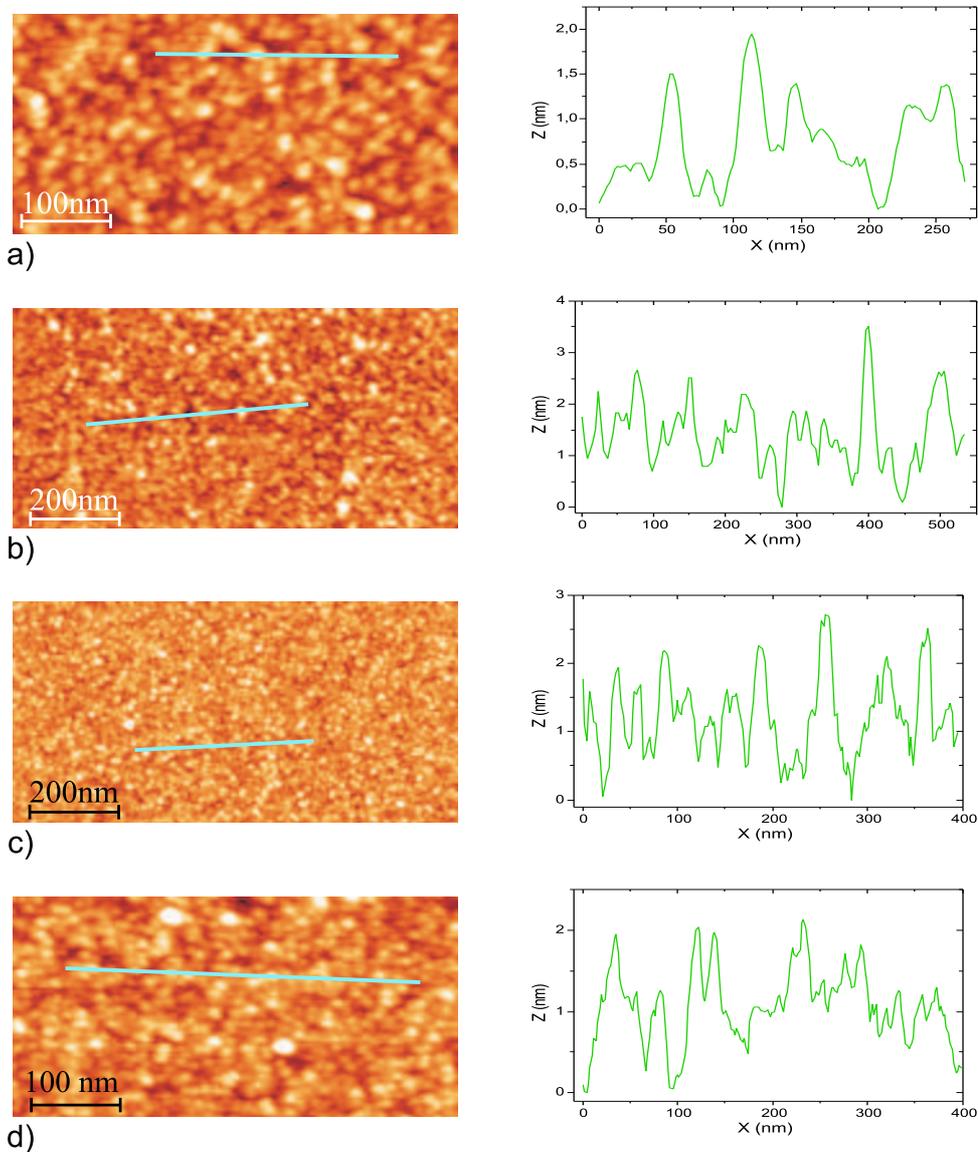
Echantillon	Rapport $\gamma$	Epaisseur nominale de SiO <sub>x</sub> (Å)	Recuit 1000°C, 10 min
E1	0,3	42	oui
E2	0,5	30	oui
E3	0,9	30	oui
E4	0,5	39	non

**TAB. 3.2:** Caractéristiques des échantillons de nanocristaux de Si enfouis dans du SiO<sub>2</sub>.

donnant notamment la nomenclature employée par le LETI est listée en annexe D.

### 3.5.2 Caractérisation par AFM

Une première caractérisation est l'étude de la rugosité des surfaces des différents échantillons, recuits ou non. La figure 3.15 regroupe les images AFM ainsi que des profils de topographie. Elle souligne le fait qu'il y ait présence ou non de nanocristaux, la rugosité est sensiblement la même pour les quatre échantillons. En effet, l'échantillon E4, qui n'est pas recuit et ne possède donc pas de nanocristaux mais une couche amorphe de SiO<sub>x</sub>, présente une rugosité comparable aux trois autres échantillons, qui ont eux été recuits. Cette rugosité s'élève à environ 6 Å, ce qui est bien inférieur à la taille attendue des nanocristaux. Nous en déduisons que les nanocristaux ne contribuent pas à la rugosité de la surface, donc qu'ils sont enfouis dans la couche superficielle de l'échantillon. Il reste maintenant à déterminer la bonne démixion du silicium de son oxyde, avant d'estimer la taille et la densité des nanocristaux.

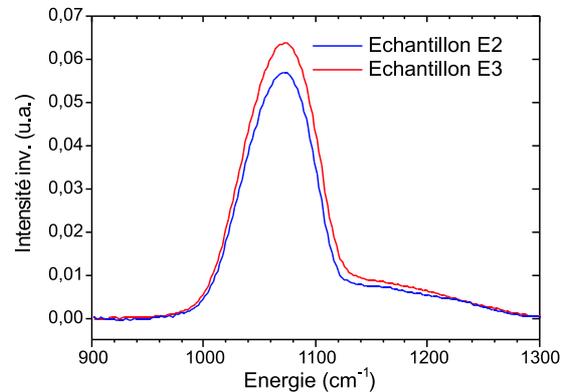


**FIG. 3.15:** Images de topographie AFM des nanocristaux de Si enfouis dans du  $\text{SiO}_2$  (à gauche), et profils de hauteur (à droite). a) : Echantillon E1, rugosité RMS :  $3,7 \text{ \AA}$ . b) : Echantillon E2, rugosité  $6,5 \text{ \AA}$ . c) : Echantillon E3, rugosité  $6,0 \text{ \AA}$ . d) : Echantillon E4, rugosité  $6,1 \text{ \AA}$ . Toutes les rugosités sont comparables et faibles, en particulier même lorsqu'il n'y a pas de nanocristaux (Echantillon E4, non recuit). Ceci indique que les nanocristaux sont bien enfouis dans le  $\text{SiO}_2$ , et ne contribuent donc pas à la rugosité de la surface.

### 3.5.3 Caractérisations par techniques optiques et par imagerie TEM

Le recuit visant à obtenir la démixion de la phase silicium de la phase dioxyde de silicium a été optimisé en temps, en température et en pression d'azote. Il s'agit cependant de vérifier le bon déroulement de la réaction. A cette fin, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR, "Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy") est utilisée. Elle mesure l'énergie vibratoire de la liaison -O-Si-O-. Dans du SiO<sub>2</sub> pur, la fréquence de vibration longitudinale ("stretching mode" en anglais) se situe à 1080 cm<sup>-1</sup>, soit correspondant à une longueur d'onde de 9,25 microns. Pour l'oxyde sous-stœchiométrique, cette valeur est décalée vers les nombres d'onde plus bas. Les expériences menées par N. Buffet *et al.* au LETI montrent qu'avec une température de recuit de 1000°C, la position de la fréquence de vibration de la liaison -O-Si-O- située entre 1020 et 1040 cm<sup>-1</sup> avant recuit avait atteint sa valeur d'équilibre autour de 1080 cm<sup>-1</sup> au bout de 900 secondes quelque soit le taux de silicium de la couche de SRO [114]. Nous nous sommes assurés de la bonne démixion des deux phases sur deux échantillons : les échantillons E2 et E3. Les spectres FTIR sont mesurés en transmission, le spectre de l'échantillon de référence (25 nm de SiO<sub>2</sub> sans couche de SRO) a été systématiquement soustrait. Pour une meilleure visibilité, on a également soustrait le signal de fond et inversé les valeurs. Les spectres sont représentés sur la figure 3.16. Les deux échantillons possèdent une fréquence de vibration située à 1070 cm<sup>-1</sup>, ce qui pourrait indiquer

**FIG. 3.16:** Spectres FTIR inversés des échantillons E2 et E3, corrigés de leur valeur de fond. Les deux pics se situent à 1070 cm<sup>-1</sup>. Le pic de référence de SiO<sub>2</sub> pur est lui situé à 1078 cm<sup>-1</sup> (non représenté). On attribue ce décalage à l'oxyde sous-stœchiométrique qui demeure à l'interface nanocristal/matrice de SiO<sub>2</sub>, voire à l'interface avec le substrat.



une démixion incomplète, car la fréquence mesurée de l'oxyde stœchiométrique déposé dans les mêmes conditions est elle de 1078 cm<sup>-1</sup> (non représentée sur ce graphe). Ceci laisse à penser que cette technique conserve toujours des traces d'oxyde sous-stœchiométrique, peut-être à l'interface avec le substrat de silicium, ou à l'interface des nanocristaux de silicium avec la matrice de dioxyde de silicium. Nous en concluons que malgré ce décalage, il y a bien eu démixion de la phase Si dans la phase SiO<sub>2</sub>.

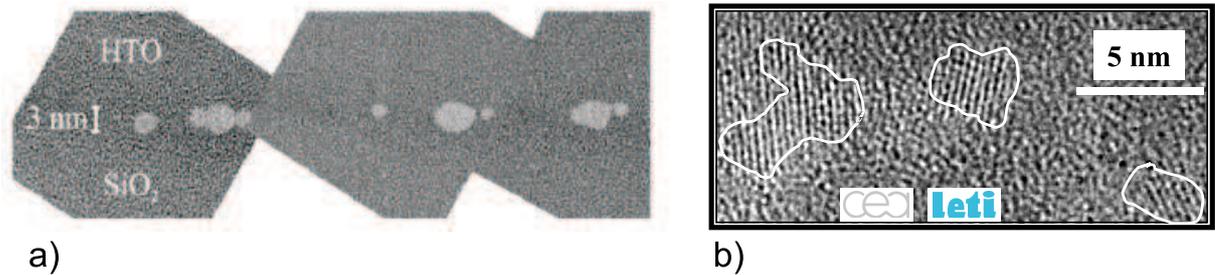
La présence de nanocristaux étant établie, nous nous intéressons maintenant à la détermination de la fraction volumique de la phase de silicium. Pour cela, nous avons recours aux mesures d'ellipsométrie, qui consistent à envoyer un faisceau de lumière polarisée sur l'échantillon et à analyser la rotation de la polarisation après réflexion. L'intensité ainsi mesurée est modulée par l'épaisseur de la couche réflé-

chissante, mais aussi par l'indice de réfraction du milieu. En toute rigueur, la couche de SRO n'est pas homogène après le recuit puisqu'elle contient des inclusions cristallines de Si. Cependant le modèle utilisé pour faire des ajustements des courbes enregistrées peut prendre en compte la présence de plusieurs phases dans une même couche, avec des indices de réfraction distincts. Il peut ensuite faire varier les proportions volumiques de chaque phase afin d'ajuster la courbe expérimentale avec la courbe théorique. Cette démarche s'appelle l'approximation de milieu effectif de Bruggeman. Dans le programme de modélisation, nous avons déclaré deux phases présentes dans la couche de SRO en proportions inconnues : une phase silicium cristalline et une phase de dioxyde de silicium amorphe. La couche sous-jacente de 25 nm de SiO<sub>2</sub> a aussi été déclarée, de même que le substrat de Si, cependant avec une épaisseur telle qu'il empêche la pénétration de la lumière dans la couche. Nous avons choisi de laisser en paramètre variable l'épaisseur de cette couche SRO car nous avons remarqué que si elle était fixée à 30 Å, alors le modèle divergeait pour certains échantillons (avec des proportions d'une phase supérieure à 100%). Le tableau 3.3 résume les résultats obtenus avec le modèle de Bruggeman pour les échantillons E1, E2 et E3.

Echantillon	Rapport $\gamma$	Epaisseur de la couche SRO (Å)	Si(%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Fraction x
E1	0,3	24	40,1	59,9	0,81
E2	0,5	28,4	8,2	91,8	1,67
E3	0,9	44,1	5,7	94,3	1,77

**TAB. 3.3:** Fractions volumiques des phases cristallines dans les couches SRO, déterminées par ellipsométrie.

Connaissant la fraction de silicium présente dans la couche de SRO, il reste encore à déterminer les caractéristiques géométriques des nanocristaux dans la couche et leur répartition spatiale. Pour cela il est nécessaire d'avoir recours à la microscopie électronique à transmission qui, si elle a l'avantage de donner la taille et la densité des nanocristaux dans l'espace direct, est en revanche destructive pour l'échantillon. De plus la préparation de l'échantillon est longue et délicate. Tous les échantillons n'ont par conséquent pas été imagés en TEM. De plus, l'évaluation quantitative reste sommaire car elle n'est pas statistique. Afin de déterminer le diamètre des nanocristaux, l'échantillon est imagé en coupe ("cross section TEM" en anglais), mais lorsqu'un nanocristal tombe par hasard dans le plan de coupe, rien n'indique que c'est son plan médian que l'on image. En d'autres termes, il y a un risque de sous-estimer le diamètre des nanocristaux. Pour estimer la densité de nanocristaux présents dans la couche, une image en vue plane ("plane view TEM" en anglais) est réalisée. Le problème est cette fois-ci d'imager une surface suffisamment grande pour avoir une estimation statistique correcte de la densité. La figure 3.17



**FIG. 3.17:** Images TEM d'une couche de SRO recuite. a) : Image en coupe, les nanocristaux cristallins sont mis en évidence. Ils ont une forme elliptique et sont plus larges que haut. Leur petit diamètre vaut env. 2,5 nm, leur plus grand diamètre 4 à 5 nm. b) : Image en vue plane. La densité est estimée à  $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . D'après [115].

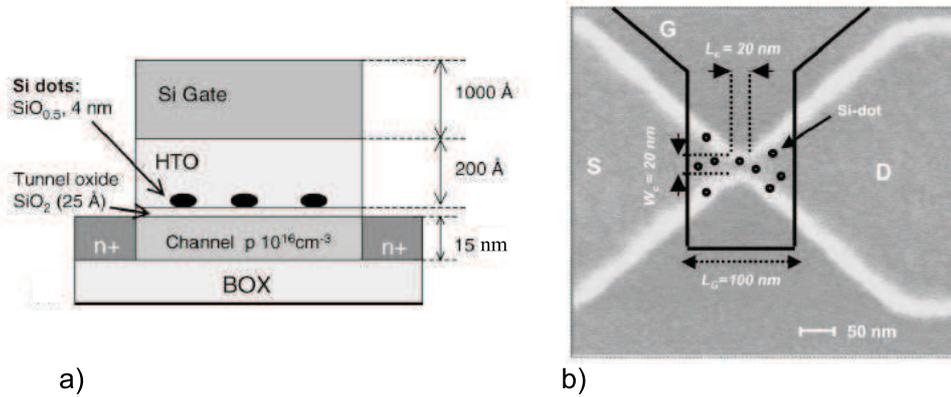
regroupe les deux images TEM en coupe et en vue plane. D'après l'image TEM en coupe (fig. 3.17a), on remarque que les nanocristaux ne sont pas sphériques mais possèdent plutôt une forme allongée dans le plan horizontal. Leur coupe est donc elliptique, avec un petit diamètre de l'ordre de 2,5 nm et un grand diamètre de 3 à 4 nm. Comme observé en imagerie de topographie AFM, ils sont enfouis dans la couche. Quant à la densité, elle est estimée sur l'image en vue plane (fig. 3.17b) à quelques  $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Cette densité est bien évidemment dépendante du taux de silicium déposé dans la couche de SRO. On estime qu'elle varie entre  $3 \cdot 10^{11}$  et  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Cependant, si on considère que la densité est variable, en revanche on suppose que la taille des nanocristaux est elle peu dépendante du taux de silicium. En effet, l'épaisseur de la couche étant constante, le petit diamètre du nanocristal est en tout cas fixé, et le grand diamètre ne varie pas plus que un à deux nanomètres.

### 3.5.4 Caractérisation électrique dans une grille flottante

Nous exposons ici dans les grandes lignes les résultats obtenus par G. Molas dans le cadre de sa thèse au CEA/LETI [116]. Son travail porte sur l'étude des mémoires à nanocristaux de silicium, c'est-à-dire des nanocristaux intégrés dans la grille flottante d'un transistor de type MOSFET. Ces nanocristaux de silicium sont les mêmes que ceux que nous avons pu caractériser par EFM, ils ont été élaborés dans des conditions identiques. Ces résultats constituent donc pour nous une première caractérisation électrique très intéressante.

Le rapport  $\gamma$  retenu pour la fabrication de nanocristaux est 0,5, l'épaisseur de la couche de SRO déposée est de 3 nm, elle est ensuite recuite à 1050°C pendant 10 minutes. Elle est déposée sur l'oxyde tunnel de 25 Å d'épaisseur. Le substrat sous-jacent a été préalablement lithographié de manière à définir la cellule mémoire (source-canal-drain). Le canal a été dessiné pour répondre à des exigences sévères de réduction des dimensions : il ne mesure que 20 par 20 nm<sup>2</sup>. Cela correspond à quelques nanocristaux

dans la zone active seulement, et permet d'accéder à des effets stochastiques liés à des transferts d'un ou quelques électrons depuis le canal vers la grille flottante, et inversement. L'oxyde de contrôle mesure 20 nm d'épaisseur, il est recouvert de 100 nm de silicium qui fait office de grille de contrôle. La grille est plus large que la zone active : elle mesure 100 nm de côté. Plusieurs échantillons de ce genre ont été préparés, de même que des échantillons de référence pour lesquels la grille flottante ne contient pas de nanocristaux. Une représentation schématique de la mémoire, ainsi qu'une image réalisée au MEB, sont données sur la figure 3.18.

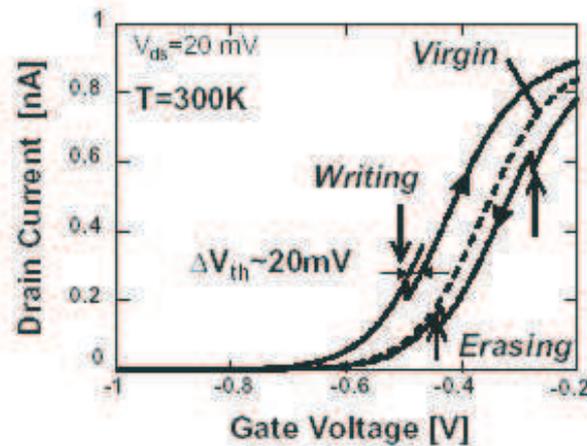


**FIG. 3.18:** Mémoire à nanocristaux du CEA/LETI. a) : Représentation schématique de la mémoire. b) : Image MEB du canal de la mémoire, avant déposition de la couche de SRO et des couches supérieures. La grille de contrôle est dessinée pour situer son emplacement final. D'après [115].

Toutes les mesures ont été faites à température ambiante. Une vérification préalable montre qu'en l'absence de nanocristaux, la mémoire n'exhibe aucun effet de chargement. A contrario, en présence de nanocristaux, la caractéristique  $I_D(V_G)$  est décalée selon que la mémoire a été dans un premier temps écrite (application d'une tension  $V_{CG}$  de 1 V pendant 10 secondes) ou effacée (par application de  $V_{CG}$  de -1,5 V pendant 10 secondes). Cette caractéristique est représentée sur la figure 3.19. La courbe en pointillés représente la caractéristique  $I_D(V_G)$  lorsque la mémoire est vierge. Lorsqu'elle a été chargée (écriture) ou déchargée (effaçage), cette caractéristique se trouve décalée de part et d'autre de la courbe pointillée, ce qui est dû aux effets de chargement des nanocristaux de la grille flottante. De plus, on observe des sauts brutaux, provoquant des décalages de tension de 20 à 40 mV. Ces sauts sont attribués au passage d'un nombre discret d'électrons du canal vers les nanocristaux ou inversement. L'expression du décalage en tension provoqué par l'injection de  $N$  charges élémentaires  $q$  est :

$$\Delta V_{th} = \frac{Nq \cdot t}{\epsilon_{ox} S}, \quad (3.27)$$

où  $t$  est l'épaisseur de l'oxyde de contrôle,  $\epsilon_{ox}$  la constante diélectrique de cet oxyde et  $S$  la surface du canal couverte par la grille de contrôle [115]. En prenant  $t = 20$  nm,  $\epsilon_{ox} = \epsilon_0 \epsilon_{SiO_2}$  et  $S = 3000$  nm<sup>2</sup>,



**FIG. 3.19:** Caractéristique  $I_D(V_G)$  d'une mémoire à nanocristaux. La courbe se trouve décalée selon que la mémoire a été dans un premier temps chargée (application de  $V_{CG} = 1$  V pendant 10 s) ou effacée (application de  $V_{CG} = -1,5$  V pendant 10 s). Les deux courbes montrent un saut brutal de 20 à 40 mV attribué au passage d'un nombre discret d'électrons du canal vers les nanocristaux ou inversement. D'après [115].

alors le décalage créé par le passage d'un seul électron dans un nanocristal de silicium vaut 30 mV, soit la valeur mesurée expérimentalement. Les auteurs en concluent que les effets mono-électroniques peuvent être mesurés grâce à cette mémoire.

Cette mémoire est encore loin d'être opérationnelle, car si elle remplit les critères de l'effet mémoire, en revanche son temps de rétention est encore faible : le temps caractéristique de déchargement des nanocristaux (obtenu par une étude statistique du nombre de sauts dans le courant  $I_D$  en fonction du temps) n'atteint que 85 s. Cependant ces résultats sont essentiels pour la suite de ce travail. Ils soulignent d'une part l'importance de la présence des nanocristaux pour l'effet mémoire, un résultat confirmé par nos propres mesures sur le temps de rétention en présence ou non de nanocristaux. D'autre part, les effets mono-électroniques observés sont un indice du chargement d'un ou quelques électrons seulement par nanocristal, un résultat que nous chercherons également à confirmer dans le chapitre suivant.

Une étude statistique sur l'influence des dimensions de la zone active de la mémoire indique que le décalage de tension  $V_{th}$  dépend de façon inversement proportionnelle de la largeur du canal [117]. Ce phénomène est expliqué par la réduction du nombre de chemins de percolation lorsque la largeur du canal est réduite. En effet, les nanocristaux de silicium chargés émettent un champ électrique qui dévie les électrons de leur trajectoire dans le canal, et est à l'origine du décalage de la caractéristique  $I_D(V_G)$ . Plus le canal est étroit, moins les électrons ont de possibilités de cheminement entre les nanocristaux chargés. Il suffit alors qu'un nanocristal se décharge pour que le passage source-drain soit rendu beaucoup plus aisé. Bien que non relié exactement à nos expériences, ce résultat trouve son importance

dans la notion de percolation de la charge. Nous reviendrons sur ce phénomène dans le cas d'une nappe infinie de nanocristaux chargée ponctuellement, et étudierons l'étalement de la charge en fonction du temps. Différents types de conduction seront mis en évidence, avec un indice de l'existence d'un seuil de percolation dépendant de la densité de nanocristaux.

## Chapitre 4

# Expériences de dépôt de charges par la pointe

**C**E chapitre est centré sur les propriétés que présentent les nanostructures semiconductrices lors de l'injection de charges. Trois aspects sont abordés : la propagation de la charge à l'intérieur d'une seule structure de dimension micrométrique, l'existence ou non d'un régime de saturation pour lequel il n'est plus possible d'injecter des charges pour une tension donnée, et aussi la propagation d'une charge ponctuelle au sein d'une nappe de nanocristaux au cours du temps. Dans toutes ces expériences, l'AFM s'avère être l'instrument par excellence pour l'étude du mouvement des électrons, car les courants induits par ces déplacements n'est pas à la portée des instruments de mesure classiques. L'intensité y est en effet inférieure à l'atto-ampère ( $10^{-18}$  A), quand les électrons en excès ne sont pas statiques.

Avant de s'intéresser à ces nanostructures, il convient cependant d'étudier le comportement d'échantillons de référence, c'est-à-dire d'échantillons ne comportant pas de nanostructures. Nous commençons donc ce chapitre par le comportement au chargement d'échantillons de dioxyde de silicium d'épaisseurs variables et de méthodes de croissance différentes. Le chargement de diélectriques ayant déjà fait l'objet de nombreuses études, nous résumons les expériences menées et les conclusions tirées par leurs auteurs.

### 4.1 L'échantillon de référence : le dioxyde de silicium

L'intérêt des échantillons de référence est double : d'une part, ils servent à discerner pour l'étude des propriétés de rétention de la charge la part des nanocristaux semiconducteurs de celle du diélectrique sous-jacent. D'autre part, sous un aspect plus pratique, étant stables dans le temps et facilement nettoyables, ils servent avant toute expérience de chargement à tester la bonne métallisation de la pointe.

Une procédure d'injection de charges identique à toutes les expériences (injection à -10 V/10 s) est systématiquement menée, afin de vérifier que l'on retrouve le bon diamètre de la tache du signal EFM, avec un temps de détection caractéristique de 5 minutes. Le chargement du SiO<sub>2</sub> a déjà été évoqué à plusieurs reprises dans les chapitres précédents, afin notamment d'illustrer la détermination du signe de la charge injectée (partie 1.2.3), ou encore de mesurer le nombre d'électrons détectés par la modélisation de condensateur plan-plan (partie 2.1.2). Ces échantillons de référence servent aussi à sonder les traits essentiels de l'injection des charges et en particulier l'importance relative des paramètres comme la tension de polarisation, la résistance de contact et l'état de la pointe. Ce sont des aspects auxquels nous nous sommes fortement attachés.

#### 4.1.1 Bref historique du chargement des diélectriques

La littérature de ces trente dernières années foisonne de publications sur le transfert de charges entre un métal et un isolant ou même entre deux isolants par électrification de contact. Loin de vouloir être exhaustifs, citons les travaux de I. Lundström et C. Svensson [118], C.G. Garton [119], J. Lowell et A.C. Rose-Innes [120] et D.R. Wolters et J.J. van der Schoot [121]. Ils couvrent dans les grandes lignes les problèmes abordés sur le transfert de charges à un diélectrique dans les années 70 et 80. Un des questionnements principaux ressortant de ces publications est l'existence de pièges de surface et/ou de volume dans le diélectrique conduisant selon l'isolant à un chargement de surface ou bien de volume jusqu'à un micron de profondeur. Il est aujourd'hui communément admis que l'injection de charges dans un diélectrique est un processus électronique qui transfère des charges élémentaires depuis le niveau de Fermi de la pointe métallisée (augmenté de  $eV_{EFM}$ , si celle-ci est polarisée) vers des états localisés de la large bande interdite du diélectrique. Pour ce transfert, deux effets sont possibles : un effet Schottky activé thermiquement (saut par-dessus la barrière de potentiel à l'interface métal-isolant), ou bien un effet tunnel. Ce dernier semble plus plausible dans la cas des diélectriques à très large bande interdite du fait de la faible probabilité d'une activation thermique des électrons à sauter la barrière de potentiel.

La théorie des "MIGS" ("Metal-Induced Gap States") propose un mécanisme de transfert de charges dans un premier temps vers des états localisés de surface, puis dans un deuxième temps vers des états localisés de volume. Le contact métal-isolant créerait en effet une hybridation des états de la bande de conduction du métal et des bandes de conduction et de valence de l'isolant et aboutirait à la création d'états localisés en surface. Ces états ne dureraient que le temps du contact et disparaîtraient ensuite, forçant les électrons soit à une évacuation par la bande de conduction de l'isolant (non mesurable à l'échelle des temps accessibles à un AFM), soit à une capture par les pièges de volume. Cette théorie explique alors pourquoi certains diélectriques présentent une mise à l'équilibre lors du contact quasi-immédiate ( $\leq 1$  ms), tandis que d'autres nécessitent des contacts répétés avant d'atteindre la saturation.

Dans ce dernier cas, la faible densité des états de surface limiterait le transfert de charges vers les états de volume.

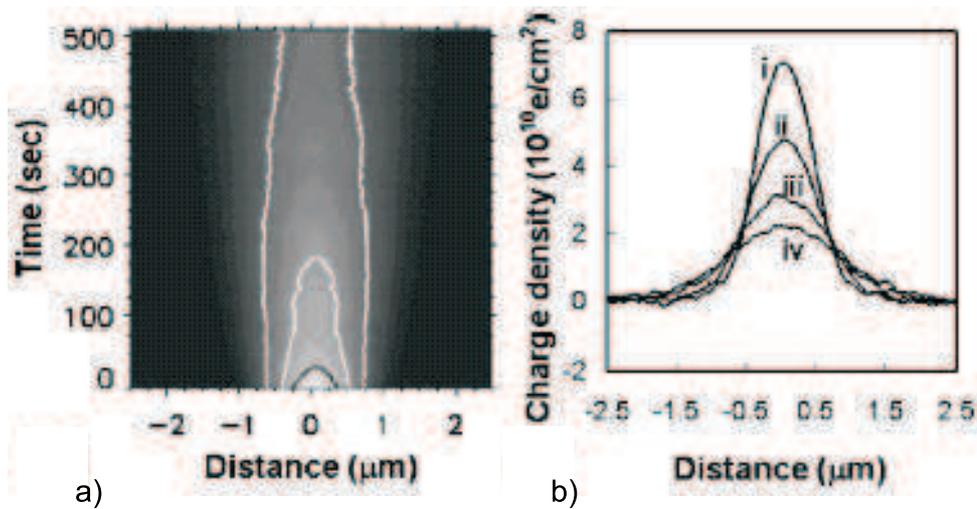
L'étalement de la charge déposée à l'interface entre deux isolants est un phénomène développé de manière théorique et analytique par I. Sommerville et P. Vidaud [122]. S'appuyant sur l'hypothèse d'une résistance de surface ohmique, et en interdisant la diffusion des charges à travers le diélectrique de plus grande permittivité, ils montrent que l'étalement de la charge s'effectue à vitesse constante. Avec une résistance de surface de  $10^{12} \Omega$ , la charge déposée est calculée comme disparaissant avec un temps caractéristique de 20 ms. Ce temps très faible est peut-être dû à la résistance de surface, qui serait choisie trop petite. De plus, le profil surfacique de la charge serait similaire si celle-ci s'enfonçait dans le diélectrique. Les auteurs ne tranchent donc pas sur la question de la localisation en surface ou en volume des pièges.

Il a fallu dans tous les cas attendre l'invention de la microscopie à force atomique puis électrostatique pour venir vérifier de telles hypothèses. Dès la deuxième moitié des années 80, J.E. Stern *et al.* [19, 26] puis C. Schönenberger et S. Alvarado [27, 28] étudient le chargement de surfaces diélectriques et la cinétique de ces charges. J.E. Stern *et al.* attribuent l'élargissement du paquet de charges détecté sur une surface de PMMA à une mobilité de surface, mais concèdent cependant que d'autres mécanismes pourraient être à l'origine de cet étalement. Toujours sur une surface de PMMA, C. Schönenberger conclut qu'au vu de la densité de pièges dans le polymère et de la charge transférée depuis la pointe, des états localisés jusqu'à 10 nm sous la surface peuvent être occupés. De plus, il n'observe aucun changement dans le comportement temporel lorsqu'il fait varier la concentration des ions de surface, et en déduit que les charges sont bien transférées vers des états localisés de volume. Aujourd'hui encore, la dynamique des charges dans des diélectriques fait l'objet de travaux de recherche [123, 124, 125, 126]. L'existence de pièges de surface et de volume est en effet dépendant du matériau étudié et de sa méthode de fabrication.

Le système  $\text{SiO}_2$  sur Si a récemment fait l'objet d'étude en EFM par G.H. Buh *et al.* [127]. Les auteurs effectuent des chargement à  $\pm 10$  V jusqu'à 60 s sur des couches de 25 nm de  $\text{SiO}_2$ . Ils recensent trois mécanismes susceptibles d'évacuer la charge après injection :

1. La charge piégée est libérée et s'évacue par effet tunnel vers le substrat.
2. La charge migre sur la surface par conduction ohmique sous l'effet de la force coulombienne répulsive.
3. La charge diffuse sur la surface selon la loi de Fick :  $J = -D\nabla n$ , où  $J, D, n$  sont respectivement la densité de courant, le coefficient de diffusion et la densité de charge.

Afin d'élucider quel(s) mécanisme(s) prend (prennent) réellement place, ils enregistrent la décroissance du signal EFM en fonction du temps en interrompant l'axe lent du balayage au-dessus d'une tache de charge. Le graphe correspondant et plusieurs profils effectués 0, 50, 256, puis 512 s après injection sont



**FIG. 4.1:** Evolution temporelle d'un paquet de charges sur SiO<sub>2</sub>. Les conditions d'injection sont +10 V/10 s. a) : Evolution du diamètre de la tache de charge. Les contours représentent les 25%, 50% et 75% du maximum du signal. b) : Profils du signal EFM après 0(i), 50(ii), 256(iii) et 512(iv) secondes. D'après [127].

représentés sur la figure 4.1. Le SiO<sub>2</sub> présente une rétention de la charge caractéristique de quelques minutes, la charge s'étalant latéralement comme le montre la figure 4.1b). A partir de cette expérience, ils observent que la charge est conservée au cours du temps, et par conséquent éliminent le mécanisme d'évacuation vers le substrat par effet tunnel. Si ce mécanisme intervient, c'est sur une échelle de temps supérieure à celle de la mesure de 10 minutes. En revanche, si les deux autres mécanismes sont mis en œuvre, alors il est possible de recréer le profil d'étalement de la charge au cours du temps ainsi que sur la figure 4.1a). Le coefficient de diffusion est établi à environ  $10^{12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à une mobilité très faible des charges sur la surface, induisant un mécanisme de saut ("hopping") des charges de piège en piège. Si la densité de charge est ajustée à  $10^{10} \text{ e} \cdot \text{cm}^{-2}$  soit  $6 \cdot 10^{-6} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ , alors diffusion et effet de répulsion coulombienne créent des courants comparables.

#### 4.1.2 Types de dioxydes de silicium

Les échantillons de référence consistent tous en une couche de SiO<sub>2</sub> d'une épaisseur variant entre 1,2 et 100 nm selon l'échantillon et posée sur du silicium (100) massif. Une courte étude a porté sur l'influence de la qualité de l'oxyde, selon que celui-ci ait été fabriqué par oxydation thermique rapide (oxyde dit RTO : "Rapid Thermal Oxidation") ou normale du silicium, ou bien par dépôt en phase vapeur (LP-CVD, oxyde dit HTO : "High Temperature Oxide"). Ces types d'oxyde ont déjà été décrits dans la partie 3.3, nous ne rappelons par conséquent ici que brièvement leurs caractéristiques. Les oxydes thermiques sont obtenus par oxydation du silicium en présence d'O<sub>2</sub>, et/ou de H<sub>2</sub>O à pression

atmosphérique. Une rampe abrupte de montée en température (oxydes RTO) permet de fabriquer des couches fines d'oxyde, de quelques nanomètres seulement, et cela avec un bon contrôle de l'épaisseur. L'oxyde HTO est lui déposé sur le silicium par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LP-CVD). La qualité de ce dernier type d'oxyde est généralement moindre car l'oxyde est non-stœchiométrique. Pour tous les types, la rugosité est semblable et ne dépasse pas les quelques angströms. Il est donc intéressant de vérifier ce que signifie cette altération de la qualité en ce qui concerne la rétention de charges.

Nous avons en premier lieu étudié la tension qu'il fallait appliquer pour pouvoir détecter un signal EFM. Dans tous les cas il existe une tension-seuil en-deçà de laquelle aucune injection n'est possible, quelque soit le temps de mise au contact de la pointe. Cette tension-seuil est bien évidemment dépendante de l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$ , car cette épaisseur conditionne le champ électrique qui s'établit entre la surface du diélectrique et la contre-électrode, le silicium massif. Dans le cas du  $\text{SiO}_2$  thermique de 25 nm, cette tension-seuil est de 3 V environ. Nous revenons sur le mécanisme d'injection de la charge dans la partie 4.1.3. Ensuite, nous avons comparé les temps de rétention de chaque type d'oxyde.

Par la suite, beaucoup d'expériences ont été menées sur un échantillon de 25 nm d'oxyde thermique, car c'est sur une couche semblable qu'ont été déposés les plots de germanium d'une part, et les nappes de nanocristaux (SRO) d'autre part.

### 4.1.3 Calcul du courant d'injection par émission de champ

Avant même de se pencher sur la question de l'étalement de la charge, c'est le mécanisme d'injection des charges que nous voulons étudier. Le diélectrique constitue à priori une barrière de potentiel extrêmement élevée si bien qu'il n'est pas possible aux électrons de passer de manière classique depuis la pointe AFM métallisée vers les états localisés du diélectrique. L'effet est par conséquent quantique, par effet tunnel par exemple. Cependant, les champs électriques établis lors du contact sont très forts, voire s'approchent du champ de claquage du dioxyde de silicium ( $10^9 \text{ V.m}^{-1}$ ). En effet, une différence de potentiel de 10 V appliquée entre la surface d'un diélectrique de 25 nm d'épaisseur et la contre-électrode crée un champ électrique de  $4 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$ . L'injection de charge s'effectue alors plutôt par un mécanisme d'émission de champ, habituellement décrit par la théorie de Fowler-Nordheim.

Nous avons voulu estimer l'intensité de cet effet, afin de savoir si tous les électrons émis par la pointe se retrouvent piégés dans le diélectrique et sont ensuite détectés par EFM, ou bien si cet effet est tellement fort qu'une très grande quantité de charges est injectée, et que seule une partie reste piégée tandis que l'autre rejoint le substrat. Pour ce faire nous avons repris l'expression de l'émission de champ et avons calculé la densité de courant induite pendant l'injection avec nos paramètres expérimentaux.

L'expression de la densité de courant dans le modèle de l'émission de champ est donnée par [128] :

$$I_{FN} = \frac{e^2 E^2}{16\pi^2 \hbar w} \xi_0^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e} w^{3/2}}{3\hbar e E} \cdot \varphi(y_0)\right), \quad (4.1)$$

où les symboles signifient :

- $w$  : travail de sortie du métal. Pour le carbure de tungstène  $W_2C$ ,  $w = 4,58$  eV [129],
- $e$  : charge de l'électron,
- $m_e$  : masse effective de l'électron. Dans le  $SiO_2$ ,  $m_e = 0,42 \cdot m_0 = 0,42 \times 9 \times 10^{-31}$  kg,
- $E$  : champ électrique. Nous choisissons  $E = 4 \cdot 10^8$  V.m<sup>-1</sup>,
- $\xi_0$  : facteur dépendant de la fonction d'onde des électrons. Ce terme est peu important car sa valeur est proche de l'unité. Par conséquent, nous posons  $\xi_0 = 1$  pour la suite.

Le terme  $\varphi(y_0)$  est le plus délicat à calculer, et surtout plus important car il rentre dans l'expression de l'exponentielle. Il s'agit de la fonction d'onde des électrons prise en  $y_0 = \frac{e\sqrt{\epsilon E}}{\sqrt{\epsilon w}}$ , où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du  $SiO_2$  (donc  $\epsilon = 4 \cdot \epsilon_0$ ). En prenant les valeurs mentionnées ci-dessus, on détermine que  $y_0 = 0,294$ .  $\varphi(y_0)$  s'exprime comme une fonction de deux intégrales elliptiques complètes  $E(\lambda)$  et  $K(\lambda)$  dont l'argument  $\lambda$  est à son tour une fonction de  $y_0$  :

$$\lambda^2 = \frac{2\sqrt{1-y_0^2}}{1+\sqrt{1-y_0^2}}. \quad (4.2)$$

A partir de la valeur établie ci-dessus pour  $y_0$ , nous trouvons que  $\lambda = 0,9887$ . Les intégrales elliptiques ont elles pour expression :

$$E(\lambda) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-\lambda^2 \sin^2 \vartheta} d\vartheta \quad (4.3)$$

$$K(\lambda) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\vartheta}{\sqrt{1-\lambda^2 \sin^2 \vartheta}}. \quad (4.4)$$

Leurs valeurs sont tabulées [130], quoiqu'elles se calculent également aisément de nos jours avec des logiciels mathématiques. Nous relevons les valeurs suivantes :  $E(\lambda = 0,9887) = 1,0313$  et  $K(\lambda = 0,9887) = 3,2995$ . Il ne reste alors plus qu'à déterminer la valeur de  $\varphi(y_0)$  dont l'expression en fonction des deux intégrales elliptiques est :

$$\varphi(y_0) = \sqrt{\frac{1+\sqrt{1-y_0^2}}{2}} \left[ E(\lambda) - \left(1-\sqrt{1-y_0^2}\right) K(\lambda) \right]. \quad (4.5)$$

Le résultat est :  $\varphi(y_0) = 0,88$ . Le calcul de la densité de courant est délicat car il est le produit de deux termes extrêmes : la première partie de l'équation (4.1) est très grande (dans les  $10^{30}$ ) tandis que l'exponentielle est presque nulle (typiquement, elle vaut  $\exp(-100)$ ). De plus une petite variation de la valeur des termes de l'exponentielle entraîne des variations de plusieurs ordres de grandeur sur la densité de

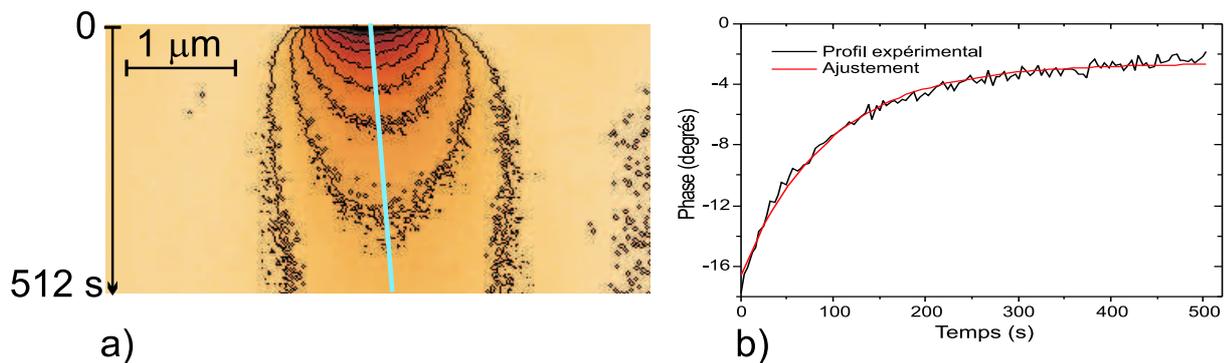
courant. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à calculer le plus exactement possible chaque terme. Avec les valeurs déterminées ci-dessus, la densité de courant est très faible et vaut environ  $10^{-14}$  A.m<sup>-2</sup>. Ce résultat nous conduit à conclure qu'il n'y a pas d'électrons traversant directement l'épaisseur du diélectrique pour rejoindre le substrat. Par contre, pour une épaisseur de 5 nm, pour laquelle le champ électrique s'élève à  $2 \cdot 10^9$  V.m<sup>-1</sup> lorsqu'une tension de 10 V est appliquée, et dépasse ainsi le champ de claquage du SiO<sub>2</sub>, la densité de courant atteint quelques  $10^{25}$  A.m<sup>-2</sup> ! Le phénomène de claquage détériore le diélectrique, le rendant conducteur au point de contact.

Ce calcul, bien qu'approché, nous fournit les tendances générales du comportement du diélectrique au chargement. Pour les fortes épaisseurs, supérieures à la dizaine de nanomètres, le courant Fowler-Nordheim est négligeable, toutes les charges qui passent depuis la pointe se retrouvent piégées dans le diélectrique. Inversement, aux faibles épaisseurs, telle que 5 nm, le champ électrique de claquage est facilement atteint, ce qui conduit à l'établissement d'un courant à travers le diélectrique et détériore celui-ci. En pratique, nous avons la majeure partie du temps mené des expériences sur des oxydes de 25 nm avec une tension maximale d'injection de 12 V, et n'avons par conséquent pas pû endommager le diélectrique. La mise au contact de la pointe polarisée avec la surface du diélectrique n'a pu résulter qu'en l'injection de charges dans les états localisés de l'isolant.

#### 4.1.4 Dépendance temporelle et spatiale de la rétention des charges

Le chargement de diélectrique n'est pas aisé : il exige d'établir un fort champ électrique entre la pointe mise au contact et la contre-électrode. La quantité de charges injectées lors de nos expériences reste limitée : comme le montre le graphe de la figure 2.2 (chapitre 2, page 46), de quelques dizaines à quelques centaines de charges élémentaires sont détectées. Les temps de rétention eux sont semblables pour tous les types d'oxyde et n'excèdent pas les 10 minutes. La figure de déchargement d'une couche de SiO<sub>2</sub> thermique de 25 nm est donnée sur la figure 4.2. De même que pour l'expérience de Buh *et al.*, l'axe lent du balayage est coupé au-dessus de la tache de charge, après l'injection à -10 V/10 s. L'axe vertical représente donc le temps sur la figure 4.2a). Afin de rendre la sonde plus sensible, celle-ci est polarisée à +4 V pendant la mesure du signal EFM. La figure 4.2b) est un profil de décroissance de la charge au centre de la tache. On peut en déduire un temps caractéristique de 94 secondes par un ajustement à l'aide d'une exponentielle décroissante.

Les oxydes thermiques et déposés (HTO) se distinguent par la localisation des charges piégées. Afin de discerner entre pièges de surface et pièges de volume, nous avons procédé à des expériences de déchargement par la pointe. Pour ce faire, nous avons positionné la pointe au centre d'une tache de charge, et l'avons maintenu ainsi, à 0 V, pendant quelques secondes. Dans le cas des oxydes thermiques (de 7 et 25 nm), cette mise au contact a eu pour effet la disparition au moins partielle de la tache de charge.

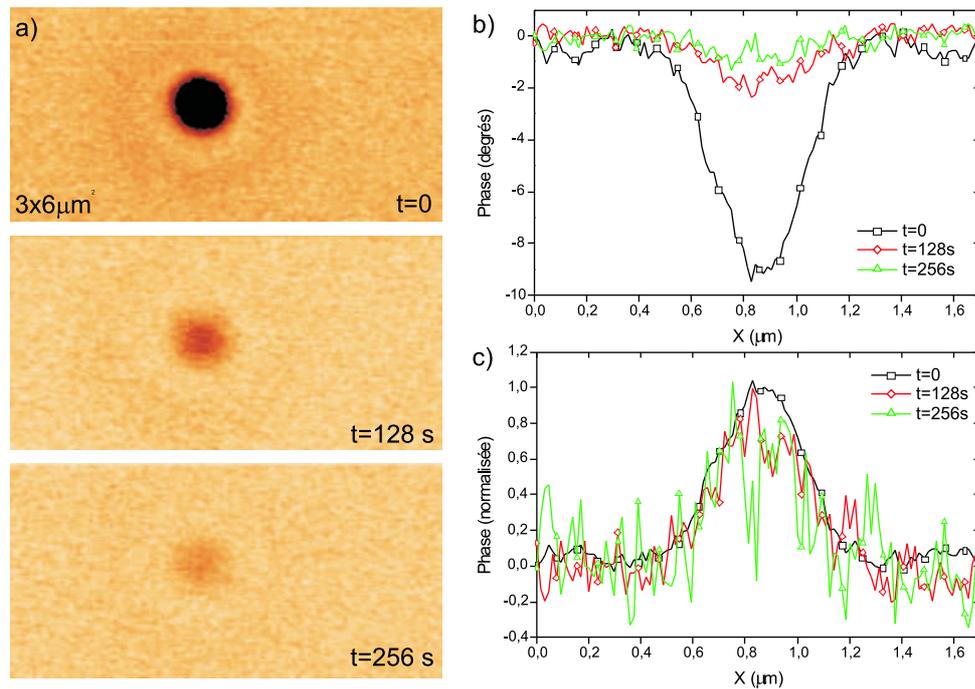


**FIG. 4.2:** a) :Image EFM de déchargement de 25 nm de  $\text{SiO}_2$ . Les conditions d'injection sont -10 V/10 s. Pour une meilleure sensibilité, la pointe est polarisée à +4 V pendant l'enregistrement du signal EFM. L'axe lent du balayage est interrompu : il représente donc le temps. b) : Profil de décroissance au centre de la tache. Il est exponentiel, l'ajustement fournit un temps caractéristique de 94 secondes.

A contrario, dans le cas d'un oxyde HTO de 100 nm d'épaisseur, la mise au contact de la pointe n'a pas eu d'effet sur la tache de charge. Nous en avons donc conclu que le premier type d'oxyde présentait en majorité des pièges de surface tandis que le deuxième type possédait plutôt des pièges de volume.

Nous avons poussé plus loin l'étude sur l'oxyde thermique de 25 nm d'épaisseur, et avons observé le comportement de la charge sur la surface au cours des 5 minutes pendant lesquelles la charge est détectable. Les résultats brutes et normés se trouvent sur la figure 4.3. La figure 4.3a) illustre à nouveau la rapide décroissance de la charge après injection à -10 V pendant 10 s. La charge a en effet pratiquement disparu après 5 minutes. Afin de mieux pouvoir examiner la propagation latérale de la charge, nous avons normalisé les profils de charge (figure 4.3c). Il apparaît que l'étalement surfacique de la charge n'est pas mesurable, tout se passe comme si la charge était statique. Cette observation peut sembler a priori en contradiction avec les expériences de déchargement par la pointe pour lesquelles nous avons conclu que les pièges étaient essentiellement des pièges de surface. Nous pouvons cependant nuancer cet argument en avançant que si les pièges sont bien situés à la surface du diélectrique, ils peuvent localiser fortement les électrons et ne permettre aucune fuite latérale. Le déchargement s'effectuerait alors dans le volume du diélectrique, par les pièges de volume, bien que ceux-ci soient minoritaires.

Notons enfin qu'une étude exhaustive sur le chargement de diélectriques a été réalisée par J. Lambert dans le cadre de son travail de thèse [131]. Ses expériences de chargement et de transport ont été mesurées par la technique d'EFM sur des oxydes d'aluminium et de tantale (respectivement  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_3$ ), ainsi que sur du dioxyde de silicium. Ses travaux ont porté sur l'étude de la décroissance des charges déposées en fonction de l'épaisseur de la couche isolante, de la quantité de charges déposées autant que sur l'influence de la tension de lecture de la pointe. Les résultats de ces expériences ont conclu entre



**FIG. 4.3:** Profils de charge sur 25 nm de  $\text{SiO}_2$  au cours du temps. a) : Images EFM de la tache de charge. Le signal a pratiquement disparu après 256 s. b) : Profils brutes à 0, 128 et 256 secondes après injection à  $-10$  V/10 s. La décroissance rapide de la charge est bien visible. c) : Profils normalisés. Aucun étalement significatif n'est observable.

autres à l'existence de pièges de surface et de volume. Enfin, il a montré que le transport de charges sous l'effet d'un champ électrique parallèle à la surface était dispersif et non pas diffusif.

## 4.2 Nanostructures de silicium lithographiées

Les études de chargement sur dioxyde de silicium constituent des expériences sur systèmes non confinés, car la charge injectée est libre de se propager dans tout le volume du diélectrique, ou sur toute la surface de l'échantillon. Nous nous focalisons maintenant sur des structures confinantes semiconductrices afin d'étudier le comportement de la charge lorsque celle-ci est libre de circuler dans une boîte à l'échelle de la centaine de nanomètres, mais pas au-delà de frontières bien définies. Les nanostructures lithographiées constituent à cet effet des échantillons de choix pour ces expériences d'EFM, car leur géométrie est parfaitement définie. Une représentation schématique de ces échantillons est donnée au chapitre 3, figure 3.9, page 87. Ces nanostructures géométriques fournissent la possibilité d'évaluer en premier lieu la résolution de la technique d'EFM, en évaluant la taille du nuage détecté par rapport à la taille de la nanostructure chargée. Elles ouvrent également la voie au contrôle précis du nombre de

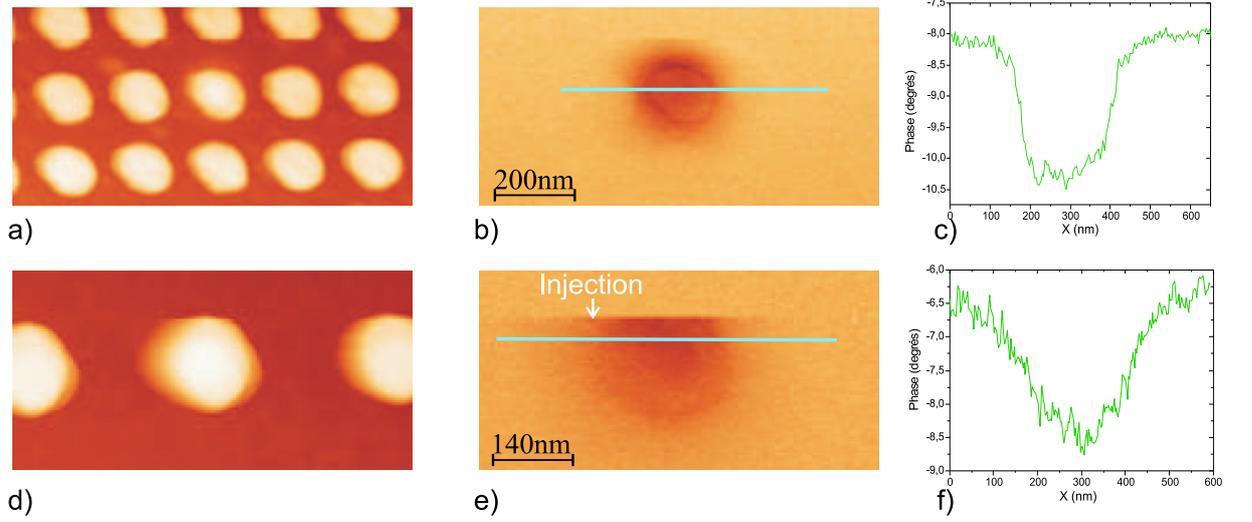
charges injectées, car la capacité de telles nanostructures n'autorise qu'un nombre limité d'électrons à être injectés pour une tension donnée. Elles nous permettent enfin d'étudier l'influence de deux paramètres d'injection : d'une part l'influence de l'épaisseur de l'oxyde de silicium sur lequel reposent les nanostructures, et d'autre part l'influence de la dimension latérale déca-nanométrique sur la propagation de la charge à l'intérieur de la nanostructure. En supposant que la nanostructure a un comportement métallique, il est intéressant d'étudier la distribution spatiale des charges à l'intérieur de la boîte, même si ce point n'a pas encore été étudié par EFM tant sa difficulté est grande. De fait, nous ne l'abordons pas.

#### 4.2.1 Influence de l'épaisseur d'oxyde

Les épaisseurs d'oxyde qui nous ont été proposées sont de 5, 7 ou 400 nm. On s'attend à deux effets opposés liés à une épaisseur croissante d'oxyde : d'une part le champ électrique d'injection sera plus faible. Une différence de potentiel de 10 V appliquée entre une nanostructure de 20 nm de hauteur et une contre-électrode située sous 7 nm de diélectrique créera un champ électrique de  $4 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$ , tandis que si la couche isolante est de 400 nm, ce champ sera réduit à  $2 \cdot 10^7 \text{ V.m}^{-1}$ . L'injection sera donc rendue plus difficile dans le cas de l'oxyde de 400 nm. Pour la détection en EFM, l'écrantage des charges déposées sera d'autre part moindre pour l'oxyde épais, car les charges images situées dans la contre-électrode seront renvoyées à plus grande distance. Ainsi qu'il a été montré dans la partie 1.2.5, plus l'écrantage est faible, meilleure est la sensibilité à la charge. En définitive, même si peu de charges sont injectées dans les nanostructures sur oxydes épais, la sensibilité devrait être meilleure.

Pour vérifier nos dires, nous avons procédé à des expériences de chargement identiques de -8 V pendant 5 secondes sur les deux types d'échantillons dont nous disposons. Le premier échantillon possède un oxyde mince de 7 nm, et des nanostructures en polysilicium de 20 nm de hauteur et de diamètre variable. Le deuxième échantillon possède lui un oxyde épais de 400 nm et des nanostructures de silicium monocristallines de 15 nm de hauteur environ. Nous avons choisi de travailler sur des plots de 75 nm de diamètre avec un espacement de 105 nm ou 225 nm. Les images AFM et EFM (enregistrées à 50 nm de hauteur) sont regroupées sur la figure 4.4. Que ce soit sur oxyde mince ou oxyde épais, les caractéristiques de chargement, mesurés par le signal EFM, sont semblables. Remarquons en premier lieu l'étalement du nuage de charge (fig. 4.4b et e) : il est toujours plus large que les nanostructures chargées. Cet étalement est dû au fait que la sonde détecte le champ électrostatique avant même de se trouver au-dessus de la nanostructure. Il définit la résolution de la mesure EFM. Nous constatons ici que le nuage de charge est plus large d'environ 50 nm, ce qui correspond bien à la résolution latérale qui avait été annoncée au chapitre 1, partie 1.2.5, pour une hauteur d'enregistrement de 50 nm. Plus cette hauteur est élevée, moins bonne est la résolution.

Comparons maintenant les deux types d'échantillons. Ainsi que le soulignent les figures 4.4c) et f),



**FIG. 4.4:** Influence de l'épaisseur d'oxyde sur le chargement des nanostructures lithographiées. Les paramètres d'injection sont  $-8 \text{ V}/5 \text{ s}$ . Figures du haut : échantillon avec un oxyde mince de  $7 \text{ nm}$ . a) : Signal AFM, topographie. b) : Signal EFM. c) : Profil EFM sur le diamètre de la tache EFM. Figures du bas : échantillon avec un oxyde épais de  $400 \text{ nm}$ . d) : Signal AFM, topographie. e) : Signal EFM. f) : Profil EFM sur le diamètre de la tache EFM. Les deux échantillons présentent les mêmes caractéristiques de chargement avec une variation de phase au maximum de  $2$  degrés environ.

la variation de phase engendrée par l'injection de charges dans les mêmes conditions est sensiblement la même : nous mesurons une variation maximale de  $2^\circ$ . Afin d'analyser ce résultat, nous reprenons l'expression (2.4) de la charge  $q$  détectée en fonction de la variation de phase  $\delta\phi$  établie dans le chapitre 2. Cette expression est :

$$q = \sqrt{\frac{\delta\phi \times k \left( z_0 + \frac{d}{\epsilon_{SiO_2}} \right)^3 \epsilon_0 (\epsilon_{SiO_2})^2 S}{Qd^2}}, \quad (4.6)$$

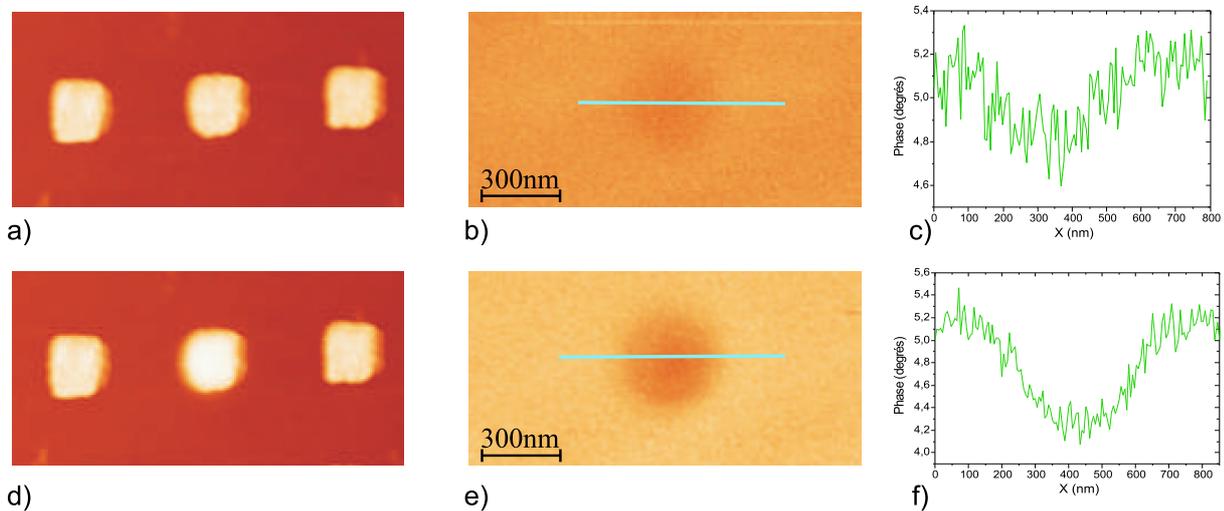
où  $z_0$  est la hauteur d'enregistrement du signal EFM et  $d$  est l'épaisseur de l'oxyde. A variation de phase constante, la charge est une fonction assez compliquée de l'épaisseur d'oxyde et de hauteur d'enregistrement :  $q \propto (z_0 + d/\epsilon_{SiO_2})^{3/2} / d$ . Nous pouvons néanmoins estimer le rapport de charge détectée selon que l'oxyde est fin ( $7 \text{ nm}$ ) ou épais ( $400 \text{ nm}$ ). Avec  $z_0=50 \text{ nm}$ , ce rapport vaut 16. En d'autres termes, il faut 16 fois plus de charges piégées sur un oxyde fin de  $7 \text{ nm}$  pour générer une variation de phase similaire à un oxyde épais de  $400 \text{ nm}$ . Ce calcul est un peu grossier, car il ne prend pas en compte l'épaisseur de la nanostructure même qui mesure  $20 \text{ nm}$ . Si cette épaisseur est petite devant l'épaisseur de l'oxyde épais, elle ne l'est en revanche pas devant l'épaisseur de l'oxyde fin. Il faut compliquer le modèle de condensateur plan-plan avec la seule couche de  $\text{SiO}_2$ , afin de rajouter une couche de silicium d'épaisseur  $d_1$  et de constante diélectrique  $\epsilon_{Si}=12$ . L'expression de la charge en fonction de la variation de phase

devient :

$$q = \sqrt{\frac{\delta\phi \times k \left( z_0 + \frac{d}{\epsilon_{SiO_2}} + \frac{d_1}{\epsilon_{Si}} \right)^3 \epsilon_0 S}{Q \left( \frac{d}{\epsilon_{SiO_2}} + \frac{d_1}{\epsilon_{Si}} \right)^2}}, \quad (4.7)$$

Avec cette nouvelle expression, le rapport des charges détectées sur oxyde fin ou épais est ramené à 7 environ. Il y a donc sept fois moins de charges injectées dans les nanostructures sur oxyde épais.

La valeur du champ électrique lors de l'injection jouant de toute évidence un rôle dans le nombre de charges injectées, nous avons entrepris de déterminer le seuil à partir duquel nous pouvions détecter un signal EFM. Pour cela, nous avons conservé l'échantillon de nanostructures sur oxyde mince, et avons mené des expériences d'injection sous tension croissante sur les plots de 200 nm de diamètre et espacés de 300 nm. Les tensions employées ont été successivement -2 V, -3 V, -4 V, -5 V et -6 V, et le temps d'injection a toujours été de 10 secondes. Pour les quatre premières tensions, aucun signal EFM n'a pu être détecté, tandis qu'à -6 V la charge devient visible aussi bien en topographie qu'en phase. La figure 4.5 illustre ce phénomène. Jusqu'à -5 V, le signal EFM ne présente pas de variation significative : la phase ne dépasse pas sa limite de sensibilité de 0,8° environ (voir figure 4.5c). En revanche, à -6 V, ce seuil est franchi avec une variation de phase de 1° (figure 4.5e). Nous en déduisons qu'un champ électrique minimum de  $2,5 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$  est nécessaire à l'injection des charges. Cette valeur élevée est surprenante, car elle est bien supérieure à la valeur du champ électrique appliqué pour injecter (et



**FIG. 4.5:** Seuil de tension pour l'injection des charges dans les nanostructures lithographiées. Figures du haut : injection à -5 V/10 s. a) : Signal AFM, topographie. b) : Signal EFM. c) : Profil EFM sur le diamètre de la tache EFM. Figures du bas : injection à -6 V/10 s. d) : Signal AFM, topographie. e) : Signal EFM. f) : Profil EFM sur le diamètre de la tache EFM. Le seuil d'injection est défini à -6 V car c'est seulement au-delà de cette tension que le signal EFM dépasse sa limite de sensibilité de 0,8°.

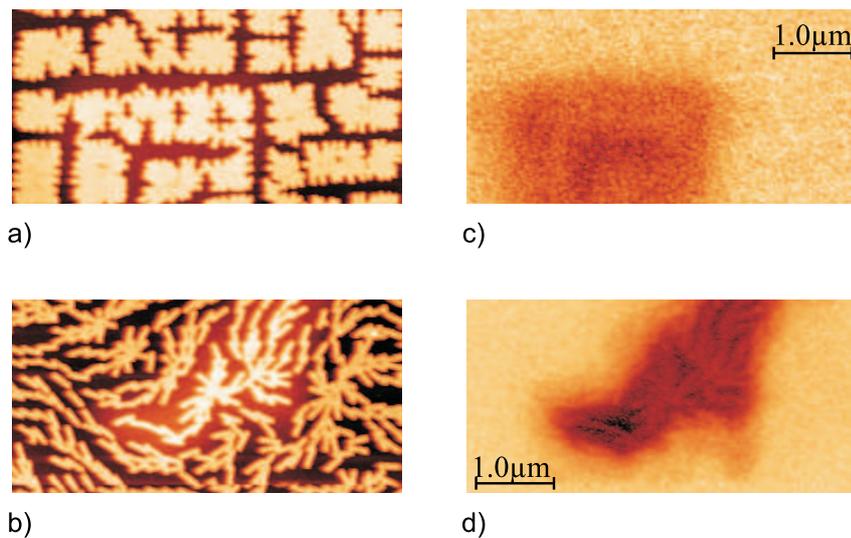
détecter) des charges dans des nanostructures posées sur un oxyde épais. En effet, une différence de potentiel de 10 V appliquée sur 420 nm équivaut à un champ électrique de  $2 \cdot 10^7 \text{ V.m}^{-1}$ , soit un ordre de grandeur inférieur au champ déterminé ci-dessus. Il faut donc bien garder en tête que ce seuil d'injection est relatif au seuil de détection : en effet, sur un oxyde épais le nombre minimal de charges détectables est inférieur à celui d'un oxyde mince. Il est en réalité impossible d'affirmer catégoriquement qu'il existe un seuil en-deçà duquel *aucune* charge n'est injectée, car nous sommes limités par la résolution instrumentale de la mesure. Nous pouvons tout de même faire l'hypothèse que le dioxyde de silicium déposé à la surface des nanostructures constitue une barrière de potentiel qui exige une tension minimale afin d'être surmontée. Afin de pousser cette étude plus loin, il serait nécessaire d'envisager de mesures sous vide avec des résolutions en gradient de force accrues, et donc la possibilité de détecter un seul électron.

#### 4.2.2 Propagation iso-potentielle de la charge

La dimension latérale déca-nanométrique des structures lithographiées permet d'aborder un sujet jusque là inexploité : la propagation de la charge dans une structure semi-conductrice. Le point d'injection reste en effet un point de contact de quelques centaines de nanomètres carré de surface, il est donc justifié de se demander comment se comporte la charge juste après l'injection. On s'attend à ce que la nanostructure ait un comportement métallique, c'est-à-dire que les charges puissent librement se propager à l'intérieur de la boîte. Ceci implique cependant que le champ électrique à l'intérieur de la nanostructure est nul, et donc que les charges se concentrent à la surface sur une épaisseur égale à la distance de Fermi, soit un à deux nanomètres.

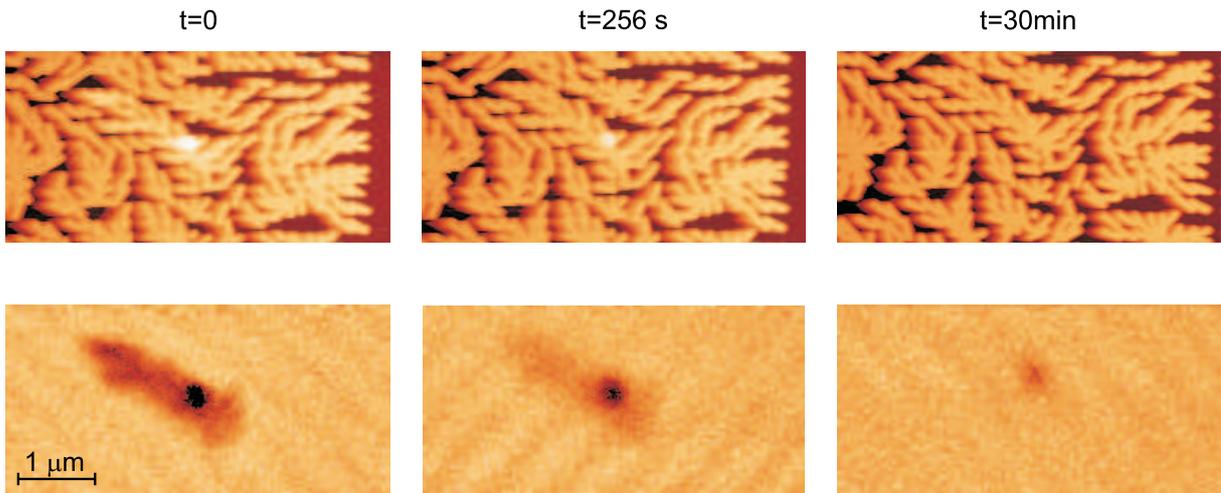
Pour cette étude, nous avons eu recours aux nanostructures à priori non désirables, celles où le processus de lithographie et de révélation qui visait à fabriquer des nanoplots de 50 nm de diamètre, a eu pour conséquence la formation de structures à géométrie ramifiée de plusieurs centaines de nanomètres de large (voir figure 3.11a) et b) page 89). Nous avons procédé à l'injection de charges dans plusieurs de ces nanostructures, qu'elles soient déposées sur oxyde mince ou épais. Une illustration de l'étalement de la charge est donnée sur la figure 4.6. Dans tous les cas, nous avons observé la propagation à toute une partie de la structure, avec une variation de phase sensiblement égale sur toute la structure chargée. Le signal de phase (figure 4.6b) épouse fidèlement la nanostructure chargée, si bien que l'on peut aisément distinguer les éléments chargés de ceux qui ne le sont pas. Le silicium se comporte donc dans ce cas comme un métal et laisse la charge se propager dans toute la structure ramifiée afin que celle-ci redevienne iso-potentielle. On observe que certaines ramifications que l'on pouvait croire rattachées à la structure principale après examen de l'image de topographie ne le sont pas en réalité.

Dans certains cas, nous avons pu distinguer entre le chargement de la nanostructure en silicium et



**FIG. 4.6:** Propagation de la charge dans une nanostructure ramifiée déposée sur oxyde mince. Les conditions d'injection sont  $-10 \text{ V}/10 \text{ s}$ . Images du haut :  $1^{\text{er}}$  type de structure ramifiée. Images du bas :  $2^{\text{e}}$  type de structure ramifiée. a) et c) : Images de topographie : la nanostructure chargée apparaît avec une hauteur apparente supérieure aux autres structures. b) et d) : Images du signal EFM, enregistrées à  $100 \text{ nm}$  de hauteur. Echelles respectives de  $4$  et  $10$  degrés. En d), la pointe est polarisée à  $+1 \text{ V}$ . La charge s'est propagée à toute la nanostructure et de manière homogène. La nanostructure peut être considérée comme iso-potentielle.

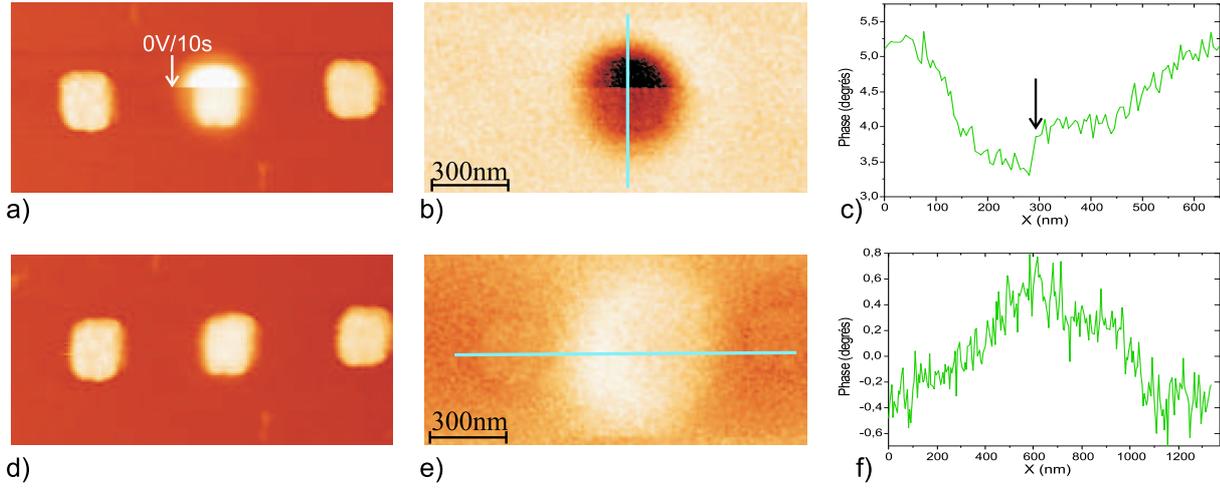
celui de l'oxyde déposé en surface de la nanostructure. Ce effet est entièrement dépendant de la qualité de l'oxyde qui a été déposé sur les nanostructures. Sur la figure 4.6, l'oxyde d'enrobage est de qualité moyenne, car c'est un oxyde "HTO" légèrement sous-stœchiométrique. Les charges traversent cet oxyde sans être piégées par celui-ci, on n'observe par conséquent pas de localisation de charges au point de contact. En revanche, lorsque l'oxyde est d'excellente qualité, comme les oxydes "RTO", certaines charges peuvent être piégées dans les états localisés du diélectrique lors de la procédure d'injection, tandis que d'autres arrivent à passer à travers les  $2 \text{ nm}$  d'oxyde et se propager dans la nanostructure en silicium. Cette situation est rencontrée pour les nanostructures déposées sur oxyde épais, car elles ont toutes été enrobées dans un oxyde RTO. La figure 4.7 illustre ce phénomène. L'image de topographie (figure 4.7a) est ici importante car l'absence d'apparition d'une protubérance physique est une preuve qu'il n'y a pas eu de lithographie, c'est-à-dire pas d'oxydation locale du silicium. Le contraste plus fort observé sur le signal EFM (figure 4.7b) est donc la signature d'une concentration plus élevée de charges. Or ce point est situé au milieu de l'image et correspond par conséquent au point de contact de la pointe. Pour être aussi bien localisées, ces charges doivent être piégées dans un matériau confinant. Nous en avons déduit que ces charges se situaient dans ou sur les  $2 \text{ nm}$  d'oxyde d'enrobage. Les deux types de charges, localisées dans l'oxyde et délocalisées dans la nanostructure, évoluent ensuite distinctement.



**FIG. 4.7:** Piégeage de charges dans l'oxyde d'enrobage des nanostructures lithographiées. Les structures sont déposées sur oxyde épais, avec un oxyde d'enrobage de type RTO. Les conditions d'injection sont  $-7\text{ V}/10\text{ s}$ . Images du haut : topographie. Images du bas : signal EFM. Les images sont enregistrées de gauche à droite, à 0, 256 s et 30 min après injection. Le signal EFM apparaît plus contrasté à l'emplacement du point de contact, indiquant une concentration plus élevée de charges à cet endroit.

Dans certains cas la charge locale a disparu la première, et dans d'autres c'est la charge de la nanostructure qui s'est dispersée en premier.

Les électrons ou les trous confinés dans une nanostructure se repoussent violemment, car leur densité est élevée. En supposant qu'il y ait 100 électrons confinés dans un plot de 100 nm de diamètre, alors la densité de charges atteint  $10^{17}\text{ cm}^{-3}$ . Les charges tendent par conséquent à vouloir sortir de la boîte dans laquelle elles sont confinées, mais l'oxyde sous-jacent les en empêche, du moins sur des échelles de temps courtes (5 à 10 minutes). Afin d'illustrer cette répulsion des charges, nous avons effectué une expérience de mise au contact de la pointe AFM alors que celle-ci était maintenue au potentiel nul, après avoir mené une injection d'électrons à  $-10\text{ V}$  pendant 10 secondes sur une nanostructure. Ainsi que le montre la figure 4.8, le signal EFM apparaît moins contrasté après la mise au contact de la pointe, avec une variation de phase de plus de  $0,5^\circ$ . Cette variation du signal EFM indique que la charge de la nanostructure a diminué. Cette observation peut sembler de premier abord étonnante, car les électrons sont obligés de franchir la barrière de potentiel que constituent les 2 nm d'oxyde afin de pouvoir rejoindre la pointe. La différence de potentiel entre la nanostructure et la pointe doit être suffisamment élevée pour permettre le passage par effet tunnel des charges. Or la pointe est polarisée à 0 V, nous en déduisons donc que le potentiel de la nanostructure doit être élevé, de plusieurs volts, afin de créer une probabilité raisonnable de passage vers la pointe. Au fur-et-à-mesure que les électrons rejoignent la



**FIG. 4.8:** Déchargement d'une nanostructure lithographiée par mise au contact de la pointe. La nanostructure est un plot de 200 nm de côté posé sur un oxyde mince de 7 nm. a) et b) : Images de topographie et de signal EFM, après chargement à -10 V/10 s puis déchargement à 0 V/10 s au tiers supérieur de l'image (flèche). c) Profil du signal EFM, un saut en phase de 0,5° est enregistré, indiquant une décharge partielle. d), e) et f) : Images de topographie, de signal EFM et un profil du même plot, avec la pointe polarisée à -1 V pour l'enregistrement du signal EFM. Le contraste positif du signal EFM indique qu'il reste des électrons et non pas des trous dans la nanostructure.

pointe, le potentiel de la nanostructure diminue jusqu'à que la probabilité de passage tunnel devienne négligeable. C'est pourquoi il reste des électrons en excès après la mise au contact de la pointe à 0 V (figure 4.8b). Le temps passage par effet tunnel étant considéré comme négligeable ( $10^{-12}$  à  $10^{-14}$  s), les 10 secondes de mise au contact seraient en effet largement suffisantes pour laisser passer tous les électrons si le potentiel de la nanostructure restait élevé.

Le confinement d'un grand nombre d'électrons dans de si petites structures laisse supposer que l'énergie électrostatique domine complètement les autres énergies mises en jeu. Cette énergie  $E_c$  a pour expression :

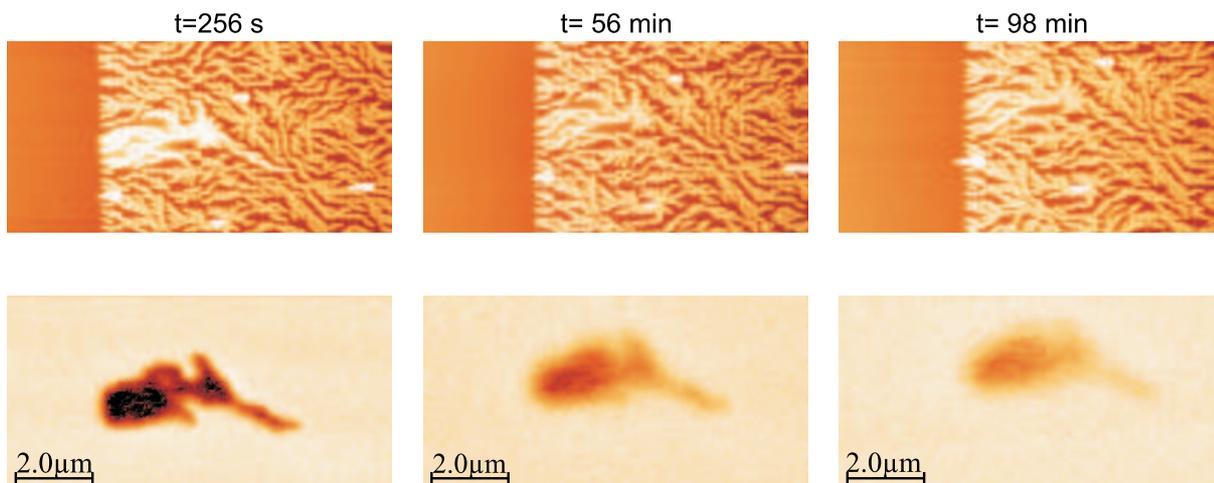
$$E_c = \frac{1}{2} \frac{q^2}{C}, \quad (4.8)$$

où  $q$  est la charge localisée dans la nanostructure et  $C$  est la capacité de la nanostructure. La capacité d'un cylindre modélisant une nanostructure n'a pas d'expression analytique, nous approximations par conséquent la nanostructure par une sphère de rayon  $R$ , donc la capacité vaut  $C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}R$ . Nous considérons ici que la sphère est enrobée dans du dioxyde de silicium.  $R$  est déterminé en imposant que le volume de la sphère soit égal à celui de la nanostructure, que nous prenons égal à  $20 \text{ nm} \times 500 \text{ nm} \times 1 \mu\text{m}$  soit  $10^{-20} \text{ m}^3$ . Pour 100 électrons injectés dans la nanostructure, nous trouvons une énergie de repulsion coulombienne de 130 meV par électron, soit bien supérieure à l'énergie d'activation thermique de 26 meV à température ambiante, et à l'énergie quantique de point zéro de 1 meV. Nous avançons ici la

valeur inférieure que peut prendre cette énergie électrostatique, car avec 100 électrons considérés pour le calcul, nous nous situons dans la limite inférieure des électrons injectés dans la structure. Rappelons à ce sujet que sur 7 nm d'oxyde, le nombre minimal de charge détectable est de 60 charges élémentaires environ, avec une hauteur d'enregistrement du signal EFM de 50 nm (voir partie 1.2.5). Le contraste de phase relativement fort que nous mesurons est l'indicateur d'un nombre de charges piégées bien supérieur à ce seuil. Bien que la technique d'EFM ne permette pas de le confirmer, la présence d'un fort potentiel au sein de la nanostructure nous laisse supposer l'existence d'un cristal de Wigner. L'organisation des électrons en un réseau ordonné, appelé cristal de Wigner, a en effet été observé à basse température pour des systèmes quantiques lorsque la densité électronique est faible [132]. Dans ce cas, la répulsion coulombienne entre les électrons devient bien supérieure à l'excitation thermique et contraint les électrons à se positionner sur un réseau de telle manière à minimiser l'énergie d'interaction. Cet état a été prédit par E. Wigner en 1934 et vérifié par simulations de Monte-Carlo sur des systèmes classiques, mais n'a pas été observé expérimentalement sur des systèmes comportant un grand nombre d'électrons à température ambiante.

La forte répulsion coulombienne conduit à un autre phénomène : le déchargement de la nanostructure. Ce phénomène a été étudié en profondeur par J. Lambert dans sa thèse dans laquelle il avance que les charges s'enfoncent dans le substrat sous l'effet attractif des charges images [131]. Si l'effet tunnel peut devenir conséquent à travers une barrière d'oxyde de 2 nm, il est en revanche inexistant à travers une barrière de 5 nm d'épaisseur, et a fortiori également à travers un oxyde de 400 nm d'épaisseur. Par conséquent, à moins de mettre la pointe au contact de la nanostructure chargée, les électrons ne peuvent que difficilement s'échapper de leur piège. Ils y arrivent néanmoins, sur des échelles de temps long : de 20 minutes à 2 heures. La nanostructure se décharge alors de manière homogène, indiquant qu'il ne se forme pas de chemin préférentiel dans l'oxyde sous-jacent, mais que les charges s'échappent certainement par diffusion dans les pièges de l'oxyde, selon des mécanismes évoqués dans la partie 4.1.1. La figure 4.9 illustre ce déchargement homogène au cours du temps.

En résumé, ces expériences sur nanostructures lithographiées nous ont permis de faire ressortir les propriétés générales du chargement des structures confinantes. Nous avons mis en évidence le temps de rétention nettement accru par rapport à l'échantillon de référence non confinant : l'ordre de grandeur est de l'heure pour une nanostructure contre quelques minutes pour le SiO<sub>2</sub>. Cependant ce chargement ne va pas sans effort, car une nanostructure tend à limiter le nombre d'électrons que l'on peut injecter à une tension donnée. Nous avons pu contrôler ce chargement dans la limite de la résolution de l'EFM à l'air, et nous sommes intéressés à la distribution des charges à l'intérieur de la nanostructure. L'hypothèse d'un agencement des électrons en cristal de Wigner a été avancée, néanmoins la technique de mesure actuelle



**FIG. 4.9:** Déchargement d'une nanostructure lithographiée au cours du temps. La nanostructure est de type ramifiée et est posée sur un oxyde mince de 7 nm. Images du haut : topographie. Images du bas : signal EFM. Les conditions de chargement sont -10 V pendant 10 s. Les images sont effectuées 256 s, 56 min et 98 min après chargement. Le déchargement est homogène et régulier.

ne nous permet pas de confirmer cette proposition au-delà de considérations énergétiques. Selon nous, la caractérisation par EFM à l'air a été ici entièrement exploitée et atteint là ses limites. Pour la suite, il faut envisager de continuer ces expériences sous vide, voire aux basses températures. Cela permettra d'une part de quantifier la charge beaucoup plus finement, car la résolution en charge peut atteindre la charge élémentaire. D'autre part, cette sensibilité accrue permettra de sonder le mouvement des électrons par des mesures de dissipation. En particulier, sur des structures à géométries ramifiées, l'influence de la pointe polarisée sur la distribution des électrons pourrait être étudiée.

### 4.3 Plots de germanium déposés sur oxyde de silicium

#### 4.3.1 Chargement de plots isolés

Les plots de germanium fabriqués dans un bâti d'épitaixie ne sont pas aussi bien définis que les nanostructures lithographiées. En particulier, ils ne sont pas toujours distincts les uns des autres, ce qui rend les procédures d'injection locale de charge inutilisables. Les premières expériences d'injection de charge dans les nanoplots ont d'ailleurs échoué. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer cet échec. Il se peut en premier lieu que la densité était trop élevée, ce qui aurait permis aux électrons injectés de fuir latéralement de plot en plot. Ce mécanisme est en réalité peu probable, d'autant plus que nous avons fait des tentatives d'injection sur des plots entièrement isolés, pour lesquels on peut même exclure la présence d'une couche de mouillage, c'est-à-dire d'une fine couche bi-dimensionnelle

de germanium reliant les plots entre eux.

Une deuxième possibilité est qu'au vu de la taille de ces plots, tout au plus 10 nm de dimension caractéristique, le nombre de charges injectées soit trop faible pour être détecté par la technique EFM. En effet, la capacité d'une sphère de 30 nm de rayon vaut environ 15 aF, si bien que l'énergie de charge établie au chapitre 3 de  $e^2/C$  vaut 100 meV. Il devient très difficile de charger le nanoplot. L'énergie coulombienne pour vingt électrons injectés dans un nanoplot atteint 1 eV par électron ! Or vingt électrons sont en limite de mesure par EFM à l'air. Des mesures d'EFM menées en ultra-vide sur des îlots de silicium de taille comparable ont montré qu'une vingtaine de charges seulement étaient détectées par nanoplot [133].

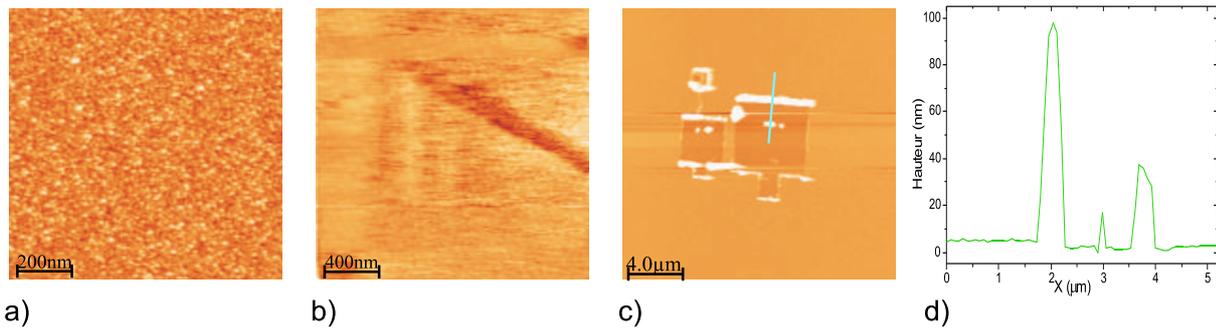
Un troisième facteur vient s'ajouter à ces tentatives d'explication du non-chargement de nanoplots isolés : ainsi que cela a été évoqué dans la partie 3.4, ces structures s'oxydent naturellement à l'air, sur une épaisseur atteignant 12 Å et cela en l'espace de quelques jours seulement. Or si les nanoplots ont une extension latérale pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres, leur hauteur en revanche n'excède pas les 5 nm. Une fois la surface oxydée, le volume de germanium cristallin pouvant confiner les électrons est donc très réduit, de même que l'est la capacité correspondante.

### 4.3.2 Chargement d'une ligne de plots

Tous ces facteurs nous ont conduit à abandonner l'idée de charger un seul nanoplot de germanium. Il est cependant apparu que les nanoplots de germanium n'étaient pas fortement liés avec le substrat de  $\text{SiO}_2$ <sup>4</sup>. S'ils peuvent être imagés sans problème en mode dynamique oscillant (voir figure 3.13, page 92), il est en revanche impossible de les imager en mode contact, car la force d'appui de la pointe suffit à balayer les nanoplots sur la surface. Nous avons mis à profit cette observation en balayant méthodiquement des surfaces de quelques microns carrés, les plots de germanium se retrouvant littéralement "entassés" sur les bords de la surface balayée. La figure 4.10 illustre ce nettoyage partiel de la surface. La densité de plots de l'échantillon étudié est trop élevée pour pouvoir effectuer directement une expérience de chargement sur cet échantillon (voir figure 4.10a). Néanmoins, l'image en mode contact (figure 4.10b) souligne le fait qu'il est impossible d'imager les nanoplots de germanium dans ce mode. De toute évidence, il ne reste plus de nanoplots après balayage en mode contact d'une surface. La rugosité mesurée de 4 Å indique que la surface mise à nue est bien l'oxyde. Afin de mettre en évidence ce "nettoyage", 3 surfaces de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  et  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  ont été balayées, puis la pointe AFM a été désengagée et ré-engagée

---

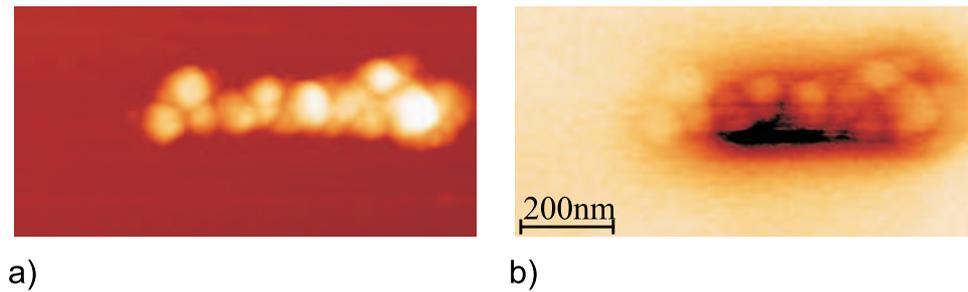
<sup>4</sup>Cette observation n'est néanmoins valable que pour le système plots de Ge sur  $\text{SiO}_2$ . Les mêmes expériences menées sur le système plots de Si sur  $\text{SiO}_2$  se sont avérées beaucoup plus compliquées, car le silicium montrant une plus grande affinité avec son oxyde, les plots sont difficilement déplacés. Pour y parvenir, il a fallu appliquer une tension à la pointe pendant le balayage en mode contact, afin de "coller" électrostatiquement les nanoplots à la pointe. Des amas de plots ont pu ainsi être créés, mais avec des géométries plus imprévisibles et surprenantes.



**FIG. 4.10:** Balayage des plots de germanium en mode contact. a) : Image AFM en mode dynamique oscillant de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , les plots apparaissent très denses. b) Image AFM en mode contact effectué sur la même zone : aucun plot n'apparaît, car ils sont balayés au passage de la pointe. c) : Image AFM en mode dynamique oscillant effectué au même endroit mais à plus grand champ ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ), après balayage en mode contact de 3 zones de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  et  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . Les parties balayées en mode contact sont reconnaissables au centre, et les plots de germanium sont amassés sur deux bords. Des plots ont été ramenés par la suite au milieu des trois zones balayées en mode contact. d) : Profil de hauteur de l'image c). Une différence de hauteur de 35 nm est mesurée entre nanoplots entassés et surface de  $\text{SiO}_2$  pour les plots ramenés dans les zones balayées.

en mode dynamique oscillant sur un plus grand champ ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , figure 4.10c). La surface balayée apparaît nettement, avec une différence de hauteur de 4 nm entre la surface d'oxyde et les nanoplots de germanium. Les îlots de germanium balayés se retrouvent amoncelés sur deux bords, la pointe AFM les ayant poussés latéralement lors du passage en mode contact. La hauteur de ces amas atteint typiquement une centaine de nanomètres de hauteur, ce qui correspond à plusieurs dizaines de plots entassés. Les amas sont par conséquent des structures fragiles que l'imagerie, même en mode dynamique oscillant, conduit à progressivement détruire. Curieusement, aucun plot ne se retrouve poussé devant la pointe, si bien qu'il n'y a pas d'amas de plots aux deux autres bords du carré balayé.

Le faisabilité du déplacement de ces plots de germanium étant démontrée, il reste encore à fabriquer un amas de nanoplots qui soit isolé du reste de la couche continue. Pour cela, nous avons procédé à une deuxième étape en mode contact, à savoir le balayage d'une surface quatre fois moins grande (même largeur mais quart de longueur) et décalée de la moitié de la surface carrée déjà balayée, afin de ramener un ensemble de plots au milieu d'une surface de  $\text{SiO}_2$  uniquement. Les amas ainsi fabriqués sont visibles au centre des carrés balayés de la figure 4.10c) La hauteur des amas n'atteint plus alors que 35 nm (voir figure 4.10d). Nous avons ainsi fabriqué des amas de nanoplots de hauteur et de longueur variées. C'est sur ces différents amas que nous avons procédé à des expériences d'injection et de détection de charges. Une expérience menée avec succès est montrée sur la figure 4.11. Afin de rendre la charge plus facilement détectable, les plots ont été déposés sur une épaisseur relativement élevée de  $\text{SiO}_2$  : 25 nm, ainsi



**FIG. 4.11:** Chargement des amas de nanoplots de germanium. a) : Image AFM de l'amas après injection des charges à  $-10$  V pendant 5 s. Echelle des hauteurs : 60 nm. b) : Image EFM de l'amas : la charge s'est dispersée dans tout l'amas. Echelle des phases :  $7^\circ$ .

l'écrantage depuis la contre-électrode est limité. Les conditions de polarisation de la pointe de  $-10$  V pendant 5 s ont permis d'injecter et de détecter des charges (voir figure 4.11b) sans trop endommager la structure. La propagation de la charge à toute la structure, ainsi que dans le cas des plots lithographiés (voir la partie 4.2.2) est un phénomène assez surprenant, car on aurait pu s'attendre à ce que la présence d'oxyde sur la surface de chaque nanoplot interdise une telle propagation. Nous avons pris cependant toutes les précautions nécessaires afin de limiter la croissance spontanée de cet oxyde : en effet l'échantillon avait été élaboré dans la journée précédant l'expérience, puis transféré du bâti d'épitaxie où il était conservé sous ultra-vide au microscope à force atomique dans un flacon d'azote. L'échantillon n'a pas été exposé à l'air, et n'a donc pas pu s'oxyder de manière mesurable.

Inversement nous pouvons nous étonner que les électrons dispersés dans toute la ligne de nanocristaux ne conduisent pas à l'éclatement de ceux-ci sous l'effet d'une force répulsive. Or ces nanocristaux sont initialement en contact, et donc fortement liés par la force de van der Waals. La répulsion coulombienne n'est par conséquent pas à même de vaincre cette force à courte distance.

Par la suite, le déchargement s'effectue sur une échelle de temps de l'ordre de la dizaine de minutes. On observe un déchargement homogène, comme dans le cas des nanostructures lithographiées. Il est difficile d'expliquer ce phénomène car en ultra-vide il a été montré sur des nanocristaux de taille semblable que la charge était pratiquement constante au cours du temps [133]. Il semblerait que les charges fuient soient par le résidu d'eau qui demeure à la surface de l'échantillon, soit par les pièges du dioxyde de silicium sur lequel repose les nanocristaux.

Enfin, il est important de retenir que la procédure de chargement n'est pas aisée, car comme cela vient d'être évoqué, les structures ainsi créées sont fragiles et se détériorent sous le passage répété de la pointe en mode dynamique. A fortiori, la mise au contact de la pointe lors de la procédure d'injection peut donc se révéler endommageante. C'est la raison que nous avançons pour expliquer l'échec de l'injection dans

quelques cas de figure.

En définitive, ces nanocristaux de germanium se sont révélés difficiles à charger pour deux raisons : d'une part leur très petite taille n'autorise le chargement que de quelques électrons par nanocristal, ce qui n'est pas à portée de mesure en EFM. D'autre part leur exposition à l'air conduit très rapidement à leur oxydation plus ou moins complète : ils ne sont plus des objets confinant les charges. Nous avons remédié à ces inconvénients grâce au troisième type d'échantillon : les nanocristaux de silicium ont eux aussi un diamètre de quelques nanomètres seulement, ils sont cependant enfouis dans une matrice de dioxyde de silicium. Ainsi il n'y pas de risque d'oxydation à l'air. De plus la densité est telle que la mise au contact de la pointe AFM polarisée conduit invariablement au chargement de plusieurs milliers de ces nanocristaux. Ce type d'échantillon se prête alors bien à l'étude du comportement collectif au chargement.

## 4.4 Nanocristaux de silicium enfouis dans du $\text{SiO}_2$

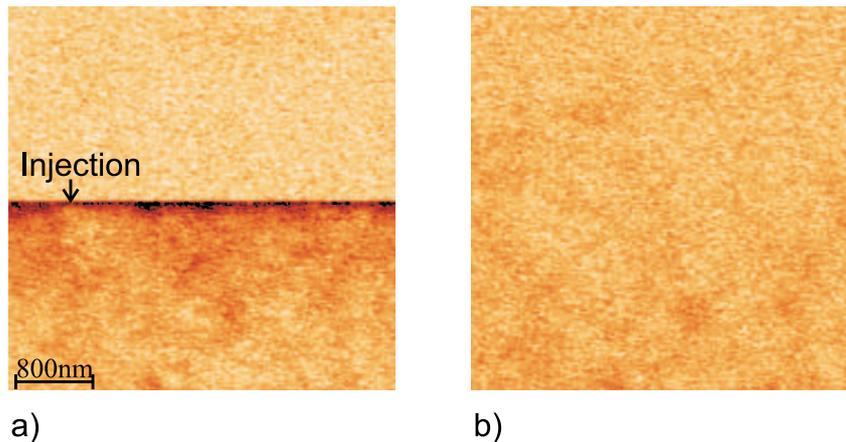
Ce troisième type d'échantillons, les nanocristaux de silicium enfouis dans une matrice de dioxyde de silicium, est celui auquel nous avons consacré le plus de recherches. Son comportement au chargement dépend en effet grandement de la densité et de l'homogénéité de ses nanocristaux. Depuis un comportement métallique jusqu'au comportement fortement confinant, il ouvre ainsi la voie à un large champ d'investigation.

### 4.4.1 Comportements au chargement

Nous avons mis en évidence à l'aide des échantillons présentés dans la partie 3.5.3 page 97, trois grands types de comportement à l'injection de charges.

#### **Echantillon E1 : comportement métallique**

Le premier échantillon, dénommé E1, possède le plus fort taux de silicium dans la couche de SRO. L'ajustement de la mesure de spectroscopie ellipsométrique fournit un taux de  $\sim 40\%$  de silicium dans la matrice de  $\text{SiO}_2$ , ce qui correspond à une couche de SRO de  $\text{SiO}_{0,81}$ . Ce pourcentage élevé de silicium suggère que la densité de nanocristaux est très grande, car il a été établi que la taille varie peu avec le taux de silicium déposé. Rappelons que la plus forte densité de nanocristaux observée en microscopie électronique à transmission est de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Cette hypothèse de haute densité est confirmée par les expériences de chargement par AFM que nous avons menées. Ainsi que l'illustre la figure 4.12, l'injection locale de charges par la pointe ne peut être correctement imagée, car les charges se dispersent dans le

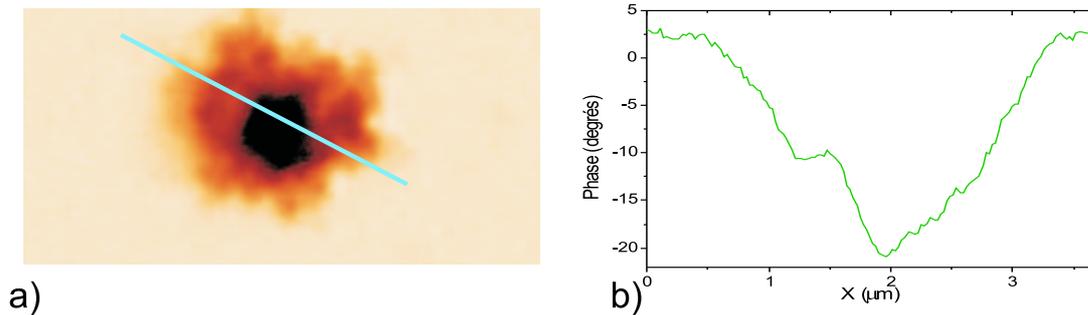


**FIG. 4.12:** Comportement au chargement de l'échantillon E1. Seules les images de signal EFM sont représentées, avec une pleine échelle de  $4^\circ$ . a) : L'injection de  $-10 \text{ V}/1 \text{ s}$  est effectuée à la moitié de l'image. Il apparaît des régions diffuses de charges. b) : Au retour, les charges ont déjà disparu.

réseau de nanocristaux sur une échelle de temps inférieure au temps caractéristique d'imagerie en microscopie. Afin de réussir à imager une partie des charges au moins, l'injection de  $-10 \text{ V}/1 \text{ s}$  est faite à mi-chemin du balayage, c'est-à-dire à l'endroit même où sont injectées les charges. De faibles contrastes du signal EFM, dispersés sur toute la surface imagée, indiquent que des charges se trouvent encore autour du point d'injection. Cependant elles ne perdurent pas car elles ont disparu sur l'image suivante. Nous avons par conséquent classé cet échantillon comme présentant un comportement *métallique*, c'est-à-dire laissant librement les charges circuler. Il faut cependant nuancer le terme "métallique" : s'il est juste que l'AFM ne permet pas d'imager correctement les charges injectées sur cet échantillon, en revanche la mobilité de ces charges est tout de même fortement réduite en comparaison avec un vrai métal. C'est pour cette raison que nous imageons au moins une partie des charges. Tout n'est question que d'échelle : la mobilité des charges à l'échelle du temps d'imagerie en AFM est très grande. A l'échelle de la mobilité des électrons dans un métal, elle serait certainement très petite.

### **Echantillon E2 : comportement partiellement confinant**

Le deuxième échantillon, dénommé E2, présente un taux bien inférieur de silicium : les mesures de spectroscopie ellipsométriques fournissent un taux de 8% environ. La couche de SRO est donc du  $\text{SiO}_{1,67}$  et la densité de nanocristaux est plutôt faible. Une expérience d'injection de charges à  $-10 \text{ V}$  pendant 10 s est représentée sur la figure 4.13. De toute évidence, l'échantillon E2 confine plutôt bien les charges, car il est tout à fait possible de les imager par EFM. La particularité de cet échantillon réside dans le contour rugueux de la zone chargée que l'on distingue très bien sur la figure 4.13a).

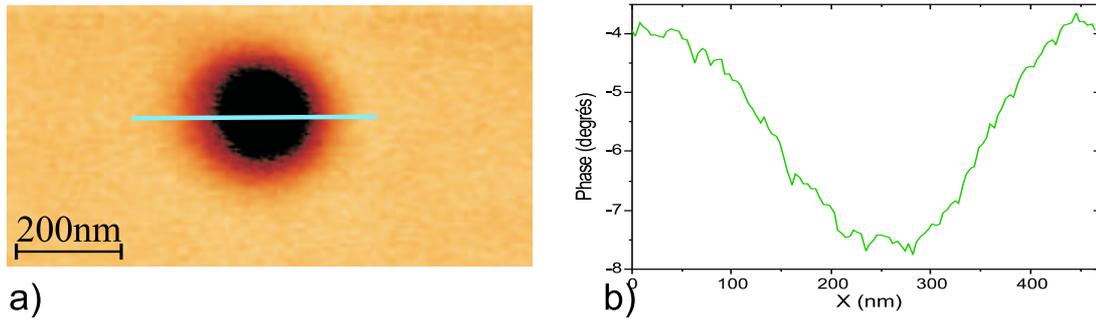


**FIG. 4.13:** Comportement au chargement de l'échantillon E2. Les conditions de chargement sont -10 V/10 s. a) : Image de signal EFM. La tache de charge est rugueuse. b) : Profil de l'image EFM montrant l'inhomogénéité des régions chargées.

Nous attribuons cette rugosité à la distribution inhomogène des nanocristaux au sein de la couche. Les charges, fixées dans les nanocristaux par blocage de Coulomb, ne font que refléter cette distribution. Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que la plus petite fréquence spatiale mesurée sur la figure est de l'ordre de la centaine de nanomètre. Or cette valeur correspond à la limite de résolution de l'EFM. Nous avons par conséquent conclu que le contour est certainement encore plus rugueux. C'est la méthode de mesure qui nous limite. Cette inhomogénéité ne se limite pas au contour du nuage d'électrons : comme le souligne le profil de charges de la figure 4.13b), la répartition même des électrons au sein du nuage n'est pas homogène. Il existe des régions dans lesquelles les électrons se regroupent préférentiellement. Il est donc possible sur cet échantillon de visualiser indirectement la distribution très inhomogène des nanocristaux. En outre, cet échantillon possède la propriété de laisser s'étaler dans le plan les électrons sur une échelle de temps mesurable par EFM. En d'autres termes, nous pouvons observer le mouvement de l'ensemble des électrons, et cela sur une échelle de l'heure. Cet étalement des charges fait l'objet d'une étude plus approfondie dans la partie 4.4.4, afin de déterminer quels mécanismes gouvernent la mobilité des électrons.

### Echantillon E3 : comportement fortement confinant

Le troisième échantillon, appelé E3, est quant à lui à l'opposé du premier : il confine très fortement et durablement les électrons injectés. Avec un taux de silicium mesuré par spectroscopie ellispométrique de 6% environ, sa densité de nanocristaux est la plus faible parmi les trois échantillons étudiés. Ainsi que l'illustre la figure 4.14a), les charges injectées se répartissent uniformément sur un disque autour du point d'injection. Le nuage d'électrons présente un profil ressemblant à une gaussienne (fig. 4.14b). Cette variation est un indice que la distribution de charges est uniforme. Si elle semble plus forte au centre du nuage, ceci est dû au fait de la taille non nulle de la sonde AFM qui détecte un signal avant d'être



**FIG. 4.14:** Comportement au chargement de l'échantillon E3. Les conditions de chargement sont -8 V/0,5 s. a) : Image de signal EFM. La tache de charge est un disque centré sur le point d'injection. b) : Profil de l'image EFM montrant la distribution homogène des charges.

à l'aplomb de la charge. Néanmoins, cette hypothèse demandant à être confirmée, nous avons poussé l'étude dans la partie 4.4.3 en partant de l'idée que si la distribution en charge dans les nanocristaux est uniforme, c'est qu'il y a un phénomène de saturation qui interdit de concentrer plus de charges. C'est cette saturation que nous abordons par la suite.

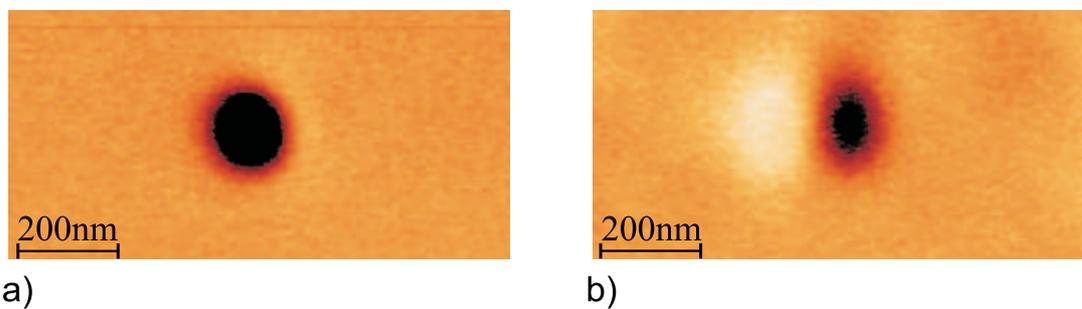
La particularité de cet échantillon réside de plus dans la stabilité de la charge injectée : non seulement la charge est détectable plusieurs heures après injection, mais les dimensions du nuage d'électrons ne présentent pas de variation. Ce phénomène est illustré par la figure 4.15. Afin de tracer le sigle "ESRF", la pointe est polarisée alternativement pour chaque lettre à -6 V puis +6 V, puis déplacée sur la surface à vitesse constante (typiquement 1  $\mu\text{m}$  par seconde). Pour l'imagerie EFM, la pointe est polarisée à -2 V, afin de faire apparaître un contraste entre les électrons et les trous injectés (fig. 4.15b). Les nuages



**FIG. 4.15:** Stabilité de la charge dans l'échantillon E3. Le sigle "ESRF" a été "écrit" avec des charges, en polarisant la pointe alternativement à -6 V et +6 V. a) Image de topographie de  $1,5 \times 3 \mu\text{m}^2$ . Les charges apparaissent comme une hauteur apparente. b) : Image EFM effectuée en polarisant la pointe à -2 V. La polarité des charges est mise en valeur : contraste clair pour les électrons, contraste sombre pour les trous. c) : Image EFM effectuée 4 heures après injection. La pointe est polarisée à +1 V. Le sigle est toujours bien lisible, les nuages d'électrons ne sont pas étalés mais seulement estompés.

s'estompent bien au fur-et-à-mesure du temps, mais ne s'étalent pas (fig. 4.15c). Ceci est d'autant plus surprenant que l'on s'attend à une attraction entre électrons et trous tendant à la recombinaison de ces charges. Cette observation est une indication que les électrons sont très fortement liés aux nanocristaux. Malgré la forte répulsion qui existe entre les électrons, la mobilité des charges est nulle. Nous expliquerons ce phénomène dans la partie 4.4.3 par le blocage du passage d'un nanocristal à l'autre par effet tunnel. Cet effet serait en effet impossible du fait de la saturation en charge des nanocristaux, sauf à la périphérie du nuage.

Afin de mettre en évidence le confinement très fort des charges au sein des nanocristaux, nous avons tenté des expériences de déchargement (voir figure 4.16). Immédiatement après avoir injecté des élec-



**FIG. 4.16:** Déchargement de l'échantillon E3. a) : Image EFM après injection d'électrons dans les conditions -12 V/0,5 s. b) : Image EFM après injection de trous (+12 V/0,5 s) décalé de 200 nm par rapport au nuage des électrons. La pointe est polarisée à -1 V, afin de faire ressortir le contraste entre charges positives et négatives. Au lieu de se recombiner, électrons et trous se cotoient.

trous dans les conditions -12 V/10 s, une image EFM est enregistrée (fig. 4.16a). Ensuite la pointe est remise au contact au même emplacement, cette fois avec une polarisation de +12 V pendant 10 s. Au lieu de décharger les nanocristaux, des trous sont injectés juste à côté des électrons (fig. 4.16b). Le profil sur la figure 4.16c) met en évidence une zone à l'interface des deux nuages qui n'est pas chargée. Cette situation est stable et n'évolue pas dans le temps, si ce n'est que les deux nuages s'estompent progressivement. Au vu de la stabilité de la charge, le cas de figure dans lequel les charges ne se trouveraient pas dans les nanocristaux mais dans le volume du  $\text{SiO}_2$  peut être écarté. En effet, la situation où le déchargement ne pouvait s'effectuer a déjà été rencontrée pour un échantillon de  $\text{SiO}_2$ . Il avait alors été conclu que les charges se dispersaient dans le volume de l'oxyde au lieu de rester en surface. Cependant, aucun échantillon de dioxyde de silicium n'a jamais présenté des temps de rétention aussi longs.

Les nanocristaux sont donc indispensables à la rétention des charges, cependant leur densité joue un rôle critique. Comme l'illustrent les trois échantillons présentés ci-dessus, des comportements aussi

extrêmes que métallique ou bien fortement confinant peuvent être rencontrés. Le régime intermédiaire est quant à lui le plus délicat à obtenir. En effet, les échantillons E2 et E3 possèdent des taux de silicium (et donc des densités de nanocristaux) très proches, respectivement de 8 et 6%, et présentent pourtant des comportements au chargement très dissemblables. Cette frontière très fine entre confinement fort et confinement partiel nous mène à penser que la conduction obéit à un phénomène de percolation dicté par les distances inter-cristaux. En effet, un mécanisme de transfert très probable pour l'électron d'un nanocristal vers son voisin est l'effet tunnel. Or, cet effet possède une dépendance exponentielle avec la largeur de la barrière de potentiel à franchir. Une variation de 5 Å de cette distance entraîne une variation de la probabilité de passage de plusieurs ordres de grandeurs [89]. En pratique, la reproductibilité d'un échantillon tel que l'échantillon E2 est très délicate à obtenir : il suffit que le temps de passage entre deux nanocristaux varie de trois ordres de grandeur pour que la mobilité des électrons apparaisse par mesure EFM soit comme nulle, soit comme trop rapide pour être mesurable. Nous mesurons ici l'importance de l'échantillon E2. En pratique, tous les échantillons qui nous ont été fournis par la suite, même ceux fabriqués dans les mêmes conditions que l'échantillon E2, ont présentés des comportements soit métallique, soit fortement confinant. Des gradients éventuels de température à l'intérieur du four de recuit influençant sur la nucléation des nanocristaux est une explication avancée pour justifier le manque de reproductibilité des échantillons.

#### 4.4.2 Nombre de charges par nanocristal

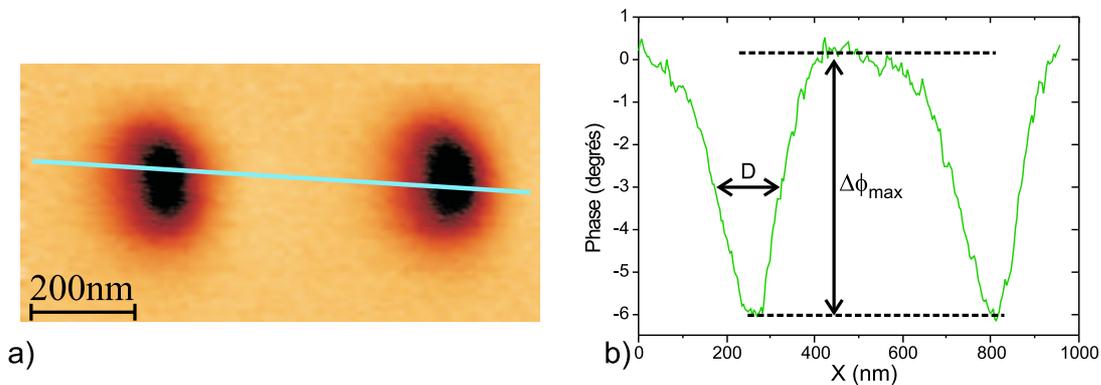
Pour la suite des expériences, menées sur les échantillons E2 et E3, il est indispensable d'estimer le nombre d'électrons que l'on injecte par nanocristal. Avant de nous livrer à une détermination expérimentale de cette densité électronique, nous pouvons considérer l'énergie électrostatique associée au chargement d'un nanocristal. Ainsi que cela a été établi dans la partie 3.1.2, une nanostructure de silicium, de dimension inférieure à 10 nm, et enrobée dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ , possède une capacité de l'ordre de l'attofarad. Ceci entraîne une énergie de charge  $e^2/2C$  de l'ordre de la centaine de milli-électronvolts. Cette énergie coulombienne est à comparer avec l'énergie d'activation thermique, qui s'élève à température ambiante à  $k_B T = 26$  meV. Les nanostructures ne se chargent par conséquent pas par activation thermique, il faut appliquer une différence de potentiel de  $e/2C$  pour faire entrer un premier électron dans la nanostructure. Un deuxième électron voulant entrer dans la nanostructure devra vaincre la répulsion coulombienne du premier électron et posséder une énergie  $3e^2/2C$ , ce qui constitue déjà une énergie considérable. Le phénomène de blocage de Coulomb a donc tendance à limiter le nombre d'électrons par nanocristal à un.

Les mesures du nombre de charges injectées par l'EFM viennent confirmer cette hypothèse. Avec des nanocristaux de silicium de taille semblable, S. Tiwari *et al.* estiment à 1 le nombre de charge par

nanocristal après chargement [93]. La méthode de détermination du nombre de charges par mesure de la variation de phase fournit de plus des densités de charges de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , soit sensiblement la même valeur que la densité de nanocristaux. Ces densités ont été mesurées par C. Guillemot *et al.* [134], qui ont détecté 180 charges dispersées sur une surface de  $126\,000 \text{ nm}^2$ . Avec une densité électronique de  $1,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , ils ont conclu que pour l'échantillon considéré (l'échantillon E2), cela revenait à un taux d'occupation de 50% des nanocristaux. Dans la partie suivante, nous avons essayé de savoir si ce taux pouvait être augmenté, jusqu'à atteindre une saturation du nombre de charges par nanocristal.

#### 4.4.3 Régime de confinement fort : étude de la saturation

Pour cette étude de la saturation de la charge, nous avons choisi l'échantillon le plus stable pour la rétention des charges : l'échantillon E3. De plus, cet échantillon présentant un nuage de charges uniforme, il est plus aisé de définir des dimensions caractéristiques représentatives du chargement. Ainsi, au lieu de déterminer la charge, ce qui nous oblige à faire une modélisation de l'interaction pointe-surface, nous ne nous sommes intéressés qu'au signal EFM brut, qui est proportionnel au nombre de charges. Deux mesures sont représentatives de la charge injectée et de sa densité : d'une part la variation de phase maximale  $\Delta\phi_{max}$ , et d'autre part la largeur à mi-hauteur du nuage de charge,  $D$ . La figure 4.17 illustre comment ces deux paramètres sont définis expérimentalement. Les expériences consistent à injecter des

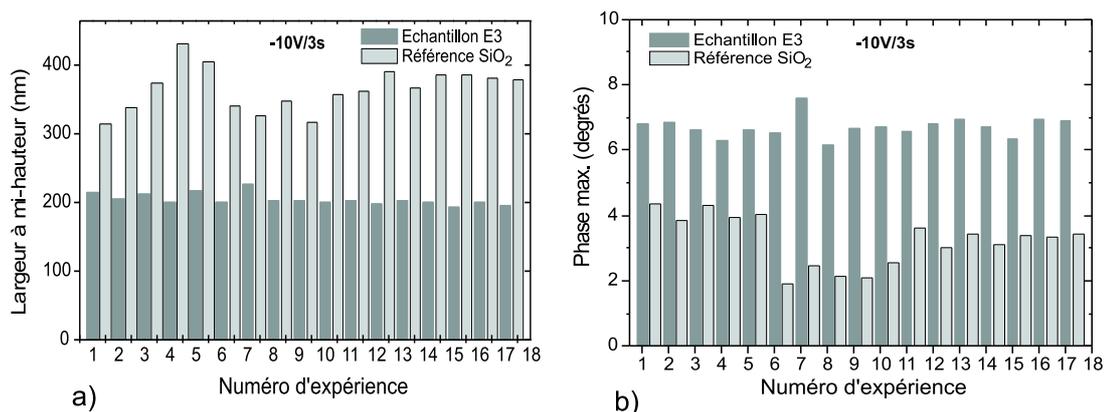


**FIG. 4.17:** Définitions des paramètres significatifs du nuage de charge sur l'échantillon E3. a) : Image EFM de deux chargements à  $-10 \text{ V}/3 \text{ s}$ . b) : Profil de chargement, et définitions de la variation de phase maximale  $\Delta\phi_{max}$  ainsi que de la largeur à mi-hauteur  $D$ .

charges à une tension constante mais en faisant varier le temps d'injection, typiquement entre 0,1 et 10 secondes. L'étude est menée dans les mêmes conditions sur l'échantillon E3 et sur un échantillon référence de 25 nm de  $\text{SiO}_2$ .

### Reproductibilité de l'injection de charges

Afin de vérifier la validité des mesures de phase, nous avons dans un premier temps testé la reproductibilité de l'expérience. Pour ce faire, nous avons procédé un grand nombre de fois à l'injection de charges dans les conditions  $-10 \text{ V}/3 \text{ s}$ , sur l'échantillon E3 d'une part et sur l'échantillon de référence d'autre part. Les résultats se trouvent sur la figure 4.18. Avec une dispersion de la largeur à mi-hauteur de

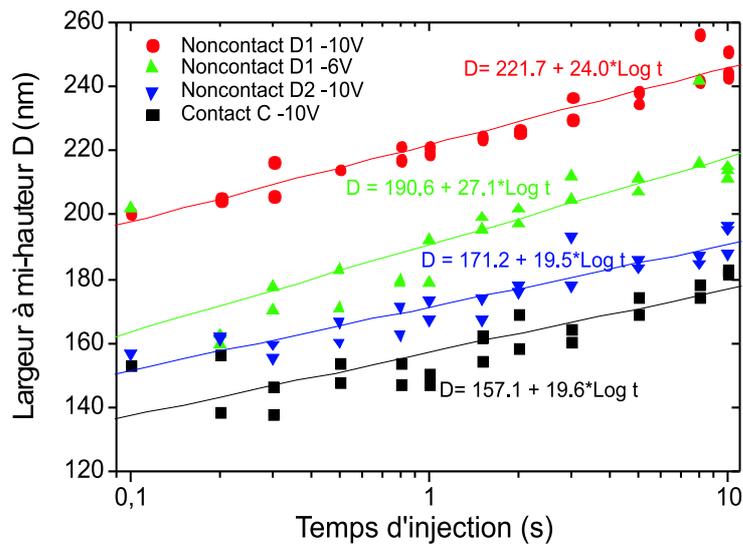


**FIG. 4.18:** Reproductibilité de l'injection de charges sur l'échantillon E3 et sur l'échantillon référence. La même pointe a été employée pour les deux échantillons, avec des conditions de chargement de  $-10 \text{ V}/3 \text{ s}$ . a) : Largeur à mi-hauteur du nuage de charges. b) : Variation maximale de phase, mesurée au centre du nuage de charges. La reproductibilité est excellente sur E3, correcte sur l'échantillon de référence.

4 et 9% respectivement pour les échantillons E3 et de référence, la reproductibilité est satisfaisante. De plus, le diamètre plus faible dans le cas de l'échantillon de nanocristaux, associé à une variation de phase plus forte, sont tous deux des indications que les électrons sont plus fortement confinés en présence de nanocristaux. Pour un nuage injecté statique, il apparaît que la présence des nanocristaux permet d'augmenter la densité surfacique de charges. Ceci est confirmé par le temps de rétention nettement supérieur de l'échantillon E3 par rapport à l'échantillon de référence. En effet, rappelons que la charge sur l'échantillon E3 peut être détectée pendant plusieurs heures, tandis que sur une couche de  $\text{SiO}_2$ , cette rétention n'atteint que quelques minutes. Cet ensemble de différences expérimentales bien marquées soulignent encore une fois le rôle important des nanocristaux de silicium pour la rétention des charges.

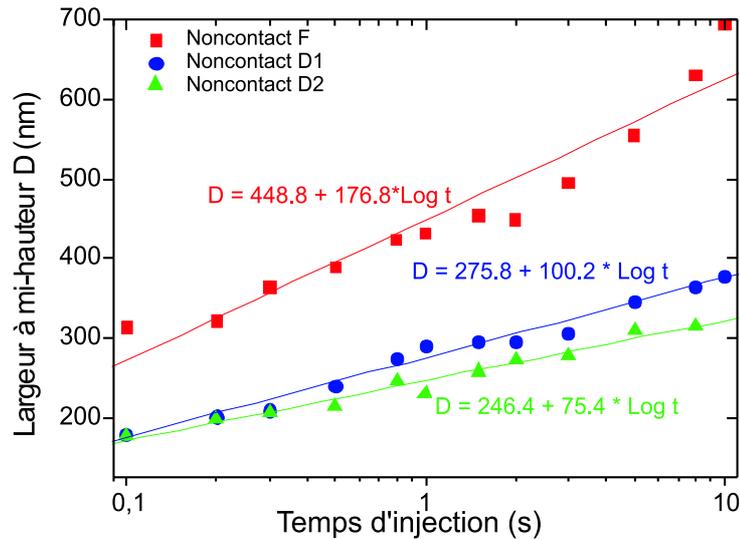
### Injection sur temps croissant

La reproductibilité de nos expériences prouvée, nous nous sommes penchés sur l'évolution du diamètre du nuage d'électrons avec le temps d'injection. Pour cela, des injections à  $-6 \text{ V}$  ou à  $-10 \text{ V}$  sur des temps allant de 0,1 à 10 secondes ont été menées. Plusieurs pointes ont été employées, afin d'évaluer



**FIG. 4.19:** Chargement de l'échantillon E3 en fonction du temps d'injection. Le diamètre est défini comme la largeur à mi-hauteur du nuage. Les données expérimentales sont représentées par des symboles, les ajustements sont en trait plein. Quelle que soit la pointe employée ou la tension d'injection, le diamètre présente une évolution logarithmique avec le temps d'injection.

l'influence de raideurs différentes sur la mesure. La figure 4.19 donne le graphe résumant ces expériences sur l'échantillon E3. Bien que décalées verticalement les unes par rapport aux autres, les allures des 4 courbes tracées sont très semblables. Le diamètre du nuage de charges obéit à une loi logarithmique du temps d'injection. Le diamètre "initial" (défini pour un temps d'injection de 1 s) prend une valeur en moyenne de  $185,2 \pm 24,2$  nm, tandis que la pente vaut elle  $22,6 \pm 3,2$  nm sur une échelle de temps logarithmique. Une même pointe, dénommée "noncontact D1" a été utilisée pour deux expériences successives : une fois avec une tension d'injection de -10 V, puis une autre fois avec une tension d'injection de -6 V. Ces tensions n'influent pas sur la pente des courbes, qui sont respectivement de 24,0 et 27,1. En revanche, les deux courbes sont décalées verticalement, ce qui indique que pour un temps d'injection donné, plus de charges sont injectées à -10 V qu'à -6 V. De plus, plus la pointe est raide, moins bonne est sa résolution en mesure EFM. Néanmoins, la tension d'injection n'est pas le seul facteur à influencer sur la pente des courbes : ainsi la courbe obtenue avec la pointe nommée "noncontact D2", avec une tension d'injection de -10 V possède un diamètre initial inférieur à la courbe obtenue avec la pointe "noncontact D1" à -6 V. Nous expliquons ceci par une constante de raideur plus élevée pour la pointe "noncontact D2" que pour la pointe "noncontact D1". Cette observation est confirmée par la 4<sup>e</sup> courbe, obtenue à l'aide de la pointe dénommée "contact C". Cette pointe, qui est en effet la plus raide parmi les 3 utilisées, fournit le diamètre initial le plus faible.



**FIG. 4.20:** Chargement de l'échantillon de référence en fonction du temps d'injection. La tension d'injection est toujours -10 V. Le diamètre est défini comme la largeur à mi-hauteur du nuage. Les données expérimentales sont représentées par des symboles, les ajustements sont en trait plein. Ainsi que pour l'échantillon E3, le diamètre présente une évolution logarithmique avec le temps d'injection, avec cependant un diamètre initial et une pente bien supérieures.

La similitude des résultats quelle que soit la pointe choisie et la tension d'injection suggèrent que ni la constante de raideur, ni la tension d'injection (du moins pour la plage couverte) n'ont d'influence réellement déterminante sur l'allure générale des courbes. Avec une progression logarithmique en fonction du temps d'injection, l'étalement des charges sur la surface est difficile. Afin d'estimer si cette progression lente est causée par la présence des nanocristaux, les mêmes expériences ont été menées sur l'échantillon de référence. Les résultats sont consignés sur la figure 4.20. La dépendance logarithmique avec le temps d'injection est également mise en évidence. Cependant les valeurs expérimentales diffèrent grandement de celles obtenues sur l'échantillon E3. Le diamètre initial, malgré le fait que toutes les expériences ont été faites avec une tension d'injection de -10 V, varie sur une large plage de valeurs entre 246 et 449 nm. De même, la pente est beaucoup plus élevée que dans le cas de l'échantillon E3, elle varie également sur une très large plage de valeurs entre 75,4 et 176,8 sur une échelle de temps logarithmique. L'étalement des charges est donc sur du SiO<sub>2</sub> plus aisé que dans le cas des nanocristaux, mais également plus aléatoire au vu de la distribution des valeurs de pente et de diamètre initial.

Une explication de ces variations de valeurs d'une expérience à l'autre peut être avancée en considérant la qualité du contact pointe-surface lors de la procédure d'injection. Pour l'échantillon E3, la résistance entre les nanocristaux est très élevée, au point que c'est elle qui limite l'étalement des charges. Au contraire, dans le cas de l'échantillon de référence, la résistance qui s'oppose à l'étalement des charges

est plus faible (ceci est corroboré par le large diamètre initial ainsi que le faible temps de rétention.). La résistance du contact pointe-surface devient alors non négligeable. Or nous ne contrôlons pas parfaitement ce contact : rappelons que le programme d'injection des charges réduit la consigne d'amplitude pratiquement à zéro : la pointe ne cesse donc pas d'être excitée mécaniquement, bien que son amplitude soit nulle. Des sauts hors-contact, liés à la raideur du cantilever, peuvent alors être envisagés, ils influent sur la qualité du contact et donc sur sa résistance.

### Mécanismes de saturation du nuage de charges

La progression du diamètre du nuage demeure une fonction du logarithme du temps, que ce soit en présence de nanocristaux ou non. En d'autres termes, la saturation des nanocristaux, c'est-à-dire l'arrêt de l'augmentation du diamètre du nuage de charges, est possible, mais sur un temps d'injection infini ! Nous expliquons ce phénomène par un mécanisme d'injection de charges dans les nanocristaux par émission de champ (effet Fowler-Nordheim), contre-carré par une forte interaction coulombienne des charges piégées dans les nanocristaux. Fortement liés aux nanocristaux, les charges ne peuvent plus bouger sauf par passage par effet tunnel d'un nanocristal à l'autre, ce qui réduit considérablement leur mobilité.

Comme cela a été exposé dans la partie 3.1.2 au chapitre 3, pour des tailles de nanocristal de quelques nanomètres de diamètre, l'énergie de charge  $e^2/C$  est telle qu'elle est supérieure à l'énergie thermique  $k_B T$ , même à température ambiante. En effet, une capacité de l'ordre de l'attofarrad entraîne une énergie de charge de l'ordre de 130 meV, bien supérieure à l'énergie d'activation thermique de 26 meV à température ambiante. Ce blocage de Coulomb est la raison du nombre limité d'électrons qui peuvent se trouver à la fois dans un seul nanocristal. Nous avons établi que pour nos échantillons, cette densité atteignait au maximum 1. La densité électronique vaut donc au mieux la densité de nanocristaux  $\sigma$ . Par la suite, par souci de simplification, nous la prendrons égale à  $\sigma$ .

Lors de la phase d'injection, la couche de 25 nm de dioxyde de silicium située sous les nanocristaux interdit tout passage direct des électrons de la pointe vers le substrat. Tous les électrons injectés se retrouvent par conséquent piégés dans les nanocristaux, ou éventuellement dans le dioxyde de silicium, mais avec un temps de rétention nettement inférieur à celui des nanocristaux (rappelons que le temps de rétention est de quelques heures pour l'échantillon E3, tandis qu'il est de quelques minutes sur du  $\text{SiO}_2$ ). La charge  $q$  injectée s'exprime grâce au diamètre du nuage et à la densité de nanocristaux :  $q = \frac{\pi}{4} D^2 \sigma$ , si bien que le courant d'injection  $I$  prend pour expression :

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{\pi \sigma D}{2} \frac{dD}{dt}. \quad (4.9)$$

Compte-tenu du fort champ électrique qui s'établit lors de l'injection, de l'ordre de  $10^8 \text{ V.m}^{-1}$ , il est

raisonnable de faire l'hypothèse qu'un régime de Fowler-Nordheim gouverne le passage des charges de la pointe vers la surface. Les électrons de la pointe sont alors forcés de franchir la barrière de SiO<sub>2</sub> pour rejoindre les nanocristaux, du moins dans les premiers instants de l'injection. D'une manière simplifiée, le courant Fowler-Nordheim  $I_{FN}$  s'exprime par :

$$I_{FN} \propto \Delta V^2 \exp\left(\frac{-\alpha}{\Delta V}\right), \quad (4.10)$$

où  $\Delta V$  dénote la différence de potentiel entre la pointe et la surface, et  $\alpha$  est un coefficient positif exprimé en volts. En faisant l'hypothèse d'une distribution de charges homogène, la différence de potentiel au centre du nuage s'exprime comme :

$$\Delta V = V_{pointe} - \frac{\sigma D}{4\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}}. \quad (4.11)$$

L'équation (4.11) détermine l'extension maximale du nuage de charges lorsque  $\Delta V = 0$ , c'est-à-dire lorsque les charges injectées sur la surface compensent le potentiel de la pointe. Le diamètre maximal  $D_{max}$  vaut alors  $\frac{4V_{pointe}\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}}{\sigma}$ . Pour une tension de polarisation de la pointe  $V_{pointe} = 10$  V, et une densité de nanocristaux  $\sigma = 3 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>, il en découle que  $D_{max} = 3$  μm. Au vu des figures 4.19 et 4.20, ce diamètre est loin d'être atteint. Il faudrait un temps infini pour le faire, compte tenu de la dépendance logarithmique avec le temps. Après 10 secondes d'injection le diamètre varie entre 200 et 300 nm, ce qui correspond à un potentiel de surface au centre du nuage de 0,7 à 1,0 V. Ceci est insuffisant pour supprimer l'émission de champ de la pointe. L'injection est ralentie à cause de la saturation, par effet de blocage de Coulomb, des sites situés immédiatement sous la pointe.

A partir des équations (4.9) et (4.10), l'équation différentielle qui gouverne  $D(t_{inj})$  peut être déduite :

$$\frac{dD}{dt} \propto \frac{2}{\pi\sigma D} \left( V_{pointe} - \frac{\sigma D}{4\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}} \right)^2 \exp\left[ \frac{-\alpha}{V_{pointe} - \frac{\sigma D}{4\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}}} \right]. \quad (4.12)$$

Cette équation ne nous donne pas directement la dépendance du diamètre avec le temps d'injection. Cependant, nous pouvons en déduire les comportements asymptotiques aux temps courts et longs d'injection. Ainsi, dans les premiers temps d'injection, lorsque le diamètre est encore petit,  $dD/dt$  tend vers une fonction proportionnelle à  $1/D$ . Alors :

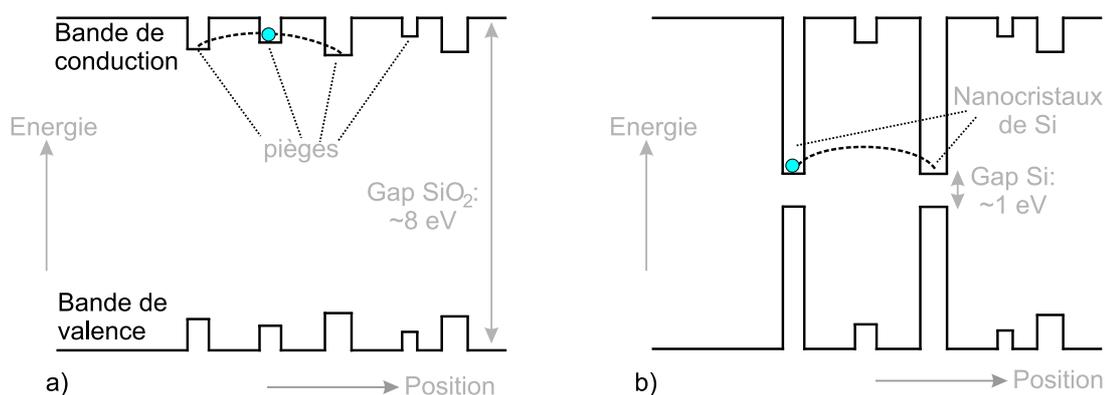
$$D(t_{inj}) \propto \sqrt{t_{inj}} \quad \text{lorsque } t_{inj} \rightarrow 0. \quad (4.13)$$

Ce régime n'est pas observé dans le cadre de nos expériences, cependant il est possible que ce comportement asymptotique se produise sur une échelle de temps inférieure à la fourchette de temps de 0,1 à 10 secondes étudiée. Ce comportement ne nous est alors pas accessible. A l'autre extrémité, l'équation (4.12) présente une asymptote lorsque la différence de potentiel  $\Delta V$  tend vers 0 (ou, de manière équivalente lorsque  $D$  tend vers  $D_{max}$ ). La dérivée du diamètre par rapport au temps d'injection  $dD/dt$

tend dans ce cas vers 0. Cette limite, atteinte à cause de la saturation de la zone chargée, est elle expérimentalement déduite de la dépendance logarithmique avec le temps.

Nous expliquons le mécanisme de transport des charges comme suit : dans la phase initiale de contact de la pointe avec la surface, les charges sont forcées de franchir la barrière de potentiel que constitue la matrice de dioxyde de silicium. En effet, le champ électrique établi de quelques  $10^8 \text{ V.m}^{-1}$  conduit à une injection de type Fowler-Nordheim. Une première saturation, certainement très rapide, prend place lorsque tous les nanocristaux se trouvant immédiatement sous la pointe se retrouvent chargés par un électron. Le blocage de Coulomb empêche d'autres électrons d'être injectés. Simultanément, les électrons piégés dans les nanocristaux se repoussent fortement entre eux, créant ainsi un fort champ électrique dans le plan des nanocristaux. Ce champ radial aurait tendance à faire "exploser" le nuage des électrons, si ceux-ci n'étaient pas fortement liés aux nanocristaux. Le phénomène d'explosion de Coulomb est en effet un mécanisme ayant fait l'objet d'études approfondies, notamment théoriques [33]. Dans notre cas de figure, seuls les électrons ayant un site inoccupé à côté du leur peuvent passer par effet tunnel au nanocristal voisin. En d'autres termes, seuls les électrons situés à la périphérie du nuage ont la possibilité de bouger. Pendant l'injection, le diamètre du nuage ne cesse d'augmenter car au fur-et-à-mesure que les électrons en périphérie passent par effet tunnel aux nanocristaux inoccupés, de nouveaux électrons sont alimentés par la pointe. Dès que l'injection est finie, les électrons se redistribuent sur les nanocristaux inoccupés de telle manière à minimiser la répulsion coulombienne, mais cela dans la limite de ce que leur permet le passage par effet tunnel. Par la suite, la situation devient statique, et le diamètre du nuage n'évolue plus au cours du temps.

La figure 4.21 tente d'expliquer par un diagramme énergétique la différence de comportement entre l'échantillon de référence et un échantillon contenant des nanocristaux de silicium enfouis. Lorsqu'il n'y a qu'un oxyde de silicium (fig. 4.21a), les charges injectées se retrouvent piégées dans les défauts de l'oxyde. Ceux-ci sont nombreux car l'oxyde est amorphe et peut contenir des impuretés. Par contre le confinement énergétique de ces défauts est faible : les charges peuvent en partie rejoindre la bande de conduction du  $\text{SiO}_2$  et être évacuées. La deuxième possibilité pour ces charges est de passer par effet tunnel d'un piège à l'autre afin de rejoindre finalement le substrat. Dans l'un et l'autre cas, cela résulte en une évacuation rapide des charges, ce que nous observons expérimentalement. Lorsqu'en revanche des nanocristaux de silicium sont présents (fig. 4.21b), les charges injectées s'y retrouvent piégées car la situation énergétique y est plus favorable. La fuite par la bande de conduction devient alors impossible car la barrière énergétique à franchir devient trop élevée. Quant au passage par effet tunnel d'un nanocristal à son voisin, il dépend grandement de la densité et donc de la distance moyenne entre nanocristaux. Dans le cas de l'échantillon E3, où la densité mesurée est la plus faible, le passage par effet tunnel est très improbable, ce qui explique que les charges sont fortement liées à leur site de localisation et sont



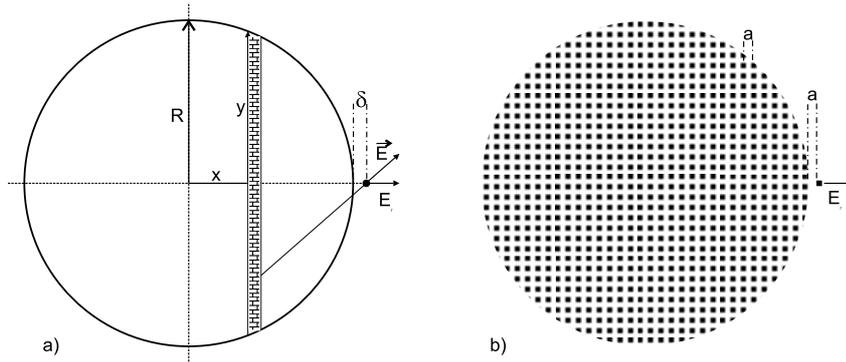
**FIG. 4.21:** Diagrammes énergétiques de 2 types d'échantillon. a) : Échantillon de référence. Les électrons injectés sont piégés dans des défauts de l'oxyde. La faible profondeur du puits énergétique ainsi que la forte densité de ces pièges permet aux charges de s'évacuer rapidement, soit par la bande de conduction soit par effet tunnel d'un piège vers son voisin. b) : Échantillon de nanocristaux de silicium. Les électrons injectés, même s'ils sont d'abord piégés par les défauts de l'oxyde, rejoignent les sites de nanocristaux qui leur sont énergétiquement plus favorables. De là ils ne peuvent plus rejoindre la bande de conduction. Le passage par effet tunnel au nanocristal voisin dépend de la densité de nanocristaux.

observables pendant des heures.

### Evaluation du champ électrique radial en bord de nuage

Afin d'étayer le mécanisme d'étalement de la charge proposé, nous avons estimé le champ électrique radial qui s'établit en présence des nanocristaux à la périphérie du nuage. Pour cela, nous avons considéré le cas où tous les nanocristaux sont occupés par un électron à l'intérieur du diamètre chargé. Deux modélisations sont envisagées : la première comprend une distribution homogène de charges par unité de surface  $\sigma$ , tandis que la deuxième possède un nombre discret de sites chargés, distribués sur des intervalles réguliers. La figure 4.22 illustre les deux modélisations. Pour la première modélisation (fig. 4.22a), une intégration sur tous les éléments de charge est menée. Le calcul peut être simplifié en ne prenant en compte la contribution de chaque élément que dans l'axe des  $x$ . En effet, par raison de symétrie, le champ électrique selon l'axe des  $y$  s'annule. Dans un premier temps, la contribution d'une bande de charge perpendiculaire à l'axe des  $x$  et de hauteur  $Y$  est déterminée, puis toutes les bandes du disque sont sommées. La contribution au champ électrique selon l'axe des  $x$  d'une bande de hauteur  $Y$  située à une distance  $d$  du point en lequel on veut connaître le champ s'exprime par :

$$dE_x = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}d} \frac{Y}{\sqrt{Y^2 + d^2}}. \quad (4.14)$$



**FIG. 4.22:** Modélisations du nuage de charges. a) : Modèle continu, avec une densité de charges surfacique  $\sigma$ . Le champ électrique radial est déterminé en bord du nuage par intégration de l'interaction coulombienne pour chaque élément chargé  $\sigma dx dy$ . Le champ est calculé sur l'axe  $x$  à une distance  $\delta$  du nuage. b) : Modèle discret, les charges sont ponctuelles et espacées régulièrement de  $a$ . Le champ électrique radial est obtenu par sommation numérique de l'interaction avec toutes les charges.

$\lambda$  est la densité linéique de charge, elle est égale à  $\sigma dx$ . Le champ total est ensuite obtenu en sommant les contributions de chaque bande du disque de rayon  $R$ . Pour cela, la hauteur  $Y$  est remplacée par  $\sqrt{R^2 - x^2}$ , la distance  $d$  est remplacée par  $R - x + \delta$ , et le champ est sommé sur tous les  $x$  entre  $-R$  et  $R$ . L'expression du champ total devient :

$$E_r = E_x = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}} \int_{-R}^R \frac{\sqrt{R^2 - x^2}}{R + \delta - x} \frac{dx}{\sqrt{(R + \delta)^2 - 2(R + \delta)x + R^2}} \quad (4.15)$$

L'intégrale ne trouve pas de solution analytique, elle est donc résolue numériquement à l'aide d'un logiciel de résolution mathématique (Mathematica). Il s'agit maintenant de donner des valeurs aux paramètres introduits dans le problème, à savoir le rayon du nuage de charges  $R$  et la distance  $\delta$  qui sépare le disque du point où l'on veut déterminer le champ électrique (si  $\delta$  est nul, l'intégrale diverge). Pour la résolution, seuls les rapports entre  $R$  et  $\delta$  sont significatifs et non pas leur valeur absolue. Le tableau 4.1 donne les valeurs de l'intégrale  $I$  (sans le préfacteur physique) pour quelques rapports  $R/\delta$ . Le préfac-

Rapport $R/\delta$	Valeur de l'intégrale $I$
$10^2$	4,66
$10^3$	6,98
$10^4$	9,28

**TAB. 4.1:** Valeurs de l'intégrale  $I$  donnant le champ électrique radial produit par un disque chargé uniformément en un point situé à la périphérie du disque.

teur physique  $\frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\epsilon_{SiO_2}}$ , donne pour  $\sigma = 3 \times 10^{11}$  électrons.cm<sup>-2</sup> =  $4,8 \times 10^{-4}$  C.m<sup>-2</sup> une valeur de

$2, 2 \times 10^6 \text{ V.m}^{-1}$ . De plus, le nuage de charges possède typiquement un rayon de 200 nm, et les nanocristaux sont distants de 2 à 3 nm, soit un rapport  $R/\delta$  de  $10^2$  environ. Le champ électrique qui s'applique sur un nanocristal à la périphérie du disque chargé atteint les  $10^7 \text{ V.m}^{-1}$ , une valeur suffisante pour faire passer les électrons par effet tunnel au nanocristal voisin.

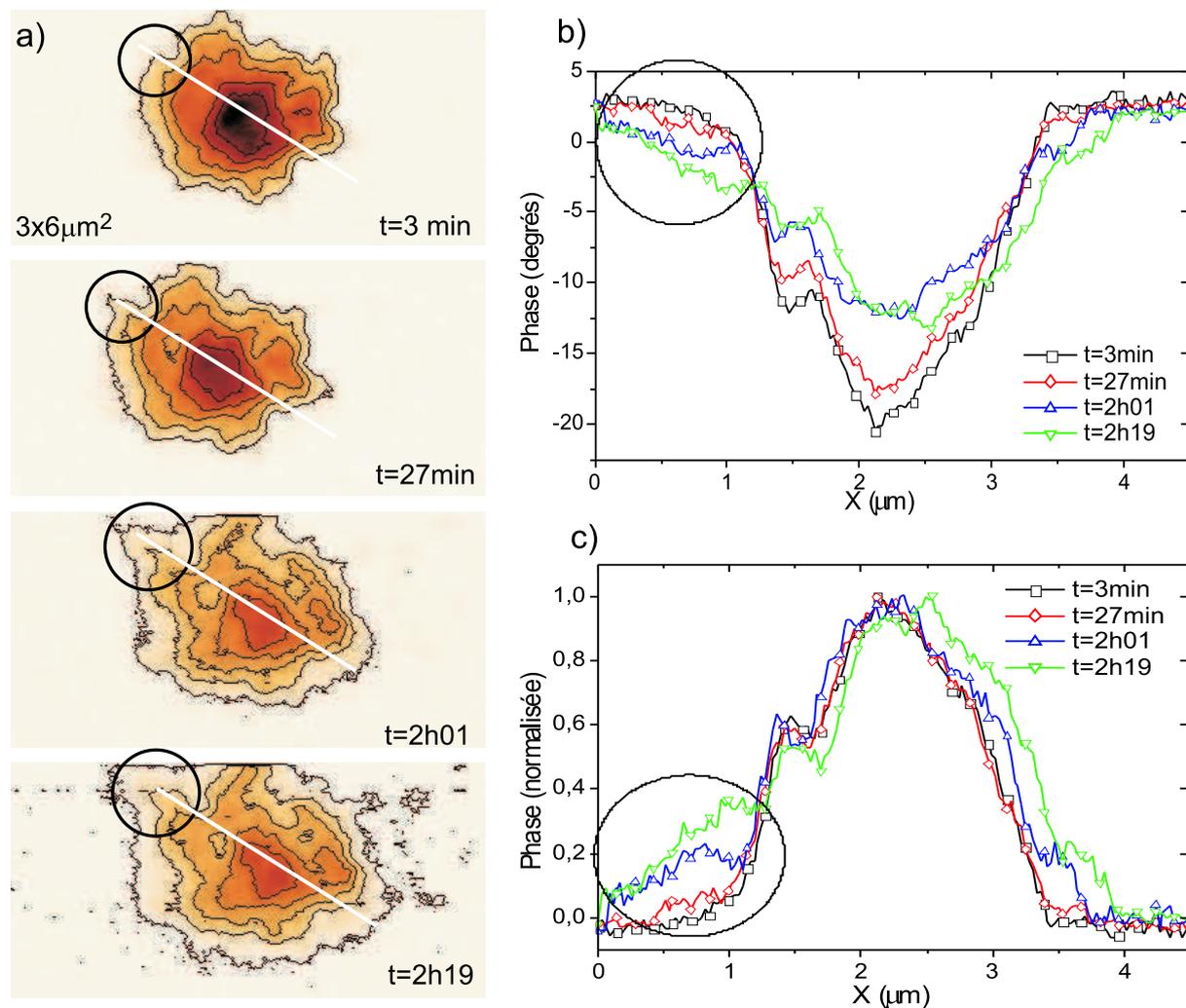
La deuxième modélisation (fig. 4.22b) consiste à sommer deux à deux l'interaction entre deux charges ponctuelles. On considère que chaque point porte une charge élémentaire, et l'on adapte leur espacement  $a$  de telle manière à ce que la densité de charge corresponde à la valeur expérimentale  $\sigma$ . Il vient  $a = 18 \text{ nm}$ . La sommation numérique fournit des résultats comparables à la première modélisation, venant ainsi confirmer les valeurs obtenues et la possibilité de passage par effet tunnel des électrons depuis un nanocristal vers un autre inoccupé. Cependant cette modélisation présente aussi ses limites, car à espacement  $\delta$  constant, plus le rayon  $R$  augmente, plus le champ électrique qui s'applique en périphérie est important. Or l'expérience montre que la progression du nuage est de plus en plus ralentie lorsque le diamètre du nuage augmente. Le champ calculé ci-dessus n'est correct que tant que la pointe est en contact et alimente les nanocristaux en électrons. Lorsque l'injection prend fin, les charges en périphérie se redistribuent sur les sites inoccupés, l'espacement  $\delta$  augmente sans que le rayon ne change significativement, si bien que le rapport  $R/\delta$  tend à diminuer. En d'autres termes, l'occupation de tous les nanocristaux par un électron n'est plus vérifiée en bordure du nuage de charges. Par conséquent le champ électrique radial en périphérie du nuage diminue progressivement et devient insuffisant pour faire passer les électrons par effet tunnel dans le nanocristal voisin : le nuage est figé.

#### 4.4.4 Régime intermédiaire : étude de l'étalement de la charge

L'échantillon E2 ne peut se prêter au même genre d'étude du fait de son nuage de charges inhomogène et de son contour rugueux. En revanche, le temps caractéristique d'étalement des charges est pour cet échantillon accessible par mesure EFM. En effet, le front des électrons se propage sur une échelle de temps de l'ordre de l'heure, rendant possible le suivi par imagerie EFM (rappelons à cet effet qu'il faut environ cinq minutes pour enregistrer une image).

#### Evidence expérimentale de l'étalement des charges

La figure 4.23a) illustre l'évolution d'un nuage de charges déposé sur l'échantillon E2, dans les conditions -10 V/10 s. Afin de suivre l'étalement progressif de la charge, les contours du nuage ont été mis en évidence. Ils soulignent la fuite dans certaines directions préférentielles du plan, tandis que d'autres zones, au sein même du nuage, se déchargent. Les profils (fig. 4.23b) effectués sur le nuage illustrent bien ce phénomène, en particulier sur la zone encadrée située en bordure du nuage qui augmente au fur-et-à-mesure du temps. Cet étalement inhomogène est mis en valeur sur les profils normés



**FIG. 4.23:** Evolution temporelle du nuage de charges sur l'échantillon E2. Les conditions d'injection sont - 10 V/10 s. a) : Images EFM ( $3 \times 6 \mu\text{m}^2$ ) enregistrées sur 2h20 montrant l'étalement progressif et inhomogène du nuage de charges. Les contours du nuage sont mis en évidence. b) : Evolution temporelle d'une coupe du nuage. c) : Mêmes profils, normés. La région encerclée souligne le remplissage par des charges de certaines zones de l'échantillon au détriment d'autres.

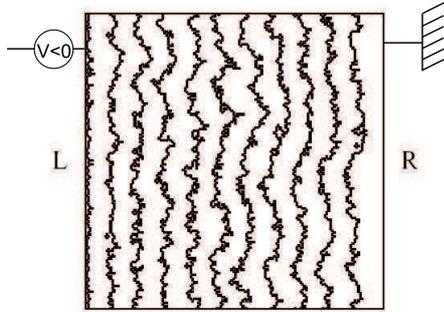
(fig. 4.23c). On discerne alors sans difficulté des zones de déplétion des charges, tandis que d'autres zones se remplissent au cours du temps. Ce résultat est à comparer avec la même expérience effectuée sur l'échantillon de référence de SiO<sub>2</sub> (figure 4.3 page 111). En l'absence de nanocristaux, la charge n'est détectable que quelques minutes sur le dioxyde de silicium. D'autre part, elle ne montre pas d'étalement notable, indiquant que les charges se dispersent certainement dans le volume du SiO<sub>2</sub>. L'échantillon E2 est le premier et le seul échantillon à montrer une mobilité des électrons sur la surface entraînant un étalement inhomogène du nuage de charges.

### Rugosification cinétique

Le phénomène d'étalement observé sur l'échantillon E2 s'apparente à une *rugosification cinétique* ("kinetic roughening" en anglais). Cette expression est couramment employée pour décrire des mécanismes physiques pour lesquels la progression d'un front n'est pas homogène. C'est le cas par exemple de croissance épitaxiale, où les couches déposées croissent non pas couche à couche, mais présentent localement des zones de dépôt de plusieurs monocouches, tandis que d'autres restent vierges. La rugosification cinétique de surface lors de la croissance par épitaxie par jet moléculaire est un mécanisme qui a été étudié aussi bien expérimentalement [135] que théoriquement [136]. Dans un tout autre domaine, la rugosification cinétique est évoquée pour décrire la combustion lente du papier [137], car en effet le front de combustion n'avance pas de manière uniforme, mais au contraire devient de plus en plus rugueux.

Jusqu'à présent, cette rugosification n'a jamais été observée dans le cas de porteurs de charges. Dans notre cas, la rugosité du nuage de charges est le reflet de la distribution inhomogène des nanocristaux. La notion de désordre est donc essentielle pour expliquer l'étalement des charges. Ici le désordre est qualifié de *désordre figé* ("quenched disorder" en anglais) car le réseau de nanocristaux n'évolue pas avec le temps et n'est pas dépendant des charges en excès qui s'y trouvent. Une situation très analogue à la notre a été abordée théoriquement par A. A. Middleton et N. S. Wingreen [138]. Ces auteurs étudient le transport collectif de charges dans un réseau de boîtes quantiques métalliques reliées entre elles par des jonctions tunnel. La résistance tunnel est choisie très supérieure au quantum de résistance  $h/e^2 = 26,8 \text{ k}\Omega$ , si bien que l'énergie électrostatique domine et que l'état du réseau de boîtes est entièrement décrit par le nombre d'électrons dans chaque boîte quantique. Les boîtes sont reliées entre elles par une capacité  $C$ , et à la contre-électrode par une capacité  $C_g$ . Le désordre est introduit avec l'ajout aléatoire de charges d'offset. Les conditions imposées sont telles que l'énergie thermique est inférieure à l'énergie de charge (i.e.  $C$  et  $C_g$  sont de l'ordre de l'attofarad à température ambiante), impliquant ainsi un phénomène de blocage de Coulomb. Une tension est appliquée entre les électrodes de gauche et de droite, et la propagation de la charge est calculée. Les auteurs remarquent ainsi que pour un réseau bi-dimensionnel, une transition du second ordre sépare un état statique isolant d'un état dynamique conducteur. La tension entre les élec-

trodes est le paramètre de contrôle de cette transition. Pour une différence de potentiel suffisamment élevée, les électrons arrivent à rejoindre l'électrode de droite, ainsi que l'illustre la figure 4.24. Le système décrit



**FIG. 4.24:** Calcul de la propagation du front de charge d'un réseau 2D de boîtes quantiques. Le réseau compte  $160 \times 160$  boîtes quantiques, chargées initialement par des charges d'offset aléatoires. L'espacement entre les contours est de 5 charges. Les charges se propagent depuis l'électrode de gauche (notée  $L$ ) vers celle de droite (notée  $R$ ). La tension appliquée est supérieure à la tension seuil, si bien que le front des charges atteint l'électrode de droite, tout en se rugosifiant. D'après [138].

pour leur étude est très proche de notre système, à l'exception près que le désordre n'a pas pour origine les charges d'offset, mais la distribution des nanocristaux. A notre connaissance, nos expériences constituent la première preuve expérimentale des résultats présentés par A. A. Middleton et N. S. Wingreen. M. Drndić *et al.* ont récemment étudié le transport de charges dans un réseau de nanocristaux de CdSe par la technique d'EFM [139]. S'ils font justement remarquer que seul l'EFM est capable de mesurer des mobilités d'électrons aussi faibles, en revanche ils ne font pas rapport de l'existence d'un front rugueux de charges s'étalant. La propagation de la charge depuis une électrode vers l'autre est décrite simplement avec un modèle diffusif, dont le coefficient vaut  $2,8 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### Mécanismes d'étalement des charges

Le front rugueux et le nuage inhomogène de charges sont tous deux indicateurs de la forte localisation des charges dans les nanocristaux. L'énergie coulombienne prévaut donc sur toutes les autres énergies et détermine le caractère confiné ou non des électrons. Juste après l'injection des charges par la pointe, le nuage d'électrons est loin de son état d'équilibre. En effet, la répulsion électrostatique crée un champ de l'ordre de  $e/4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{SiO}_2}d^2 = 10^7 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ , pour une distance inter-nanocristaux  $d = 6 \text{ nm}$ . Ce champ électrique n'est pas suffisant pour détériorer le  $\text{SiO}_2$  dont le champ de claquage se situe au-dessus de  $10^9 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ , en revanche il tend à faire exploser le nuage d'électrons. Seul le confinement qu'opposent les nanocristaux contraint les électrons à rester amassés près du point d'injection. Le confinement n'est cependant que partiel, car l'étalement des charges est mesurable par EFM. Nous pouvons le quantifier en introduisant un taux de transition inter-nanocristaux macroscopique.

Dans une approximation de condensateur plan-plan entre nanocristaux, la capacité a pour expression :

$C = \epsilon_0 \epsilon_{SiO_2} A/d$ , où  $A$  est l'aire en regard d'un nanocristal, soit  $\pi r^2$  ( $2r = 5$  nm est le diamètre d'un nanocristal). Avec une distance inter-cristal de  $d = 2$  nm, la capacité vaut  $C = 1,4$  aF, ce qui correspond à une tension caractéristique  $e/C$  de 0,1 V. La résistance tunnel  $R_t$  entre les nanocristaux est déterminée grâce à la géométrie donnée ci-dessus et en prenant une résistivité du SiO<sub>2</sub> de  $10^{14}$  à  $10^{16}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  [140]. Il en découle que  $R_t = 10^{19}$   $\Omega$ . De plus, d'après la progression observée du front de charges de quelques centaines de nanomètres par heure, nous en déduisons que le temps caractéristique de transition d'un électron depuis un nanocristal vers son voisin est de l'ordre de 10 secondes. Ces valeurs s'expliquent très bien dans le cadre du modèle orthodoxe du transistor à un électron exposé au chapitre 3 (voir partie 3.1.2, page 77). En rappel de l'équation 3.16, l'énergie de passage d'un électron dans un nanocristal est donnée par :

$$\Delta F = \frac{e}{C_1 + C_2} \left[ C_2 V_a - \left( N + \frac{1}{2} \right) e \right]. \quad (4.16)$$

Pour notre modèle,  $C_1 = C_2 = C$ , et  $V_a$  est le potentiel que crée l'ensemble des nanocristaux chargés, soit  $V_a \simeq 0,1$  V. Il résulte que l'énergie associée au transfert d'un électron ( $N = 1$ ) est de l'ordre de -80 meV. Le terme  $\exp(\Delta F/k_B T)$  est négligeable devant 1 à température ambiante, si bien que le taux de transition se réduit à :

$$\Gamma = \frac{-\Delta F}{R_t e^2}. \quad (4.17)$$

Le calcul fournit  $\Gamma \simeq 5 \cdot 10^{-2}$  s<sup>-1</sup>, ce qui correspond à un temps caractéristique  $\tau = \Gamma^{-1} = 20$  s. Ce résultat est en très bon accord avec la valeur expérimentale. Il confirme que le modèle orthodoxe s'applique à notre système, alors qu'il avait été développé pour expliquer la physique des transistors à un électron qui opèrent à des taux de transition de l'ordre du giga hertz.

Ainsi que cela a été évoqué, la mobilité des électrons et par conséquent le taux de transition dépendent de manière critique de la distribution des nanocristaux dans la couche d'oxyde de silicium, c'est-à-dire de leur taille et leur distance inter-cristal. Cette distribution joue sur la distribution des charges, et cela sur une échelle nanométrique. Il est surprenant que le désordre ne s'observe pas expérimentalement dans le cas d'un confinement fort (échantillon E3), alors que la rugosité du front de charge dans le cas d'un confinement partiel (échantillon E2) est une caractéristique de toutes nos observations. Pour ce régime, l'étalement lent et continu des charges observé est indicateur du fait que le désordre ne se manifeste pas seulement par un ensemble de longueurs caractéristiques qui décriraient, par exemple, des résistances inter-nanocristaux faibles. Dans ce cas en effet, même s'il gardait son caractère rugueux, le nuage d'électrons envahirait le réseau de nanocristaux à grande vitesse, non mesurable par EFM. Cela est le cas des nanostructures lithographiées (voir partie 4.2.2) pour lesquelles il est impossible d'avoir accès à la propagation de la charge dans toute la structure dans les premiers temps de l'injection. Dans le cas du confinement partiel, le désordre semble plutôt se manifester par un ensemble de temps caractéristiques de

passage des électrons par effet tunnel d'un nanocristal à l'autre. L'origine de la rugosification cinétique repose à la fois sur la distribution des nanocristaux, qui crée le désordre figé, et le phénomène de blocage de Coulomb, qui interdit, aux potentiels auxquels nous avons travaillé, à plusieurs électrons de se trouver dans le même nanocristal.

# Conclusion

**C**E travail de thèse a eu pour centre d'intérêt le contrôle, en injection et en détection, de charges confinées grâce à un microscope à force atomique, et à la technique associée de microscopie à force électrostatique. L'AFM s'est avéré être un instrument bien adapté à cette recherche : d'une part pour l'injection locale de charges, et d'autre part pour la détection très sensible de quelques dizaines de charges seulement. En effet, la pointe d'un AFM est un objet de taille nanométrique permettant d'accéder à des résolutions d'imagerie du même ordre de grandeur. L'AFM peut fonctionner en mode dynamique oscillant, pour lequel la sonde est amenée à vibrer à sa fréquence de résonance. Dans ce mode, la sonde est sensible au gradient des forces. Nous avons établi que le gradient de force minimal détectable n'était que de  $5 \times 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$ , ce qui permettait dans nos conditions expérimentales (à pression atmosphérique et sous flux d'azote sec) de détecter quelques 10 électrons, mais certainement pas un électron unique. De plus, la pointe ne touche pas physiquement la surface, si bien que les charges déposées ne risquent pas d'être évacuées par la pointe lors de l'imagerie.

Néanmoins, l'AFM possède un comportement compliqué, avec des effets non-linéaires liés aux potentiels sondés fortement anharmoniques. Il a donc fallu mener en premier lieu une étude du comportement oscillatoire de la sonde. A cette fin, nous avons mesuré des courbes d'approche-retrait, c'est-à-dire des mesures d'amplitude et de phase d'oscillation en fonction de la distance sonde-surface. Deux états, ou encore deux branches de solution, avaient déjà été mis en évidence grâce au comportement bi-stable de la phase : une branche de non-contact (amplitude basse) et une branche de contact intermittent (amplitude haute). Un traitement analytique prenant en compte dans le premier cas seulement la force de van der Waals et dans le deuxième la force de van der Waals et la répulsion de cœur dur avait été réalisé et reproduisait avec succès le comportement bi-stable de l'oscillateur.

Nous avons également observé ces deux états en faisant varier les conditions d'excitation de la sonde (fréquence d'excitation légèrement au-dessous de la fréquence de résonance du cantilever, énergie d'excitation plus élevée pour la situation de contact intermittent). Au traitement analytique ultérieur, nous avons rajouté, dans le cas du mode non-contact, un couplage électrostatique modélisant la présence de

charges piégées sur la surface. Pour ce faire, nous avons modélisé l'interaction sonde-surface supplémentaire par une force capacitive. La géométrie d'un condensateur plan-plan a été choisie, et la surface d'interaction adaptée de manière à ce que le gradient de force mesuré à une hauteur usuelle de travail (60 nm) corresponde à celui issu d'une géométrie pointe-surface plus réaliste : la géométrie d'un cône tronqué par une sphère en interaction avec un plan. L'avantage de la géométrie plan-plan réside dans sa dépendance en distance, qui est identique à l'interaction sphère-plan de van der Waals. Ainsi, nous avons montré que les courbes analytiques reproduisaient correctement celles obtenues expérimentalement. Notamment, nous avons mis en évidence que les effets non-linéaires d'hystérésis disparaissaient avec un couplage électrostatique croissant. Ceci s'explique par le fait que l'interaction électrostatique, ayant une portée bien plus grande que l'interaction de van der Waals, varie plus lentement avec la distance à la surface. L'amplitude d'oscillation de la sonde ne couvre alors qu'une petite partie de ce potentiel, qui peut être approximé ponctuellement par un potentiel harmonique. Ces courbes expliquent aussi très bien les phénomènes de "hauteur apparente" mesurée en topographie lorsque des charges sont situées sur la surface. En situation de contact intermittent, nous avons démontré expérimentalement que l'ajout d'un couplage électrostatique conduisait à une situation de non-contact, phénomène entièrement réversible.

Cette étude faite, nous avons une compréhension suffisamment poussée de l'AFM pour faire des expériences de chargement. Dans un premier temps, nous avons caractérisé des couches de dioxyde de silicium massif. Nous avons ainsi mis en évidence que les pièges pouvaient se trouver soit en surface soit en volume, dépendant de la méthode de fabrication de l'oxyde. Mais quel que soit l'emplacement de ces pièges, les oxydes ont des temps caractéristiques de rétention des charges de quelques minutes seulement : ils ne sont pas confinant.

Par la suite, nous avons axé nos recherches sur des nanostructures ayant la particularité de confiner les électrons. Ces nanostructures sont toutes élaborées dans un matériau semiconducteur (silicium ou germanium) et isolées du substrat par un diélectrique : le dioxyde de silicium. Le premier type d'échantillon, des plots de silicium lithographiés, a la propriété de posséder des nanostructures parfaitement bien définies. Il a donc constitué un cas d'école, notamment nous nous sommes aperçus que l'épaisseur de l'oxyde sous-jacent joue un rôle prépondérant. Son épaisseur limite le champ électrique lors de l'injection, mais d'un autre côté évite que les charges du substrat ne viennent écranter les charges piégées dans les nanostructures lors de la détection. Certaines structures lithographiées présentant une géométrie ramifiée de l'ordre du micron, nous avons pu mettre également en évidence la propagation des électrons à travers toute la structure. Nous avons déduit que la microstructure a un comportement métallique, bien qu'elle ne soit pas dopée et donc que le semiconducteur ne soit pas dégénéré. Les charges se propagent à l'intérieur de celle-ci de manière à égaliser le potentiel.

---

Le deuxième type d'échantillon est constitué de nanocristaux de germanium de quelques nanomètres de dimension. Ces plots déposés en surface se sont avérés difficiles à charger du fait de leur oxydation rapide à l'air. De plus, il était impossible de détecter la charge d'un seul nanocristal, car au vu de leur taille, le nombre d'électrons par plot ne devait pas excéder la dizaine, ce qui est en limite de détection EFM. Néanmoins, en prenant toutes les précautions pour ne pas les exposer à l'air plus que nécessaire, en en structurant la surface à l'aide de l'AFM en mode contact, nous avons réussi à charger des lignes de plots. Une fois encore, la charge s'est propagée à toute la ligne, indiquant que l'oxyde natif enrobant les nanocristaux n'était pas assez épais pour empêcher la propagation. Il est notable que la répulsion entre les nanocristaux générée par leur chargement ne conduit pas à l'éclatement de la ligne. L'interaction de van der Waals si forte à très courte distance pourrait être à l'origine de cette cohésion.

Afin de remédier aux problèmes d'oxydation rencontrés avec les nanocristaux de germanium, nous avons étudié un troisième et dernier type d'échantillon : des nanocristaux de silicium enfouis dans une matrice de dioxyde de silicium. Ce type d'échantillon a en outre l'intérêt d'être le matériau de base pour des grilles flottantes intégrées dans des mémoires non volatiles à nanocristaux. Nous avons identifié trois grands types de comportement au chargement dépendant de la densité des nanocristaux : le comportement métallique (rétention nulle : les nanocristaux se touchent), le comportement fortement confinant (rétention de plusieurs heures : les nanostructures sont éloignées les unes des autres et les charges n'ont pas moyen de bouger) et enfin le régime intermédiaire (les nanostructures sont assez proches pour permettre aux électrons de passer de l'un à l'autre par effet tunnel). Pour le régime fortement confinant, nous avons montré qu'il s'établissait lors de l'injection une saturation très lente du nuage de charges en fonction du temps de chargement. Nous avons proposé un mécanisme de saturation où les charges sont injectées dans un premier temps par émission de champ. Cette injection est rapidement bloquée par l'écrantage des charges sur la surface qui font chuter la différence de potentiel entre la pointe et la surface. Le champ électrique radial repousse alors violemment les charges, mais seules celles situées en périphérie peuvent passer par effet tunnel vers les nanocristaux inoccupés. En effet, le blocage de Coulomb interdit à plus d'un électron d'occuper un nanocristal. Ceci explique pourquoi le nuage est statique dès l'arrêt de l'injection.

Dans le régime intermédiaire enfin, nous avons pu mettre en évidence l'étalement de la charge à travers les nanocristaux, sur une échelle de temps accessible à l'EFM (l'heure). De plus, cet étalement n'est pas homogène mais au contraire très inégal : il reflète la distribution inhomogène des nanocristaux au sein de la couche. En partant d'un phénomène de blocage de Coulomb, et en estimant la résistance tunnel entre deux nanocristaux, nous avons calculé le taux de passage dans le cadre de la théorie orthodoxe du SET (transistor à un électron). Le temps caractéristique de passage d'un seul électron est de 10 secondes, ce qui est en parfait accord avec les observations expérimentales. A notre connaissance, ces expériences

constituent la première observation d'une "rugosification cinétique" ("kinetic roughening") de particules chargées dans un milieu désordonné.

Le travail effectué au cours de cette thèse a souligné la puissance de l'instrument AFM pour la caractérisation de charges confinées. Il peut lui être reproché de n'avoir pas poussé plus loin la modélisation afin de pouvoir quantifier la charge plus finement. D'autres groupes de recherche ont fait cette démarche. Ils ont différencié le signal de topographie, du signal capacitif, du signal purement de charge. Les résultats sont plus précis mais l'ordre de grandeur est le même : dans les conditions ambiantes, un AFM est capable de détecter une dizaine de charges au mieux. Or l'ambition de la détection de charge est d'être sensible à *une seule* charge. Il nous semble que notre étude a contribué à faire le tour de la question et aboutit à une conclusion sans équivoque : il n'est pas possible de détecter la charge ultime dans les conditions normales de température et de pression.

La solution de ce problème se trouve bien évidemment dans notre constatation : il faut recourir d'une part à l'ultra-vide, et d'autre part aux basses températures. L'ultra-vide fournit une sensibilité accrue avec un facteur de qualité du cantilever multiplié par 100, donc une sensibilité en charge divisée par 10. La charge ultime devient à portée de mesure. Les basses températures affranchissent de la plus grosse source de bruit : le bruit thermique. A 4 K, l'énergie thermique est divisée par 100. La charge minimale détectable est à nouveau divisée par 10, et l'électron ne peut plus se fondre dans le bruit. En effet, le gradient de force minimal devient alors de l'ordre de  $10^{-6}$  N.m<sup>-1</sup>, et la charge minimale détectable sur une épaisseur de 100 nm de SiO<sub>2</sub> est la charge élémentaire.

Des expériences d'EFM en ultra-vide font déjà l'objet de recherches. L'EFM en ultra-vide couplé aux basses températures est en cours de développement. Il pose des contraintes technologiques difficiles à résoudre, notamment liées au laser qui réchauffe la cavité optique servant à la détection (détection par une cavité Fabry-Pérot) et rend le système instable. L'EFM en conditions ambiantes a donc eu le mérite de permettre des expériences simples à mettre en œuvre, et par conséquent d'étudier un grand nombre d'échantillons différents. Il restera un outil rapide de caractérisation au chargement, préalable à toute expérience plus fine en ultra-vide et à basses températures.

## Annexe A

# Caractéristiques des cantilevers utilisés

Tous les cantilevers employés au cours de ce travail sont fabriqués chez MikroMasch<sup>5</sup>, une société basée à Tallinn en Estonie. Tous les cantilevers sont rectangulaires et sont en silicium, ainsi que le sont les pointes. Deux séries de trois sondes ont été utilisées : la série CSC12-leviers A-B-C et la série NSC12-leviers D-E-F. Cependant, ces noms font référence à des puces portant 6 cantilevers, 3 à chaque extrémité, et qui ne sont à ce jour plus commercialisées. Les nouvelles puces ne contiennent plus que 3 sondes à une extrémité seulement (voir figure A.1), mais présentent les mêmes caractéristiques. Les nouvelles nomenclatures des deux séries nommées ci-dessus sont respectivement NSC36 et CSC37. Pour les expé-

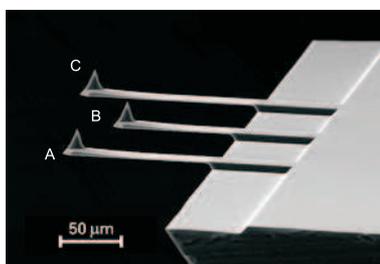


FIG. A.1: Image MEB des cantilevers de la série NSC36.

riences d'EFM, toutes ces sondes ont été recouvertes d'environ 25 nm de carbure de tungstène  $W_2C$ . Le fabricant considère que cela n'influe pas de manière notable sur les dimensions des sondes sans couche recouvrante, et indique par conséquent les mêmes caractéristiques mécaniques.

Ici sont présentées les caractéristiques des cantilevers. Pour ce qui est des pointes, elles sont toutes les mêmes : La pointe mesure entre 15 et 20 microns, avec un demi-angle d'ouverture  $\theta$  inférieur à  $10^\circ$ . A cause de la couche supplémentaire de carbure de tungstène, le rayon de courbure à l'apex est augmenté à 35 nm (il est annoncé à 10 nm sans couche métallique).

---

<sup>5</sup><http://www.mikromasch.com>

## A.1 Série NSC36

Les caractéristiques géométriques et mécaniques des cantilevers A-B-C de la série NSC36 sont résumées dans le tableau A.1.

Type de cant.	Longueur $L$ $\pm 5\mu\text{ m}$	Largeur $w$ $\pm 3\mu\text{ m}$	Epaisseur $e$ en $\mu\text{ m}$			Fréquence de résonance en kHz			Raideur en N/m		
			min	typique	max	min	typique	max	min	typique	max
A	110	35	0,7	1,0	1,3	65	105	150	0,25	0,95	2,5
B	90	35	0,7	1,0	1,3	95	155	230	0,45	1,75	5,0
C	130	35	0,7	1,0	1,3	50	75	105	0,15	0,60	1,5

TAB. A.1: Caractéristiques des pointes NSC36

## A.2 Série CSC37

Les caractéristiques géométriques et mécaniques des cantilevers A-B-C de la série CSC37 sont résumées dans le tableau A.2.

Type de cant.	Longueur $L$ $\pm 5\mu\text{ m}$	Largeur $w$ $\pm 3\mu\text{ m}$	Epaisseur $e$ en $\mu\text{ m}$			Fréquence de résonance en kHz			Raideur en N/m		
			min	typique	max	min	typique	max	min	typique	max
A	300	35	1,7	2,0	2,3	23	28	34	0,20	0,35	0,70
B	350	35	1,7	2,0	2,3	17	21	24	0,10	0,30	0,40
C	250	35	1,7	2,0	2,3	33	41	49	0,35	0,65	1,2

TAB. A.2: Caractéristiques des pointes CSC37

Dimensions géométriques et raideur ne sont pas liées par la formule  $k = \frac{we^3E}{4L^3}$  où  $E$  est le module d'Young du silicium ( $=1,79 \times 10^{11} \text{ N.m}^{-2}$ ). Il se peut que le fabricant ait pris en compte la forme légèrement parallépipédique du cantilever pour déterminer la constante de raideur. Notons qu'en pratique les fréquences de résonance étaient fréquemment en-dessous de la valeur annoncée, voir en-dehors de la plage indiquée ! Mais cela impliquait que les constantes de raideurs étaient plus faibles que celles données, ce qui conférait à nos expériences une meilleure sensibilité.

## Annexe B

# Programme d'injection des charges

Ce qui suit est le programme d'injection d'une seule tache de charges "charge1.m" écrit avec les macros de "Nanoscript". Le double slash indique le début des commentaires.

```
#include <litho.h>
void main()
{  LITHO_BEGIN
double T = 10;           // Temps de charge en secondes
double volttip = -10;   // Polarisation de la pointe en volts
double sp;              // Valeur de la consigne d'amplitude
LithoDisplayStatusBox(); // Affiche la boîte d'état pendant l'exécution du programme
LithoScan(FALSE);      // Arrêt du scan
LithoCenterXY();       // Déplacement la pointe au centre de l'image

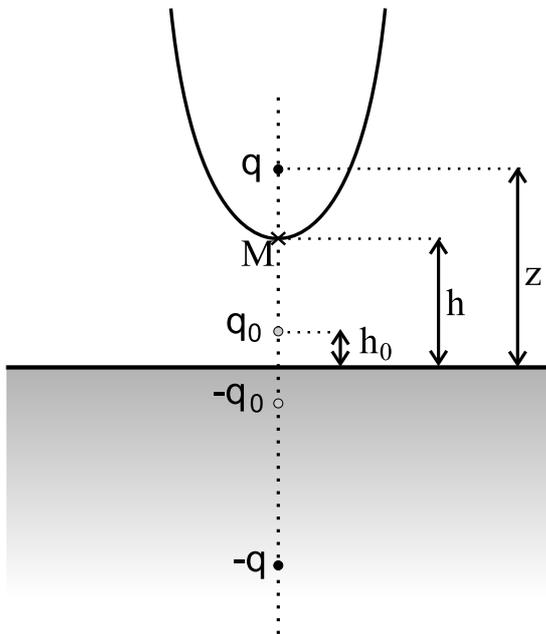
sp=LithoGet(IsSetpoint); // Mise en mémoire de la valeur de la consigne d'amplitude
LithoSet(IsSetpoint,0.02); // Réduction de l'amplitude à 0,02 V
LithoPause(0.1);
LithoRelease(FALSE);   // Mise de la commande en prioritaire :
                        // Utile en cas d'injection très courte (ms)
LithoPulse(IsAna2,volttip,T); // Polarisation de la pointe pendant T à volttip
LithoRelease(TRUE);
LithoSet(IsSetpoint,sp); // Consigne d'amplitude à sa valeur d'origine=remontée de la pointe
LithoPause(1);         // Attente avant la reprise du balayage
LITHO_END }
```



## Annexe C

# Force répulsive entre la sonde AFM et une charge ponctuelle

Jean-Pierre Julien, du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (CNRS Grenoble) s'est attaché à montrer qu'il peut exister un domaine de force répulsive entre la sonde AFM et une charge déposée sur la surface. Pour cela, un modèle très simplifié de charges ponctuelles est considéré, ainsi que l'illustre la figure C.1. Dans ce cas simplifié à l'extrême, la sonde est modélisée par une seule



**FIG. C.1:** Modèle de charges ponctuelles pour l'interaction électrostatique sonde/surface. La sonde est modélisée par une charge  $q$  située à une hauteur  $z$  de la surface de l'échantillon qui est considéré comme conducteur. La charge  $q_0$  déposée sur la surface est modélisée à une hauteur  $h_0$  au-dessus de la surface. Ces deux charges possèdent des charges images dans le conducteur, respectivement  $-q$  et  $-q_0$ . Le point  $M$  situé à une hauteur  $h$  de la surface est le point-test modélisant la surface de la sonde, son potentiel  $V(M)$  est fixe.

charge ponctuelle  $q$  située à une hauteur  $z$  de la surface de l'échantillon. Ce dernier est considéré comme conducteur. La charge  $q_0$  piégée à la surface est située à une hauteur  $h_0$ . La sonde AFM étant portée expérimentalement à un potentiel fixe, on choisit un point-test  $M$ , dont le potentiel  $V(M)$  est maintenu

constant en adaptant la charge  $q$  de la sonde. L'expression de ce potentiel est :

$$4\pi\epsilon_0 V(M) = \frac{q}{z-h} - \frac{q}{z+h} + \frac{q_0}{h-h_0} - \frac{q_0}{h+h_0} = C. \quad (\text{C.1})$$

En inversant cette expression, on obtient une expression de la charge  $q$  en fonction de  $q_0$  :

$$q = \left( \frac{z^2 - h^2}{2h} \right) \left[ C - q_0 \frac{2h_0}{h^2 - h_0^2} \right]. \quad (\text{C.2})$$

La force verticale  $F$  que subit la charge  $q$  est le produit de  $q$  par le champ électrique créé entre cette charge et toutes les autres charges :

$$4\pi\epsilon_0 F = q \left( \frac{q_0}{(z-h_0)^2} - \frac{q_0}{(z+h_0)^2} - \frac{q}{(2z)^2} \right). \quad (\text{C.3})$$

En remplaçant dans l'expression (C.3)  $q$  par son expression (C.2), et en posant les conventions suivantes :

$$\begin{aligned} A &= \frac{4zh_0}{(z-h_0)^2(z+h_0)^2} \\ B &= \frac{2h_0}{h^2 - h_0^2} \\ D &= \frac{z^2 - h^2}{2h} \end{aligned}$$

nous obtenons :

$$4\pi\epsilon_0 F = D(C - Bq_0) \left( \left[ A + \frac{DB}{(2z)^2} \right] q_0 - \frac{DC}{(2z)^2} \right). \quad (\text{C.4})$$

La force s'appliquant sur la sonde AFM est une fonction de  $q_0$  en polynôme d'ordre 2 comprenant deux racines :

$$\begin{aligned} q_0^{(1)} &= \frac{DC}{(2z)^2} \frac{1}{A + \frac{DB}{(2z)^2}} \\ q_0^{(2)} &= \frac{C}{B}. \end{aligned}$$

Pourvu que les deux racines ne soient pas confondues, alors la force est positive donc répulsive sur le domaine  $[q_0^{(1)}, q_0^{(2)}]$ . Estimons l'étendue de ce domaine en prenant des valeurs raisonnables pour les paramètres. Nous fixons arbitrairement  $V(M) = 1$  V, car choisir ensuite un potentiel  $V$  reviendra à multiplier l'étendue du domaine par  $V$ . Le tableau suivant donne les valeurs des racines ainsi que la largeur  $\Delta = q_0^{(2)} - q_0^{(1)}$  du domaine répulsif pour plusieurs jeux de paramètres  $z, h, h_0$ . La charge minimale détectable étant de quelques dizaines de charges élémentaires, on comprend immédiatement que ce domaine n'est pas mesurable dans tous les cas de figures. Dans le cas le plus courant pour lequel la charge est déposée sur 25 nm d'oxyde et que l'enregistrement EFM se fait à 50 nm de hauteur, ce domaine est à peine mesurable (une vingtaine de charges seulement).

---

$z$ (nm)	$h$ (nm)	$h_0$ (nm)	$q_0^{(1)}$ ( $e^-$ )	$q_0^{(2)}$ ( $e^-$ )	$\Delta$ ( $e^-$ )
70	50	25	2	23	21
105	100	25	1	118	117
150	100	25	12	118	106
70	50	10	6	75	69

**TAB. C.1:** Largeur du domaine de force répulsive entre sonde et charge surfacique pour différentes distances sonde/surface et charge/surface.

Il convient de spécifier que cette modélisation est extrêmement simplifiée. En pratique la dimension non nulle de la sonde est à prendre en compte, c'est pourquoi il faudrait considérer un ensemble de charges ponctuelles pour modéliser la sonde. Notons que cette interaction répulsive entre la sonde et la surface est en cours d'étude. Une résolution itérative numérique employant une série de charges ponctuelles pour modéliser la pointe, ou même mieux une série d'anneaux placés le long d'un axe vertical, est en cours de réalisation.



## Annexe D

# Caractéristiques des échantillons de nanocristaux de silicium du LETI

Les caractéristiques complètes des échantillons de nanocristaux de silicium fabriqués au CEA Grenoble/LETI sont résumées dans le tableau suivant.

Nom de l'échantillon	Référence LETI	Epaisseur SiO <sub>2</sub> (Å)	T <sub>d</sub> (°C)	P <sub>d</sub> (mTorr)	Rapport $\gamma$	Ep. SRO (Å)	Date d'élaboration	Recuit
E1	8403PP09	250	515	1000	0,3	42	09/11/2001	oui
E2	6633PP20	250	515	1000	0,5	30	30/03/2000	oui
E3	9739PP05	250	515	1000	0,9	30	07/01/2002	oui
E4	6633PP14	250	515	1000	0,5	39	04/11/1999	non

**TAB. D.1:** Caractéristiques des échantillons du LETI

T<sub>d</sub> et P<sub>d</sub> sont respectivement la température et la pression de dépôt de la couche de SRO ("Silicon Rich Oxide"), le rapport  $\gamma$  est le rapport des pressions entre les gaz réactifs N<sub>2</sub>O et SiH<sub>4</sub> :  $\gamma = \frac{N_2O}{SiH_4}$ . Le recuit est effectué à pression ambiante sous atmosphère neutre d'azote, à 1000°C et pendant 10 min.



# Table des figures

1.1	Le potentiel de Lennard-Jones . . . . .	8
1.2	Fonctionnement d'un AFM à l'air en détection optique . . . . .	9
1.3	L'AFM de Veeco Instruments . . . . .	11
1.4	Microfabrication du cantilever et de la pointe en silicium . . . . .	12
1.5	Images MEB d'une sonde AFM . . . . .	13
1.6	Densité spectrale de bruit d'un cantilever . . . . .	14
1.7	Courbe de force en mode contact . . . . .	15
1.8	Mesure de friction . . . . .	17
1.9	Le mode dynamique oscillant . . . . .	17
1.10	Spectres d'amplitude et de phase d'une sonde AFM . . . . .	19
1.11	Procédure d'injection des charges . . . . .	24
1.12	Principe de détection des charges . . . . .	26
1.13	La phase comme signal EFM . . . . .	27
1.14	Influence de la consigne d'amplitude en topographie . . . . .	28
1.15	Détermination du signe des charges injectées par $V_{EFM}$ . . . . .	29
1.16	Influence de $V_{EFM}$ sur le signe des charges . . . . .	30
1.17	Géométries pointe-surface pour la modélisation des forces capacitives . . . . .	33
1.18	Courbes $C''(z)$ pour différentes géométries pointe-surface . . . . .	34
1.19	Résolution numérique de la force électrostatique sur la pointe . . . . .	36
1.20	Modélisation par condensateurs plan-plan . . . . .	37
1.21	Surfaces équipotentielles au-dessus d'une ligne de charges ponctuelles . . . . .	39
1.22	Techniques de mesure du signal EFM . . . . .	40
2.1	Expériences d'injection de charges dans une fine couche de $\text{SiO}_2$ . . . . .	45
2.2	Détermination quantitative de la charge par imagerie . . . . .	46
2.3	Détermination quantitative de la charge par polarisation de la pointe . . . . .	47

2.4	Courbe d'approche-retrait en mode dynamique linéaire sur une surface non chargée . . .	50
2.5	Courbe d'approche-retrait en mode dynamique et couplage non-linéaire . . . . .	51
2.6	Fonction de transfert du cantilever libre à une extrémité . . . . .	52
2.7	Spectre de l'amplitude d'oscillation à quelques nanomètres d'une surface de Si . . . . .	54
2.8	Spectre de l'amplitude d'oscillation à excitation faible . . . . .	55
2.9	Courbes de résonance dans le traitement perturbatif . . . . .	57
2.10	Courbes d'approche-retrait en mode non-contact . . . . .	60
2.11	Courbes d'approche-retrait en mode contact intermittent . . . . .	61
2.12	Mise en évidence expérimentale de la pollution de la pointe ou de la surface . . . . .	61
2.13	Courbes d'approche-retrait en mode non-contact avec couplage électrostatique . . . . .	63
2.14	Courbes d'approche-retrait expérimentales en mode non-contact avec couplage électro- statique . . . . .	65
2.15	Transition du mode contact intermittent au non-contact . . . . .	66
2.16	Mesure de la charge sur des nanotubes de carbone . . . . .	68
3.1	Dégénérescence d'un semiconducteur . . . . .	71
3.2	Influence de l'écrantage sur la chute de potentiel . . . . .	73
3.3	Effet tunnel à travers une barrière de potentiel . . . . .	75
3.4	Représentation d'une jonction tunnel . . . . .	76
3.5	Modélisation d'une nanostructure par deux jonctions tunnel . . . . .	77
3.6	Mémoire flash . . . . .	80
3.7	Mémoire à grille flottante à nanocristaux . . . . .	83
3.8	Fabrication de plots en Si par lithographie par faisceau d'électrons . . . . .	86
3.9	Types de substrats utilisés pour la lithographie à faisceau d'électrons . . . . .	87
3.10	Clichés de microscopie électronique à balayage des plots fabriqués par lithographie à faisceau d'électrons . . . . .	88
3.11	Caractérisation par AFM des plots de silicium lithographiés . . . . .	89
3.12	Cliché RHEED des nanocristaux de germanium . . . . .	91
3.13	Images AFM de nanocristaux de germanium sur SiO <sub>2</sub> . . . . .	92
3.14	Schéma des échantillons de nanocristaux enfouis dans une matrice de SiO <sub>2</sub> . . . . .	95
3.15	Images de topographie AFM des nanocristaux de Si enfouis dans du SiO <sub>2</sub> . . . . .	96
3.16	Spectres FTIR inversés des échantillons E2 et E3 . . . . .	97
3.17	Images TEM d'une couche de SRO recuite . . . . .	99
3.18	Mémoire à nanocristaux du CEA/LETI . . . . .	100
3.19	Caractéristique $I_D(V_G)$ d'une mémoire à nanocristaux . . . . .	101

---

4.1	Evolution temporelle d'un paquet de charges sur SiO <sub>2</sub> . . . . .	106
4.2	Image EFM de déchargement de 25 nm de SiO <sub>2</sub> . . . . .	110
4.3	Profils de charge sur 25 nm de SiO <sub>2</sub> au cours du temps . . . . .	111
4.4	Influence de l'épaisseur d'oxyde sur le chargement des nanostructures lithographiées . . . . .	113
4.5	Seuil de tension pour l'injection des charges dans les nanostructures lithographiées . . . . .	114
4.6	Propagation de la charge dans une nanostructure ramifiée . . . . .	116
4.7	Piégeage de charges dans l'oxyde d'enrobage des nanostructures lithographiées . . . . .	117
4.8	Déchargement d'une nanostructure lithographiée par mise au contact de la pointe . . . . .	118
4.9	Déchargement d'une nanostructure lithographiée au cours du temps . . . . .	120
4.10	Balayage des plots de germanium en mode contact . . . . .	122
4.11	Chargement des amas de nanoplots de germanium . . . . .	123
4.12	Comportement au chargement de l'échantillon E1 . . . . .	125
4.13	Comportement au chargement de l'échantillon E2 . . . . .	126
4.14	Comportement au chargement de l'échantillon E3 . . . . .	127
4.15	Stabilité de la charge dans l'échantillon E3 . . . . .	127
4.16	Déchargement de l'échantillon E3 . . . . .	128
4.17	Définitions des paramètres significatifs du nuage de charge sur l'échantillon E3 . . . . .	130
4.18	Reproductibilité de l'injection de charges . . . . .	131
4.19	Chargement de l'échantillon E3 en fonction du temps d'injection . . . . .	132
4.20	Chargement de l'échantillon de référence en fonction du temps d'injection . . . . .	133
4.21	Diagrammes énergétiques de 2 types d'échantillons : SiO <sub>2</sub> et nanocristaux de Si . . . . .	137
4.22	Modélisations du nuage de charges . . . . .	138
4.23	Evolution temporelle du nuage de charges sur l'échantillon E2 . . . . .	140
4.24	Calcul de la propagation du front de charge d'un réseau 2D de boîtes quantiques . . . . .	142
A.1	Image MEB des cantilevers de la série NSC36 . . . . .	149
C.1	Modèle de charges ponctuelles pour l'interaction électrostatique sonde/surface . . . . .	153



# Liste des tableaux

1.1	Charge minimale détectable à 50 nm de hauteur . . . . .	38
1.2	Charge minimale détectable à 100 nm de hauteur . . . . .	38
2.1	Estimation de la charge à 50 nm de hauteur . . . . .	45
2.2	Estimation de la charge à 100 nm de hauteur . . . . .	45
3.1	Diamètre et espacement des plots de silicium fabriqués par lithographie par faisceau d'électrons. . . . .	88
3.2	Caractéristiques des échantillons de nanocristaux de Si enfouis dans du SiO <sub>2</sub> . . . . .	95
3.3	Fractions volumiques des phases cristallines dans les couches SRO, déterminées par el- lipsométrie. . . . .	98
4.1	Valeurs de l'intégrale $I$ . . . . .	138
A.1	Caractéristiques des pointes NSC36 . . . . .	150
A.2	Caractéristiques des pointes CSC37 . . . . .	150
C.1	Largeur du domaine de force répulsive entre sonde et charge surfacique . . . . .	155
D.1	Caractéristiques des échantillons du LETI . . . . .	157



# Bibliographie

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber et E. Weibel. *Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [2] G. Binnig, C. Quate et C. Gerber. *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [3] K. Johnson. *Contact mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [4] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. *Solid state physics*. HRW International Edition, Japan (1981).
- [5] T. Albrecht, S. Akamine, T. Carver et C. Quate. *Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope*. J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3386 (1990).
- [6] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. Albrecht et C. Quate. *Atomic resolution with atomic force microscope*. Europhys. Lett. **3**, 1281 (1987).
- [7] O. Wolter, T. Bayer et J. Geschner. *Micromachined silicon sensors for scanning force microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1353 (1991).
- [8] D. Sarid. *Scanning Force Microscopy*. Oxford University Press, New York (1994).
- [9] S. Decossas. *Nanotribologie par microscopie à force atomique (AFM) sur des nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (Octobre 2001).
- [10] C. Mate, G. McClelland, R. Erlandsson et S. Chiang. *Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface*. Phys. Rev. Lett. **59**, 1942 (1987).
- [11] Y. Martin, C. Williams et H. Wickramasinghe. *Atomic force microscope : force mapping and profiling on a sub-100Å scale*. J. Appl. Phys. **61**, 4723 (1987).
- [12] R. Feynman, R. Leighton et M. Sands. *The Feynman lectures on physics*, vol. I. Addison-Wesley Publishing Company, Reading (MA) (1977).
- [13] F. Bertin. *AFM : mode oscillant linéaire*. Rapport Tech., CEA Grenoble- LETI (2003).
- [14] L. Landau et E. Lifshitz. *Course of theoretical physics- Statistical physics*, vol. 5. Pergamon Press, Oxford (1980).

- [15] S. Magonov, V. Elings et M. Whangbo. *Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy*. Surf. Sci. **375**, L385 (1997).
- [16] J. Cleveland, B. Anczykowski, A. Schmid et V. Elings. *Energy dissipation in tapping mode atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **72**, 2613 (1998).
- [17] B. Anczykowski, B. Gotsmann, H. Fuchs, J. Cleveland et V. Elings. *How to measure energy dissipation in dynamic mode atomic force microscopy*. Appl. Surf. Sci. **140**, 376 (1999).
- [18] Y. Martin, D. Rugar et H. Wickramasinghe. *High-resolution magnetic imaging of domains in TbFe by force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **52**, 244 (1988).
- [19] J. Stern, B. Terris, H. Mamin et D. Rugar. *Deposition and imaging of localized charge on insulating surfaces using a force microscope*. Appl. Phys. Lett. **53**, 2717 (1988).
- [20] C. Williams, J. Slinkman, W. Hough et H. Wickramasinghe. *Lateral dopant profiling with 200 nm resolution by scanning capacitance microscopy*. Appl. Phys. Lett. **55**, 1662 (1989).
- [21] M. Nonnemacher, M. O'Boyle et H. Wickramasinghe. *Kelvin probe force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **58**, 2921 (1991).
- [22] P. Girard. *Electrostatic force microscopy : principles and some applications to semiconductors*. Nanotechnol. **12**, 485 (2001).
- [23] P. Girard, M. Ramonda et D. Saluel. *Electrical contrast observations and voltage measurements by Kelvin probe force gradient microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 1071 (2002).
- [24] F. Saurenbach et B. Terris. *Imaging of ferroelectric domain walls by force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **56**, 1703 (1990).
- [25] S. Kalinin et D. Bonnell. *Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces*. Phys. Rev. B **65**, 125408 (2002).
- [26] B. Terris, J. Stern, D. Rugar et H. Mamin. *Contact electrification using force microscopy*. Phys. Rev. Lett. **63**, 2669 (1989).
- [27] C. Schönenberger. *Charge flow during metal-insulator contact*. Phys. Rev. B **45**, 3861 (1992).
- [28] C. Schönenberger et S. Alvarado. *Observation of single charge carriers by force microscopy*. Phys. Rev. Lett. **65**, 3162 (1990).
- [29] P. Avouris, T. Hertel et R. Martel. *Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon : kinetics, mechanism and nanofabrication*. Appl. Phys. Lett. **71**, 285 (1997).
- [30] F. Marchi, V. Bouchiat, H. Dallaporta, V. Safarov, D. Tonneau et P. Doppelt. *Growth of silicon oxide on hydrogenated silicon during lithography with an atomic force microscope*. J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2952 (1998).

- 
- [31] C. Guillemot. *Etude et caractérisation des propriétés électriques de surfaces de semiconducteurs par AFM* (2001).
- [32] L. Nony. *Analyse de la microscopie de force dynamique : application à l'étude de l'ADN*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (Décembre 2000).
- [33] H.-P. Cheng et J. D. Gillaspay. *Nanoscale modification of silicon surfaces via Coulomb explosion*. Phys. Rev. B **55**, 2628 (1997).
- [34] M. Nelson, P. Schroeder, R. Schlaf et B. Parkinson. *Two-dimensional dopant profiling of patterned Si wafers using phase imaging tapping mode atomic force microscopy with applied biases*. J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1354 (1999).
- [35] P. Girard, A. Titkov, M. Ramonda, V. Evtikhiev et V. Ulin. *Observations of self-organized InAs nanoislands on GaAs (001) surface by electrostatic force microscopy*. Appl. Surf. Sci. **201**, 1 (2002).
- [36] Y. Katano, T. Doi, H. Ohno et K. Yoh. *Surface potential analysis on doping superlattice by electrostatic force microscope*. Appl. Surf. Sci. **188**, 399 (2002).
- [37] J. Hong, B. Kim, J. Kye et Z. Khim. *Effect of electrostatic force and tapping mode of operation of atomic force microscope*. J. Korean Phys. Soc. **31**, S83 (1997).
- [38] M. Vogel, B. Stein, H. Pettersson et K. Karrai. *Low-temperature scanning probe microscopy of surface and subsurface charges*. Appl. Phys. Lett. **78**, 2592 (2001).
- [39] L. Klein, C. Williams et J. Kim. *Electron tunneling detected by electrostatic force*. Appl. Phys. Lett. **77**, 3615 (2000).
- [40] J. Colchero, A. Gil et A. Baro. *Resolution enhancement and improved data interpretation in electrostatic force microscopy*. Phys. Rev. B **64**, 245403 (2001).
- [41] T. Krauss et L. Brus. *Charge, polarizability, and photoionization of single conductor nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **83**, 4840 (1999).
- [42] S. Jeffery, A. Oral et J. Pethica. *Quantitative electrostatic force measurements in AFM*. Appl. Surf. Sci. **157**, 280 (2000).
- [43] E. Durand. *Electrostatique*, vol. II. Masson et Cie (1966).
- [44] S. Hudlet. *Etude des propriétés électrostatiques de surface par microscopie à force atomique : l'exemple de la triboélectricité*. Thèse de doctorat, Université Denis Diderot, Paris 7 (Juin 1997).
- [45] S. Hudlet, M. Saint-Jean, C. Guthmann et J. Berger. *Evaluation of the capacitive force between a atomic force microscope tip and a metallic surface*. Eur. Phys. J. B **2**, 5 (1998).

- [46] B. Law et F. Rieutord. *Electrostatic forces in atomic force microscopy*. Phys. Rev. B **66**, 035402 (2002).
- [47] S. Belaidi, P. Girard et G. Leveque. *Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy : modelization and comparison with analytic expressions*. J. Appl. Phys. **81**, 1023 (1997).
- [48] M. Doom. *Simulation de potentiels par des électrodes chargées : Application à la microscopie AFM* (Juin 2003).
- [49] R. Feynman, R. Leighton et M. Sands. *The Feynman lectures on physics*, vol. II. Addison-Wesley Publishing Company, Reading (MA) (1977).
- [50] T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresmes et D. Stiévenard. *Electric force microscopy of individually charged nanoparticles on conductors : an analytical model for quantitative charge imaging*. Phys. Rev. B **69**, 035321 (2004).
- [51] L. Klein et C. Williams. *Single electron tunneling detected by electrostatic force*. Appl. Phys. Lett. **79**, 1828 (2001).
- [52] L. Klein et C. Williams. *Single-electron tunneling to insulator surfaces detected by electrostatic force*. Appl. Phys. Lett. **81**, 4589 (2002).
- [53] E. Boer, L. Bell, M. Brongersma, H. Atwater, M. Ostraat et R. Flagan. *Charging of single Si nanocrystals by atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **78**, 3133 (2001).
- [54] S. Banerjee, M. Salem et S. Oda. *Conducting-tip atomic force microscopy for injection and probing of localized charges in silicon nanocrystals*. Appl. Phys. Lett. **83**, 3788 (2003).
- [55] T. Mélin, H. Diesinger, D. Deresmes et D. Stiévenard. *Probing Nanoscale Dipole-Dipole Interactions by Electric Force Microscopy*. Phys. Rev. Lett. **92**, 166101 (2004).
- [56] C. Alandi. *Rapport d'activité de DUT* (Juin 2003).
- [57] M. Guggisberg, M. Bammerlin, C. Loppacher, O. Pfeiffer, A. Abdurixit, V. Barwich, R. Bennowitz, A. Baratoff, E. Meyer et H.-J. Guentherodt. *Separation of interactions by non-contact microscopy*. Phys. Rev. B **61**, 11151 (2000).
- [58] P. Gleyzes, P. Kuo et A. Boccaro. *Bistable behavior of a vibrating tip near a solid surface*. Appl. Phys. Lett. **58**, 2989 (1991).
- [59] M. Géradin et D. Rixen. *Théorie des vibrations : Applications à la dynamique des structures*. Masson, Paris, 2e édition (1996).
- [60] U. Rabe, K. Janser et W. Arnold. *Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers : Theory and experiment*. Rev. Sci. Instrum. **67**, 3281 (1996).

- 
- [61] M. Stark, R. Stark, W. Heckl et R. Guckenberger. *Spectroscopy of the anharmonic cantilever oscillations in tapping-mode atomic-force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **77**, 3293 (2000).
- [62] R. Hillenbrand, M. Stark et R. Guckenberger. *Higher harmonics generation in tapping-mode atomic-force microscopy : insights into the tip-sample interaction*. Appl. Phys. Lett. **76**, 3478 (2000).
- [63] R. Stark, T. Drobek et W. Heckl. *Tapping-Mode atomic force microscopy and phase-imaging in higher eigenmodes*. Appl. Phys. Lett. **74**, 3296 (1999).
- [64] A. Sebastian, M. Salapaka, D. Chen et J. Cleveland. *Harmonic and power balance tools for tapping-mode atomic force microscope*. J. Appl. Phys. **89**, 6473 (2001).
- [65] T. Rodriguez et R. Garcia. *Tip motion in amplitude modulation (tapping mode) atomic force microscopy : Comparison between continuous and point-mass models*. Appl. Phys. Lett. **80**, 1646 (2002).
- [66] M. Salapaka, D. Chen et J. Cleveland. *Linearity of amplitude and phase in tapping-mode atomic force microscopy*. Phys. Rev. B **61**, 1106 (2000).
- [67] A. S. Paulo et R. Garcia. *Unifying theory of tapping-mode atomic force microscopy*. Phys. Rev. B **66**, 011406 (2002).
- [68] R. Stark, G. Schitter et A. Stemmer. *Tuning the interaction forces in tapping mode atomic force microscopy*. Phys. Rev. B **68**, 085401 (2003).
- [69] P. de Pablo, J. Colchero, M. Luna, J. Gomez-Herrero et A. Baro. *Tip-sample interaction in tapping-mode scanning force microscopy*. Phys. Rev. B **61**, 14179 (2000).
- [70] X. Chen, M. Davies, C. Roberts, S. Tendler, P. Williams et N. Burnham. *Optimizing phase imaging via dynamic force curves*. Surf. Sci. **460**, 292 (2000).
- [71] J. Chen, R. Workman, D. Sarid et R. Höper. *Numerical simulations of a scanning force microscope with a large-amplitude vibrating cantilever*. Nanotechnol. **5**, 199 (1994).
- [72] B. Anczykowski, D. Krüger et H. Fuchs. *Cantilever dynamics in quasi noncontact force microscopy : spectroscopic aspects*. Phys. Rev. B **53**, 15485 (1996).
- [73] R. Garcia et A. S. Paulo. *Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy*. Phys. Rev. B **60**, 4961 (1999).
- [74] B. Anczykowski, D. Krüger, K. Babcock et H. Fuchs. *Basic properties of dynamic force microscopy with the scanning force microscope in experiment and simulation*. Ultramicroscopy **66**, 251 (1996).
- [75] J. Thompson et H. Stewart. *Non linear dynamics and chaos*. J. Wiley and sons, New York (1991).

- [76] R. Boisgard, D. Michel et J.-P. Aime. *Hysteresis generated by attractive interaction : oscillating behavior of a vibrating tip-microlever system near a surface*. Surf. Sc. **401**, 199 (1998).
- [77] J.-P. Aime, R. Boisgard, L. Nony et G. Couturier. *Nonlinear dynamic behavior of an oscillating tip-microlever system and contrast at the atomic scale*. Phys. Rev. Lett. **82**, 3388 (1999).
- [78] J.-P. Aime, G. Couturier, R. Boisgard et L. Nony. *Relationship between the non linear dynamic behaviour of an oscillating tip-microlever system and the contrast at the atomic scale*. Appl. Surf. Sci. **140**, 333 (1999).
- [79] L. Nony, R. Boisgard et J.-P. Aime. *Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip-cantilever system in the tapping mode*. J. Chem. Phys. **111**, 1615 (1999).
- [80] J. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press Limited, London (1991).
- [81] J.-P. Aime, R. Boisgard, L. Nony et G. Couturier. *Influence of noncontact dissipation in the tapping mode : attempt to extract quantitative information on the surface properties with the local force probe method*. J. Chem. Phys. **114**, 4945 (2001).
- [82] J. Tamayo et R. Garcia. *Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **73**, 2926 (1998).
- [83] M. Paillet. *Propriétés physiques de nanotubes de carbone à l'échelle individuelle*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II (Mars 2005).
- [84] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë. *Mécanique quantique*, vol. I. Hermann (1977).
- [85] I. Kulik et R. Shekhter. *Kinetic phenomena and charge discreteness effects in granulated media*. Sov. Phys. - JETP **41**, 308 (1975).
- [86] K. Likharev. *Correlated discrete transfer of electrons in ultrasmall tunnel junctions*. IBM J. Res. Develop. **32**, 144 (1988).
- [87] K. Likharev. *Single-electron devices and their applications*. Dans *IEEE*, vol. 87, p. 606 (1999).
- [88] D. Ferry et S. Goodnick. *Transport in nanostructures*. Cambridge University Press, UK (1997).
- [89] C. Leroyer. *Modélisation et simulation des effets monoélectroniques dans les nano-dispositifs : application aux mémoires à peu d'électrons et à la logique de base de SET (Single Electron Transistor)*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (Octobre 2003).
- [90] *International Technology Roadmap for Semiconductors*. Rapport Tech., ITRS (2003). Disponible sur : <http://public.itrs.net>.
- [91] L. Geppert. *The new indelible memories*. IEEE Spectrum p. 49 (2003).
- [92] K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai et K. Seki. *A room-temperature single-electron memory device using fine-grain polycrystalline silicon*. IEDM p. 541 (1993).

- 
- [93] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, F. Crabbe et K. Chan. *A silicon nanocrystals based memory*. Appl. Phys. Lett. **68**, 1377 (1996).
- [94] L. Guo, E. Leodandung et S. Chou. *Si single-electron MOS memory with nanoscale floating-gate and narrow channel*. IEDM p. 955 (1996).
- [95] B. Choi, S. Hwang, I. Kim, H. Shin, Y. Kim et E. Kim. *Fabrication and room-temperature characterization of a silicon self-assembled quantum-dot transistor*. Appl. Phys. Lett. **73**, 3129 (1998).
- [96] I. Kim, S. Han, K. Han, J. Lee et H. Shin. *Si nanocrystal memory cell with room-temperature single electron effects*. Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 447 (2001).
- [97] S. Banerjee, S. Haung, T. Yamanaka et S. Oda. *Evidence of storing and erasing of electrons in a nanocrystalline-Si based memory device at 77K*. J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 1135 (2002).
- [98] N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, L. Pavesi, S. Boninelli, F. Priolo, C. Spinella et F. Iacona. *Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>*. Phys. Rev. B **68**, 085327 (2003).
- [99] A. Wilkinson et R. Elliman. *Passivation of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> : Atomic versus molecular hydrogen*. Appl. Phys. Lett. **83**, 5512 (2003).
- [100] V. Ioannou-Sougleridis, A. Nassiopoulou et A. Travlos. *Effect of high-temperature annealing on the charge trapping characteristics of silicon nanocrystals embedded within SiO<sub>2</sub>*. Nanotechnol. **14**, 1174 (2003).
- [101] O. González-Varona, B. Garrido, S. Cheylan, A. Pérez-Rodríguez, A. Cuadras et J. Morante. *Control of tunnel oxide thickness in Si-nanocrystal array memories obtained by ion implantation and its impact in writing speed and volatility*. Appl. Phys. Lett. **82**, 2151 (2003).
- [102] G. Medeiros-Ribeiro, F. Pikus, P. Petroff et A. Efros. *Single-electron charging and Coulomb interaction in InAs self-assembled quantum dot arrays*. Phys. Rev. B **55**, 1568 (1997).
- [103] S. Huang, S. Banerjee, R. Tung et S. Oda. *Quantum confinement energy in nanocrystalline silicon dots from high-frequency conductance measurements*. J. Appl. Phys. **94**, 7261 (2003).
- [104] N. Shimizu, M. Ikeda, E. Yoshida, H. Murakami, S. Miyazaki et M. Hirose. *Charging states of Si quantum dots as detected by AFM/Kelvin Probe Technique*. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 2318 (2000).
- [105] D. Schaadt, E. Yu, S. Sankar et A. Berkowitz. *Charge storage in Co nanoclusters embedded in SiO<sub>2</sub> by scanning force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **74**, 472 (1999).
- [106] E. Boer, M. Brongersma, H. Atwater, R. Flagan et L. Bell. *Localized charge injection in SiO<sub>2</sub> films containing silicon nanocrystals*. Appl. Phys. Lett. **79**, 791 (2001).

- [107] B. Garrido, S. Cheylan, O. Gonzalez-Varona et A. Perez-Rodriguez. *The effect of additional oxidation on the memory characteristics of metal-oxide-semiconductor capacitors with Si nanocrystals*. Appl. Phys. Lett. **82**, 4818 (2003).
- [108] R. Krishnan, Q. Xie, J. Kulik, D. Wang, S. Lu, M. Molinari, Y. Gao, T. D. Krauss et P. M. Fauchet. *Effect of oxidation on charge localization and transport in a single layer of silicon nanocrystals*. J. Appl. Phys. **654**, 96 (2004).
- [109] P. Normand, E. Kapetanakis, P. Dimitrakis, D. Tsoukalas, K. Beltsios, N. Cherkashin, C. Bonafos, G. Bennisayag, H. Coffin, A. Claverie, V. Soncini, A. Agarwal et M. Ameen. *Effect of annealing environment on the memory properties of thin oxides with embedded Si nanocrystals obtained by low-energy ion-beam synthesis*. Appl. Phys. Lett. **83**, 168 (2003).
- [110] T. Mélin, D. Deresmes et D. Stiévenard. *Charge injection in individual silicon nanoparticles deposited on a conductive substrate*. Appl. Phys. Lett. **81**, 5054 (2002).
- [111] B. Hinds, T. Yamanaka et S. Oda. *Emission lifetime of polarizable charge stored in nanocrystalline Si based single-electron memory*. J. Appl. Phys. **90**, 6402 (2001).
- [112] M. Hitchman et J. Kane. *Semi-insulating Polysilicon (SiPOS) : Deposition in a low-pressure CVD reactor 1 : Growth kinetics*. J. Cryst. Growth **55**, 485 (1981).
- [113] W. Y. Ching. *Theory of amorphous SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>x</sub>*. Phys. Rev. B **26**, 6610 (1982).
- [114] N. Buffet, P. Mur, B. D. Salvo et M. Semeria. *Silicon nanocrystal precipitation in a SiO<sub>2</sub> matrix elaborated from the decomposition of LPCVD SiO<sub>x</sub>*. IEEE-Nanotechnology Proc. p. 269 (2002).
- [115] G. Molas, B. D. Salvo, D. Mariolle, G. Ghibaudo, A. Toffoli, N. Buffet et S. Deleonibus. *Single electron charging and discharging phenomena at room temperature in a silicon nanocrystal memory*. Solid-State Electronics **47**, 1645 (2003).
- [116] G. Molas. *Etude de dispositifs mémoire à peu d'électrons à nanofil et nanocristaux de silicium*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble I (Décembre 2004).
- [117] G. Molas, B. de Salvo, G. Ghibaudo, A. Toffoli, D. Mariolle, N. Buffet, R. Puglisi, S. Lombardo et S. Deleonibus. *Single electron effects and structural effects in ultrascaled silicon nanocrystal floating-gate memories*. IEEE Trans. Nanotechnol. **3**, 42 (2004).
- [118] I. Lundström et C. Svensson. *Tunneling to traps in insulators*. J. Appl. Phys. **43**, 5045 (1972).
- [119] C. Garton. *Charge transfer from metal to dielectric by contact potential*. J. Phys. D **7**, 1814 (1974).
- [120] J. Lowell et A. Rose-Innes. *Contact electrification*. Advances in Physics **29**, 947 (1980).

- 
- [121] D. Wolters et J. van der Schoot. *Kinetics of charge trapping in dielectrics*. J. Appl. Phys. **58**, 831 (1985).
- [122] I. Sommerville et P. Vidaud. *Surface spreading of charge due to ohmic conduction*. Proc. R. Soc. Lond. A **399**, 277 (1985).
- [123] S. Cunningham, I. Larkin et J. Davis. *Noncontact scanning probe microscopy potentiometry of surface charge patches : Origin and interpretation of time-dependent signals*. Appl. Phys. Lett. **73** (1998).
- [124] R. Fleming, C. Varna, D. Lang, C. Jones, M. Steigerwald et G. Kowach. *Coulomb glass origin of defect-induced dielectric loss in thin film oxides*. Appl. Phys. Lett. **78**, 4016 (2001).
- [125] N. Felidj, J. Lambert, C. Guthmann et M. Saint-Jean. *Charge stability on thin insulators studied by atomic force microscopy*. Europhys. Phys. J. **12**, 85 (2000).
- [126] J. Lambert, C. Guthmann, C. Ortega et M. Saint-Jean. *Permanent polarization and charge injection in thin anodic alumina layers studied by electrostatic force microscopy*. J. Appl. Phys. **91**, 9161 (2002).
- [127] G. Buh, H. Chung et Y. Kuk. *Real-time evolution of trapped charge in a SiO<sub>2</sub> layer : an electrostatic force microscopy study*. Appl. Phys. Lett. **79**, 2010 (2001).
- [128] A. Haug. *Theoretical and solid state physics*, vol. I. Pergamon Press, Oxford (1972).
- [129] A. Weimer, Ed. *Carbide, nitride and boride materials*. Chapman and Hall, London (1997).
- [130] E. Jahnke et F. Emde. *Tables of functions with formulaes and curves*. Dover Publications, New York (1945).
- [131] J. Lambert. *Etude de la dynamique de charges par microscopie à force électrostatique. Exemple des isolants à grande constante diélectrique*. Thèse de doctorat, Université de Paris 7 (2003).
- [132] A. Filinov, M. Bonitz et Y. Lozovik. *Wigner crystallization in mesoscopic 2D electron systems*. Phys. Rev. Lett. **86**, 3851 (2001).
- [133] S. Decossas, J. Vitiello, T. Baron, F. Mazen et S. Gidon. *Few electron injection in silicon nanocrystals probed by ultra-high vacuum Atomic Force Microscopy*. à paraître dans Appl. Phys. Lett.
- [134] C. Guillemot, P. Budeau, J. Chevrier, F. Marchi, F. Comin, C. Alandi, F. Bertin, N. Buffet, C. Wyon et P. Mur. *Imaging of stored charges in Si quantum dots by tapping and electrostatic force microscopy*. Europhys. Lett. **59**, 566 (2002).
- [135] J. Chevrier, V. L. Thanh, R. Buys et J. Derrien. *A RHEED study of epitaxial growth of iton on a silicon surface : experimental evidence for kinetic roughening*. Europhys. Lett. **16**, 737 (1991).

- [136] A. Pimpinelli et J. Villain. *Physics of crystal growth*. Cambridge University Press, UK (1998).
- [137] J. Maunuksela, M. Myllys, O. P. Kahkonen, J. Timonen, N. Provatas, M. J. Alava et T. Ala-Nissila. *Kinetic roughening in slow combustion of paper*. Phys. Rev. Lett. **79**, 1515 (1997).
- [138] A. A. Middleton et N. S. Wingreen. *Collective transport in arrays of small metallic dots*. Phys. Rev. Lett. **71**, 3198 (1993).
- [139] M. Drndić, R. Markov, M. V. Jarosz, M. G. Bawendi, M. A. Kastner, N. Markovic et M. Tinkham. *Imaging the charge transport in arrays of CdSe nanocrystals*. Appl. Phys. Lett. **83**, 4008 (2003).
- [140] S. M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley and sons, NY, 2nd édition (1981).

---

## Publications et communications

### Articles parus dans des journaux internationaux à comité de lecture

R. Dianoux, H.J.H. Smilde, F. Marchi, N. Buffet, P. Mur, F. Comin et J. Chevrier. *Kinetic roughening of charge spreading in a 2D silicon nanocrystal network studied by electrostatic force microscopy*. Phys. Rev. B., **71**, 125303 (March 2005)

R. Dianoux, F. Martins, F. Marchi, C. Alandi, F. Comin et J. Chevrier. *Detection of electrostatic forces with an atomic force microscope : Analytical and experimental dynamic force curves in the nonlinear regime*. Phys. Rev. B, **68**, 045403 (July 2003)

M. Derivaz, P. Noé, R. Dianoux, A. Barski, T. Schüllli et T.H. Metzger. *Growth of highly-strained germanium dots on Si(001) covered by a silicon nitride layer*. Appl. Phys. Lett., **81**, 3843 (November 2002)

### Article en cours de soumission

H.J.H. Smilde, R. Dianoux, F. Marchi, D. Mariolle, N. Buffet, P. Mur, F. Comin et J. Chevrier. *Electrostatic Force Microscopy on a confined mobile charge in an isolated silicon microstructure*. A soumettre à Appl. Phys. Lett.

### Article de conférence

R. Dianoux, F. Martins, F. Marchi, C. Alandi, F. Comin et J. Chevrier. *Nonlinear analysis of Electrostatic Force Microscopy*. Proc. 12th Int. Conf. STM'03, Eindhoven, Holland (July 2003).

### Communications orales

R. Dianoux, H.J.H. Smilde, N. Buffet, D. Mariolle, P. Mur, R. Dujardin, A. Barski, F. Marchi, F. Comin et J. Chevrier. *Injection et détection de charges dans des nanostructures semiconductrices par EFM*. Forum des microscopies à sonde locale, Ax-les-Thermes (mars 2004).

M. Paillet, P. Poncharal, F. Marchi, P. Guaino, R. Dianoux et A. Zahab. *Etude des propriétés électroniques de nanotubes de carbone individuels par injection et détection de charges par microscopie à force électrostatique*. Forum des microscopies à sonde locale, Ax-les-Thermes (mars 2004).

R. Dianoux, F. Martins, F. Marchi et J. Chevrier. *Caractérisation de forces électrostatiques par EFM et courbes d'approche-retrait*. Réunion annuelle des utilisateurs d'AFM de Veeco, Montpellier (novembre 2002).

H.J.H. Smilde, R. Dianoux, F. Marchi, C. Pesenti, N. Buffet, P. Mur, F. Comin et J. Chevrier. *Local charging of silicon nanostructures at the nanoscale by electrostatic force microscopy*. Journées nanosciences et nanotechnologies, Grenoble (novembre 2004)

### Posters

R. Dianoux, H.J.H. Smilde, F. Marchi, N. Buffet, P. Mur, F. Comin and J. Chevrier. *Charge spreading in a 2D-silicon nanocrystal network studied by Electrostatic Force Microscopy*. Veeco Nanoscale II Conference, Grenoble (octobre 2004).

R. Dianoux, F. Marchi, A. Barski, F. Comin et J. Chevrier. *Injection et détection de charges par AFM : nappes de nanoclusters vs. plot unique*. Forum des microscopies à sonde locale, Montpellier (mars 2003).

R. Dianoux, F. Marchi, M. Derivaz, A. Barski, F. Comin et J. Chevrier. *EFM sur des nano-objets semiconducteurs : injection et détection de charges*. Forum des microscopies à sonde locale, Spa, Belgique (mars 2002).





## Résumé

Les nanostructures semiconductrices isolées possèdent la propriété de confiner les charges sur des temps longs. La rétention de charges dépend de plusieurs paramètres tels que la taille de la nanostructure, la densité et la qualité de l'interface avec le diélectrique. Nous avons exploré ces propriétés à l'aide d'un AFM à l'air par microscopie à force électrostatique (EFM). L'EFM permet d'injecter des charges localement puis de sonder avec une sensibilité de quelques dizaine d'électrons seulement les comportements individuel aussi bien que collectif des nanostructures. Nous avons caractérisé l'interaction pointe-surface non-linéaire pour un couplage électrostatique, puis avons étudié le comportement de nanostructures de Si ou Ge déposées sur du SiO<sub>2</sub>. Nous avons mis en évidence d'une part la saturation du nuage de charge dans un nappe de nanocristaux, et d'autre part la propagation inhomogène de la charge à l'échelle de l'heure dans une nappe de nanocristaux plus dense.

**Mots-clés:** AFM, Microscopie à Force Electrostatique, oscillateur non-linéaire, courbes d'approche-retrait, couplage électrostatique, nanostructures semiconductrices, silicium, germanium, rétention des charges, blocage de Coulomb, effet tunnel, étalement de la charge, rugosité cinétique.

## Abstract

Isolated semiconducting nanostructures have the property to confine charges on long time scales. The charge retention depends on several parameters such as the size of the nanostructure, the density and the quality of the interface with the dielectric. We have investigated these properties with an AFM in air with electrostatic force microscopy (EFM). EFM allows injecting charges locally and then probing, with a sensitivity of a few tens of electrons, the individual as well as collective behaviors of nanostructures. We have characterized the non-linear tip-sample interaction for an electrostatic coupling. We then studied the behavior of Si and Ge nanostructures on SiO<sub>2</sub>. The saturation of the electron cloud for a network of nanocrystals was evidenced, while kinetic roughening of the electron cloud in a dense network of nanocrystals was observed.

**Keywords:** AFM, Electrostatic Force Microscopy, non-linear oscillator, approach-retract curves, electrostatic coupling, semiconducting nanostructures, silicon, germanium, charge retention, Coulomb blockade, tunnel effect, charge spreading, kinetic roughening.