

Université de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

UFR Sciences Exactes et Naturelles Laboratoire de Recherches en Nanosciences Ecole Doctorale Sciences Technologie Santé

THÈSE

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne Spécialité : Physique - Nanoscience

> par Aude Marchand

Soutenance le 12 décembre 2013

Contribution à l'étude de la dynamique de capture et d'émission de porteurs de charges dans des nanocristaux

Directeur de thèse Pr. Abdelillah El Hdiy

Jury Georges BREMOND Jean-Luc BUBENDORFF Thierry MELIN Michaël MOLINARI Abdelillah EL HDIY

INL, INSA Lyon IS2M, Mulhouse IEMN, Lille LRN, Reims LRN, Reims Rapporteur Rapporteur Examinateur Président du jury Directeur de thèse

N° attribué par la bibliothèque || |R |E |I| || ||

Résumé

Contribution à l'étude de la dynamique de capture et d'émission de porteurs de charges dans des nanocristaux

L'objectif de ce travail de thèse est de participer à l'élaboration de nanocristaux (NCs) de germanium et de mettre en évidence certaines propriétés de structures Si(n)/SiO₂ contenant ces NCs non recouverts sur leur surface par l'utilisation de la technique nano-EBIC (courant induit par bombardement électronique et collecté par un nano-contact). La particularité de cette technique basée le même principe que l'EBIC classique est l'utilisation d'une pointe AFM conductrice à la place de l'électrode standard. Nous avons particulièrement ciblé le comportement d'un NC (ou d'un nombre très réduit de NCs) à piéger et émettre des porteurs de charge suite à un bombardement électronique non continu. La structure contenant les NCs peut être polarisée sous une tension nulle (alignement des niveaux de Fermi) ou sous une tension faible. Suite à cette procédure, des durées de charge ont été mesurées et les valeurs se trouvent dépendre de la taille moyenne des NCs. En effet, le processus de charge est plus long dans un NC de petite taille du fait de sa faible efficacité de stockage. D'un autre côté, le courant collecté présente une valeur de saturation plus élevée dans le cas des petits NCs. Ces deux effets (durée élevée et courant de saturation élevé dans les petits NCs) ont été expliqués par l'abaissement de la barrière d'énergie au niveau du contact pointe/NC qui résulte de l'élargissement du gap du NC et de l'augmentation du champ électrique dans la couche d'oxyde et dans la zone de désertion du substrat de silicium sous une tension de polarisation donnée. Enfin, la procédure, par son originalité, a aussi permis d'accéder à la résistivité électrique de la couche d'oxyde mince (5 nm).

Mots clés : nanocristal, semi-conducteur, germanium, nano-EBIC, dynamique de stockage de charges

Abstract

Contribution to the study of the capture and release dynamics of charge carriers in nanocrystals

The objective of this work is to contribute to the production of germanium nanocrystals (NCs) and to highlight some electronic properties of Si(n)/SiO₂ structures containing those uncovered NCs on top thanks to the nano-EBIC technique (electron beam induced current collected by a nano-contact). The distinctive feature of this technique based on classic EBIC is the use of an AFM conducting probe instead of the standard electrode. Our study focuses on the capability of a single NC (or a few number of NCs) to trap and to release charge carriers as a result of a non-continuous electronic irradiation. The structure containing NCs can be connected to the ground (ensuring the Fermi levels alignment) or polarized under a low voltage. With this procedure, carriers charging times had been measured and their values depend on the mean diameter of the NCs. Indeed, the charging process takes more time in small NCs due to their weak storage efficiency. Nonetheless, the collected current reaches a higher saturation value in small NCs. Both of these effects (large charging time and high saturation current for small NCs) are explained by the lowering of the energy barrier at the AFM-tip/NCs contact, which results from the widening band-gap of NCs and the increase of the electric field across the oxide and in the Si depletion zone at a given bias voltage for small NCs. At last, this novel procedure allows measuring the electric resistivity of the 5 nanometers thin oxide

Key words: nanocrystal, semi-conductor, germanium, nano-EBIC, dynamics charge storage

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, le professeur. Abdelillah EL HDIY, pour m'avoir fait confiance malgré mes connaissances plutôt légères de la physique des semiconducteurs lors de mon recrutement. Je le remercie chaleureusement pour m'avoir guidée, encouragée et soutenue tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie ensuite M. Michel Troyon, Professeur des Universités et ancien directeur du LMEN, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour son aide précieuse lors des nombreuses « sautes d'humeur » du MEB. Je remercie également le Professeur Cohen, directeur actuel du LRN.

J'exprime mes profonds remerciements à M. Michaël MOLINARI, directeur adjoint du LRN, sans qui je n'aurais pas découvert ce laboratoire ; merci aussi à Aline. Je le remercie d'avoir examiné mon travail de doctorat et d'avoir accepté le rôle de président du jury de ma thèse.

Je remercie les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail : M. Georges BREMOND et M. Jean-Luc BUBENDORFF qui ont accepté d'être rapporteurs et de juger ce travail ; M. Thierry MELIN qui a accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie aussi toute l'équipe de l'IM2NP pour leur accueil chaleureux et leur aide dans la compréhension de l'élaboration des nanocristaux et pour tous les échantillons fournis.

Je suis très reconnaissante envers le conseil Régional de Champagne Ardenne pour avoir financé mes travaux de thèses et pour m'avoir attribué le Prix de vulgarisation scientifique lors des 8èmes Assises Recherche et Entreprises.

Je remercie également Didier BALTAZART pour m'avoir fait connaitre mes premières heures d'enseignement. Un grand merci également à Mme Nicole NOGUES ainsi qu'à Josette, Geoffroy, Anne-Laure, Benoit et Candice (toute l'équipe d'Accustica) et toutes les personnes autour du projet « NÅNO-révolution en Champagne-Ardenne », pour m'avoir si bien accueillie et donnée le goût de la médiation scientifique. J'espère sincèrement avoir encore l'opportunité de travailler avec eux.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Merci à Nicolas, Laurence, Bogdan, Jean-Louis NICOLAS, Francis DELIGNY pour leur collaboration et à toutes les personnes du pôle Farman. J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres du LRN. Je pense particulièrement à Quang-Tri avec qui j'ai partagé mon bureau au bâtiment 6, Jérémy, Olivier et Karine. Merci à Anthony, Nico Bouch' et Nicolas DUMELIÉ pour les films et les séries, pour les concours de chansons de m****, les bars par semaine avec Yohan, Isabelle, Karine, Amandine...

Finalement, je n'oublie pas toutes les personnes qui comptent beaucoup pour moi et qui ont contribué à leur manière à la réussite de cette thèse de doctorat. Heureusement que mes amis sont là pour me changer les idées. Ils ont tous cru en moi et ouf ! Maintenant c'est fait ! Alors merci à vous tous ... le RTC pour leur motivation sportive et surtout pour le reste, l'équipe de Volley-Filles et les coachs, Reims-Contrôle, les ICNA 07E pour les raclettes et autres délices montagnards, les Sachets pour les pauses estivales, Sophie petite souris, Vaison... J'en oublie certainement encore et je m'en excuse. Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable.

Je voudrais remercier particulièrement ma maman, mon papa et ma sœur qui m'ont suivi dans ce long parcours étudiant, pour leurs encouragements et leur assistance aussi bien matérielle que morale et sans qui je n'aurai jamais pu arriver jusque-là. Un grand merci aussi à toute ma grande famille (Marchand, Paris, Frézet, Petitgas, Tello).

Enfin, merci à Rémy, mon fiancé. Merci pour ton écoute, ta patience, ton soutien, tes encouragements toutes ces années. Merci pour tous ces rêves accomplis et tous ceux à venir...

Table des matières

Remerciements	7
Introduction générale	15
Chapitre 1. Du semi-conducteur massif à la boite quantique	21
1.1 Introduction	
1.2 Propriétés des semi-conducteurs	
1.2.1 Structure cristalline	24
1.2.2 Structure en bandes	
1.2.3 Propriétés électriques et optiques	25
1.3 Confinement quantique	
1.3.1 Effet de la réduction de taille sur la densité d'états	
1.3.2 Effet du confinement quantique sur les niveaux d'énergies permis	
1.3.3 Effet du confinement quantique sur les propriétés optiques	
1.3.4 Effet du confinement quantique sur le transport électronique	
1.3.5 Régime de confinement	
1.4 Applications potentielles des nanocristaux	
1.4.1 Mémoires	
1.4.2 Transistors à 1 électron	
1.4.3 MOS-leds	41
1.4.4 Cellules solaires	
1.5 Conclusion	45
Chapitre 2. Elaboration des nanocristaux	47
2.1 Introduction	

2.2 Mode de croissance	
2.3 Etat de l'art	
2.3.1 Dépôt direct	
2.3.2 Précipitation	
2.3.3 Réduction	
2.4 Formation de nanocristaux de germanium sur SiO ₂	
2.4.1 Oxydation	
2.4.2 Croissance d'une couche de germanium amorphe	
2.4.3 Formation des nanocristaux par démouillage	
2.4.4 Contrôle	59
2.5 Formation de nanocristaux de germanium sur oxyde nanostructuré	
2.5.1 La technique FIB	
2.5.2 Formation de nanocristaux auto-organisés	
2.6 Echantillons créés à l'IM2NP	67
2.6.1 Elaboration	67
2.6.2 Caractérisation	
2.7 Conclusion	70
Chapitre 3. Microscopie	73
Introduction	75
3.1 Les instruments	75
3.1.1 Le microscope électronique à balayage	75
3.1.2 Le microscope à force atomique	
3.2 Les techniques de caractérisations	
3.2.1 La technique nano-EBIC	
3.2.2 C-AFM	97
3.3 Conclusion	

Chapitre -	4. Mesures électriques	
4.1 I	ntroduction	
4.2 E	Echantillons étudiés	
4.3 T	echniques utilisées	
4.3.1	Mesures nano-EBIC	
4.3.2	Mesures AFM en mode conductif	
4.3.3	Conclusion	
4.4 0	Optimisations des procédures	
4.4.1	Energie des électrons primaires	
4.4.2	Types de pointes conductrices	
4.4.3	Distance de séparation L entre les sondes	
4.4.4	Problèmes rencontrés	
4.5 0	Cinétique de piégeage des charges	
4.5.1	Considérations énergétiques	
4.5.2	Résultats et discussions	
4.6 N	Mesures i(t) polarisées	
4.6.1	Considérations énergétiques	
4.6.2	Résultats et discutions	
4.7 E	Détermination de la résistivité de l'oxyde tunnel	
4.8 C	Conclusion	
Conclusio	on générale	
Annexe		
Liste des	figures	
Commun	ications scientifiques	
Bibliogra	phie	

La physique de la matière condensée a vu l'apparition d'un nouveau champ de recherche, à savoir les systèmes de basse dimensionnalité. Parmi ces systèmes (nano-objets, nanostructures, ...) les boîtes quantiques (BQs) et les nanocristaux (NCs).

Ces nano-objets contiennent une quantité faible de porteurs libres, mais qui sont confinés dans les trois directions de l'espace. Ils sont élaborés généralement en matériaux semi-conducteurs et ont des dimensions typiques de l'ordre de quelques nanomètres à quelques microns. La taille et la forme de ces structures, et donc le nombre d'électrons qu'elles contiennent, peuvent être contrôlées. Le nombre d'électrons dans une boîte quantique peut varier de un à plusieurs milliers. De façon générale, les propriétés de ces structures peuvent être délibérément modifiée par le changement de leur géométrie ou encore l'application d'un champ électrique ou magnétique.

La physique de ces nanostructures présente beaucoup de similitude avec le comportement d'un atome. En effet, comme dans un atome, les niveaux d'énergie dans une boîte quantique sont quantifiés. Pour cette raison, dans la littérature les boîtes quantiques portent le nom « d'atomes artificiels ». Par conséquent, tout comme les atomistes manipulent les états atomiques, il est possible de manipuler les états propres des boîtes quantiques. D'un point de vue expérimental, les boîtes quantiques ont comme particularité de pouvoir être facilement reliées à des électrodes. Ce sont ainsi d'excellents outils pour étudier les différentes propriétés liées au confinement électronique. Citons le cas de la mesure de l'énergie nécessaire à l'addition d'un électron dans une boîte quantique [1–3], ou encore la mesure de la conductance [1,3] afin de caractériser le transport électrique à travers ses nano-objets.

Les nano-objets auto-organisés représentent un fort intérêt pour leurs applications potentielles dans les nouveaux dispositifs [4–7]. Il est à noter que le champ des applications est vaste. De nouvelles fonctions peuvent être mise en œuvre grâce aux propriétés particulières de ces nano-objets. Des études plus ou moins récentes montrent que l'utilisation des nano-objets n'est pas limitée seulement aux applications dans le domaine optoélectronique (lasers, diodes LED, photo-détecteurs, ...) mais leur champ d'application s'étend aussi vers la

nanoélectronique (cryptographie quantique, calculateur quantique [8,9]), le biomédical, etc. Les composants électroniques, en particuliers les mémoires, sont au cœur de nombreuses études [10-12]. A ce propos, depuis plus d'une décennie, la possibilité d'élaborer des composants mémoires utilisant des nanocristaux a pris une attention particulière. L'avantage principal de ces mémoires à base de nanocristaux vient du fait que le courant, et donc la puissance nécessaire pour effectuer les opérations de mémorisation, peut être considérablement plus faible que dans une cellule mémoire classique, grâce à l'effet de charge d'un seul électron. De plus, la décharge accidentelle d'un nano-objet n'affecte pas forcément le reste des nano-objets [11,12], améliorant ainsi la fiabilité des mémoires. Il a été montré récemment [13], dans des dispositifs mémoires à base de boîtes quantiques fabriqués dans des transistors à haute mobilité électronique, qu'il y avait bien un effet de piégeage mais que le temps de rétention de la charge était de quelques minutes. Néanmoins, ce temps de rétention n'est pas directement lié au phénomène de charge - décharge des états intrinsèques des boîtes, mais plutôt à la présence de défauts profonds coexistant dans les couches de boîtes. Dans le domaine de la microélectronique, même si la miniaturisation des dimensions conduit théoriquement à accroître la fiabilité des composants, une préoccupation importante dans la technologie du silicium est la bonne fonctionnalisation des composants MOS (métal-oxydesemi-conducteur) telles que les MOSFET (transistor MOS à effet de champ) et les cellules mémoires à taille réduite ultime. Parmi les principaux problèmes, on cite l'augmentation du courant de fuite de grille, la réduction du seuil de claquage des diélectriques et le déplacement de la tension induite par les phénomènes de piégeage de charge dans l'oxyde. Pour éviter de tels problèmes, l'utilisation de nanocristaux à la place de la grille flottante dans les cellules mémoires rend celles-ci moins sensibles aux fuites locales, et permet une miniaturisation ultime avec l'absence d'instabilités électriques [3,11,12,14-18]. Cet avantage se trouve renforcé par la présence d'une certaine compatibilité avec l'infrastructure de fabrication existante de circuits intégrés au silicium.

Dans ce contexte, cette thèse a pour ambition d'apporter une contribution à l'étude des phénomènes de stockage de la charge dans des nanocristaux semi-conducteurs. Le présent travail a été effectué grâce à l'utilisation de la technique nano-EBIC (courant induit par bombardement électronique et collecté par un nano-contact), technique combinant un microscope électronique à balayage (MEB) à l'intérieur duquel est placé un microscope à force atomique à pointe conductrice (C-AFM) [19]. La littérature fournit un nombre important d'études de piégeage de charges dans les nanocristaux, mais n'apporte pas, à notre

connaissance, d'information sur la mesure du temps de charge et/ou de décharge dans un nanocristal (ou un nombre limité de nanocristaux). C'est pourquoi la partie essentielle de notre travail s'oriente vers ce type de mesures, tâche qui s'est avérée difficile étant donné la complexité du matériel utilisé. Dans cette optique, le manuscrit est organisé en 4 chapitres :

- Le Chapitre 1 introduit les semi-conducteurs, en particulier le germanium, et leurs propriétés. Les effets du confinement quantique induits par la réduction de taille des composants sont ensuite présentés. Quelques applications de l'utilisation des nanocristaux sont ensuite signalées. Il s'agit de donner un aperçu sur les potentialités d'utilisation des nanocristaux dans différents domaines, tels que le photovoltaïque et la nanoélectronique.
- Le Chapitre 2 donne un état de l'art des différentes techniques d'élaboration des nanocristaux. Dans ce chapitre la procédure d'élaboration des échantillons étudiés ici est décrite en détails. J'ai eu la chance de pouvoir participer à une campagne de fabrication de nano-objets (nanocristaux, nanofils) d'une durée d'un mois au sein de l'IM2NP. J'ai ainsi pu découvrir la réalité d'un travail en salle blanche et la technique de démouillage/nucléation utilisée pour créer les échantillons étudiés dans cette thèse. Enfin, des résultats expérimentaux sur quelques caractérisations des échantillons élaborés sont mentionnés.
- Le Chapitre 3 est, quant à lui, essentiellement consacré à la présentation de la technique de caractérisation particulière utilisée. Tout d'abord le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope à force atomique (AFM) avec ses variantes sont présentés. La technique nano-EBIC qui nous a permis d'obtenir les résultats présentés dans cette thèse est ensuite expliquée en détails. Cette technique, propre au Laboratoire de Recherches en Nanosciences de Reims et combinant un MEB et un AFM, se montre très performante pour la caractérisation locale de nano-objets.
- Après avoir donné un rappel sur les caractéristiques des échantillons étudiés, le Chapitre 4 regroupe les différents résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail de thèse. Après des essais dans le but d'optimiser l'utilisation de notre technique à la mesure des cinétiques de courant sous bombardement non continu des échantillons, les mesures effectuées ont fourni des résultats pertinents sur la charge et la décharge d'un nanocristal. Ces résultats sont décrits et discutés afin de mettre en évidence l'effet de la taille moyenne des nanocristaux sur les durées des cinétiques. Sur la base d'un

modèle simple, on peut accéder, via ces mesures, à la résistivité électrique de l'oxyde tunnel à la surface duquel se trouvent les nanocristaux non recouverts.

Une conclusion générale et des perspectives viennent clore ce manuscrit. Cette dernière partie mentionne à la fois l'originalité de la mesure, la pertinence des résultats obtenus, mais en même temps souligne les difficultés rencontrées. N'oublions pas que malheureusement la vétusté de l'instrument utilisé pose de gros problèmes pour l'expérimentateur. En effet, il nous est arrivé, par moment, de passer plusieurs semaines à faire les réglages nécessaires avant de pouvoir effectuer la moindre mesure. Malgré ces difficultés, il nous parait primordial de donner quelques perspectives car, bien que le matériel utilisé soit vieillissant, il reste des évènements à clarifier et des mesures à compléter.

Chapitre 1. Du semi-conducteur massif à la boite quantique

1.1 I	ntroduction	
1.2 F	Propriétés des semi-conducteurs	23
1.2.1	Structure cristalline	24
1.2.2	Structure en bandes	24
1.2.3	Propriétés électriques et optiques	25
1.3 0	Confinement quantique	
1.3.1	Effet de la réduction de taille sur la densité d'états	
1.3.2	Effet du confinement quantique sur les niveaux d'énergies permis	30
1.3.3	Effet du confinement quantique sur les propriétés optiques	
1.3.4	Effet du confinement quantique sur le transport électronique	
1.3.5	Régime de confinement	
1.4 <i>A</i>	Applications potentielles des nanocristaux	
1.4.1	Mémoires	
a)	Les mémoires conventionnelles	
b)	Les mémoires à base de nanocristaux	
c)	Mécanismes d'injection de charges	
Η	Effet tunnel direct	
Ν	Mécanisme Fowler-Nordheim	
Ι	njection d'électrons chauds	40
1.4.2	Transistors à 1 électron	40
1.4.3	MOS-leds	41
1.4.4	Cellules solaires	

Chapitre 1 Du semi-conducteur massif à la boite quantique

	a)	Utilisation de boites quantiques dans les couches passives	. 42
	b)	Utilisation de boites quantiques dans la couche active	. 42
1.5	(Conclusion	. 45

1.1 Introduction

A l'instar du silicium, le germanium est un semi-conducteur de la IVème colonne de tableau de Mendeleïev, découvert en 1886 par l'allemand Clemens Winkler. C'est dans du germanium que l'effet transistor est pour la première fois observé en 1948. Cependant, le germanium est moins utilisé dans l'électronique comparé à son élément homologue le silicium. La faible exploitation du germanium est due à sa rareté dans la croute terrestre. Il est généralement récupéré comme sous-produit dans les gisements de zinc.

Le germanium est majoritairement utilisé dans l'industrie comme catalyseur. Son oxyde, GeO₂, est aussi utilisé comme catalyseur en particulier pour la production de polytéréphtalate d'éthylène, ou PET, utilisé dans la fabrication de produit plastiques. Le germanium se trouve aussi en grande partie dans les optiques infrarouges, ou encore dans les fibres optiques. Enfin, on le retrouve dans la microélectronique, dopé à l'arsenic ou au gallium, dans les transistors.

Avec l'avènement des nanotechnologies, le germanium reprend une place importante au sein de la recherche en nanoélectronique. En effet, avec la réduction de taille, les nanocristaux de germanium offrent des propriétés quantiques bien plus adéquates à leur utilisation, par exemple dans des mémoires à base de nanocristaux, que ceux de silicium.

Ce chapitre introduit ainsi cet élément et ses propriétés. Les effets du confinement quantique induits par la réduction de taille des composants sont ensuite présentés. Quelques applications contenant des nanocristaux viennent conclure ce chapitre.

1.2 Propriétés des semi-conducteurs

Un matériau semi-conducteur se distingue par des propriétés particulières. Il s'agit d'un cristal qui conduit l'électricité mieux qu'un isolant mais moins bien qu'un métal. Sa conductivité électrique est grandement influencée par sa pureté, mais également par la température, les radiations électromagnétiques et toute forme d'irradiation et de défauts. La maîtrise des variations de la conductivité électrique des semi-conducteurs en font des matériaux importants pour l'électronique et ses applications.

1.2.1 Structure cristalline

Le germanium, élément de la colonne IV du tableau périodique, possède un réseau cristallin de type diamant, semblable à celui du silicium. Dans la structure diamant, chaque atome établit quatre liaisons avec ses quatre voisins les plus proches situés sur les sommets d'un tétraèdre l'entourant. Ce cristal est constitué de deux réseaux cubiques à face centrée imbriqués comme le montre la figure 1.1.



Figure 1.1: Maille cristallographique du germanium : la structure diamant

Cette structure est typique des éléments de la colonne IV du tableau périodique, mais aussi des composés III-V où les sites (0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4) sont occupés par différents types d'atomes. On ne parle alors plus de structure diamant, mais de structure de type zinc blende, comme pour les composés GaAs et InSb.

1.2.2 Structure en bandes

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

La structure en bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde k: E(k). On représente l'évolution de l'énergie d'un électron par la courbe E(k) en forçant le vecteur d'onde k à rester dans une direction remarquable de l'espace des k, c'est-à-dire une direction cristallographique du réseau réciproque.



Figure 1.2: Structure de bande du germanium

Le minimum de la bande de conduction du germanium est dans la direction [111], et donc par symétrie, dans les directions correspondantes aux diagonales du cube. On remarque sur la figure 1.2 que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes de k ce qui fait du germanium un semi-conducteur à gap indirect. La nature du gap est une caractéristique importante pour les applications en optronique.

1.2.3 Propriétés électriques et optiques

Bien que les électrons d'un atome isolé aient des niveaux d'énergie permis discrets, leur comportement dans un réseau cristallin périodique est différent. Si la distance entre les atomes est suffisamment petite, comme dans le cas du réseau cristallin du germanium, la présence des atomes voisins modifie les niveaux permis de chaque atome. Cela entraine une multitude quasi continue d'états autour de chaque niveau permis de l'atome individuel. Cet ensemble d'états, très proche les uns des autres, est alors considéré comme une bande d'énergie permise avec une densité d'états associée. Cette densité d'états est définie comme le nombre de micro-états par unité de volume et d'énergie, notée $\rho(E)$. Pour un gaz d'électrons libres, la densité d'états vaut :

Chapitre 1 Du semi-conducteur massif à la boite quantique

$$\rho(E) = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{E}$$

Pour appliquer cette expression aux porteurs de charges, il suffit d'utiliser la notion de masse effective des porteurs. Dans un cristal, les porteurs ne sont plus libres mais influencés par le réseau cristallin. Electrons et trous deviennent alors des quasi-particules affectées par une charge -e et +e et une masse effective m_e et m_t , respectivement.

Il y a deux bandes d'énergie permises : la bande de valence et la bande de conduction, séparées par une bande dépourvue de niveaux permis : la bande interdite dont la largeur est caractéristique de l'élément considéré. Cette bande est nulle pour les métaux : la bande de valence et celle de conduction se chevauchent assurant ainsi une bonne conduction électrique. Elle est de plusieurs électron-volts pour les isolants, empêchant les électrons de la bande de valence de passer dans la bande de conduction. Pour les semi-conducteurs, ce gap est intermédiaire : 1,12 eV pour le silicium et 0,67 eV pour le germanium. A température nulle, les électrons peuplent les états de valence et aucune conduction n'est alors possible. A température ambiante, quelques électrons peuvent passer dans la bande de conduction par excitation thermique : un courant électrique peut ainsi s'établir. La bande de valence présente alors un nombre de niveaux laissés vacants par les électrons excités, les trous, égal aux nombres d'électrons dans la bande de conduction (pour un semi-conducteur intrinsèque). Ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et participer à la conduction électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement. Un mouvement de charges négatives s'accompagne toujours d'un mouvement de charges positives en sens inverse, c'est ce qu'on appelle un courant de trous.

La conduction est d'autant plus grande que le nombre d'électrons dans la bande de conduction est élevé. Pour les semi-conducteurs intrinsèques, c'est-à-dire purs, les nombres d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence et le niveau de Fermi du système est proche du milieu de la bande interdite. Pour augmenter la conductivité du matériau, il faut créer un apport d'énergie pour faire passer les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Une autre façon de modifier la conductivité d'un semi-conducteur est de le doper : certains atomes du réseau sont remplacés par des atomes ayant un électron en plus ou en moins. Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques (ou dopés) :

Les semi-conducteurs de type n (pour négatif), pour lesquels quelques atomes ont été remplacés par des atomes comportant un électron supplémentaire. Les dopants, ou donneurs dans ce cas, sont en général des éléments de la colonne V du tableau périodique : phosphore, arsenic ou encore antimoine. Les substrats de silicium qui servent de support aux nanocristaux objets de cette thèse sont de type n, ils sont dopés au phosphore. Dans ce matériau dopé, la concentration des électrons est supérieure à celle des trous. A température ambiante, la quasi-totalité des donneurs est ionisée. La densité d'électrons libres n du semi-conducteur est alors :

$$n = n_0 + N_d$$

où N_d est la densité d'atomes donneurs et n_0 la densité d'électrons venant de la bande de valence, qui est égale à la densité de trous p_0 de la bande de valence. Les porteurs de charges provenant des dopants sont en général plus nombreux que ceux venant du semi-conducteur lui-même. La relation précédente devient donc :

$$n = N_d \operatorname{car} n_0 \ll N_d$$

On dit ainsi que les électrons sont les porteurs majoritaires dans les semi-conducteurs de type n, et les trous les porteurs minoritaires.

La seconde catégorie de semi-conducteurs dopés est dite de type p (pour positif), où cette fois-ci les atomes venant remplacer les atomes du cristal pur sont de valence trois, comme le bore, le gallium ou l'indium. Ils ont un électron en moins par rapport aux atomes originels. On dit que ce sont des dopants accepteurs : en acceptant un électron de valence supplémentaire, ils créent un trou dans la bande de valence qui va contribuer à la conduction électrique. Dans ce cas la concentration en trous p est supérieure à celle des électrons et vaut :

$$p = p_0 + N_a$$

où N_a est la densité d'atomes accepteurs et p_0 est la densité de trous initiale. Comme dans le cas des semi-conducteurs de type *n*, la densité de dopant est largement supérieur à celles des porteurs de charges venant du semi-conducteur lui-même. On obtient donc :

$$p = N_a$$
 avec $p_0 \ll N_a$

La substitution des atomes du cristal par des atomes de nature différente (donneurs ou accepteurs d'électrons) crée des niveaux d'énergie dans la bande interdite. En conséquence, le niveau de Fermi d'un semi-conducteur dopé se déplace vers la bande de conduction pour un dopage de type n, ou vers la bande de valence pour le type p, comme l'illustre la figure 1.3. Plus la concentration en dopants est élevée, plus le déplacement du niveau de Fermi est important.



Figure 1.3: Position du niveau de Fermi selon la nature du semi-conducteur

Il faut également remarquer que les états de surface (liaisons pendantes, adsorptions d'éléments étrangers) modifient profondément les états électroniques. Afin de profiter au mieux des propriétés électroniques des semi-conducteurs, il faut apporter un soin particulier à la préparation des matériaux lors de l'élaboration des composants électroniques et maîtriser parfaitement leur dopage.

La nature du gap d'un semi-conducteur est importante pour les applications optroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. Lors de la création d'une paire électrontrou, c'est-à-dire du passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, ou bien de l'annihilation de cette paire (recombinaison d'un trou de la bande de valence avec un électron de la bande de conduction), l'énergie et l'impulsion doivent être conservées.

Pour un semi-conducteur à gap direct (la plupart des éléments des colonnes III et V du tableau périodique), la transition d'un électron de la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction se fait à quantité de mouvement constante. Cette transition s'observe par exemple lorsque ce semi-conducteur absorbe un photon dont l'énergie est au moins égale à la largeur de sa bande interdite. Il est donc transparent aux longueurs d'onde supérieures, mais son

spectre d'absorption est continu au dessus de l'énergie du gap. Avec le même raisonnement, la recombinaison d'un électron de conduction avec un trou de la bande de valence se fait en émettant un photon.

Pour les semi-conducteurs à gap indirect, comme le silicium et le germanium, la recombinaison d'un électron avec un trou s'accompagne d'un phonon pour assurer la conservation de l'impulsion. Ceci rend la combinaison radiative beaucoup moins probable que dans le cas de matériaux à gap direct : un processus à trois particules (électron, photon et phonon) a une plus faible probabilité de se produire qu'un processus à deux particules (électron et phonon). Les semi-conducteurs à gap indirect sont donc de mauvais émetteurs de lumière.

1.3 Confinement quantique

Les propriétés détaillées ci-dessus décrivent le comportement des semi-conducteurs volumiques. Cependant, la miniaturisation des composants électroniques entraine une grande réduction des dimensions des semi-conducteurs, ce qui modifie profondément leurs propriétés.

1.3.1 Effet de la réduction de taille sur la densité d'états

Dans un semi-conducteur massif, les porteurs de charges se propagent librement dans le réseau cristallin. Lorsqu'une dimension du cristal, ou plusieurs, est réduite à une échelle proche du rayon de Bohr d'un exciton, les propriétés du semi-conducteur sont changées. Le confinement quantique décrit l'effet de la réduction de la taille du cristal sur les propriétés de la nanostructure.

On parle de confinement 1D lorsqu'une seule dimension est réduite, comme par exemple pour les couches minces ; de confinement 2D lorsqu'il ne reste qu'une dimension dans le matériau pour se déplacer (des nanofils) et enfin de confinement 3D lorsque les particules n'ont plus de degré de liberté. C'est le cas pour les nanocristaux que l'on nomme aussi souvent boites quantiques. La réduction de la taille du cristal entraine une modification de la densité d'états en fonction du degré de confinement :

- Pour les semi-conducteurs volumiques, la densité d'états est proportionnelle à \sqrt{E} .
- Lors d'un confinement 1D, cette densité d'états est proportionnelle à une constante.

- Pour un confinement 2D, elle devient proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{F}}$.
- Enfin, pour une boite quantique, la densité d'états est proportionnelle à δ(E) : des pics de Dirac.

La figure 1.4 montre l'évolution de l'énergie et de la densité d'états en fonction du degré de confinement des particules.



Figure 1.4: Variation de l'énergie et de la densité d'états en fonction du degré de confinement des porteurs de charge

1.3.2 Effet du confinement quantique sur les niveaux d'énergies permis

Il faut remarquer sur la figure 1.4 l'apparition de niveaux d'énergies discrets dans le cas de la boite quantique, ce qui lui vaut le surnom d' « atome artificiel ». La réduction de la taille du cristal entraine également une modification de la largeur du gap du semi-conducteur. En effet, la discrétisation des niveaux d'énergies entraine un déplacement du minimum de la bande de conduction et du maximum de la bande de valence ; déplacements qui induisent une modification de la largeur de la bande interdite.

Dans le cas le plus simple, les états propres d'un électron dans une boite quantique peuvent être assimilés à ceux d'une particule dans une boite sphérique. Si on considère un nanocristal sphérique de rayon r, on obtient les relations suivantes pour l'énergie des électrons et des trous dans la bande de conduction et de valence, respectivement :

$$E_{\acute{e}lectron} = E_{C massif} + \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_e}$$
$$E_{trou} = E_{V massif} - \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_t}$$

où n = 1, 2, 3..., m_e et m_t sont les masses effectives d'un électron et d'un trou et $k_n = \frac{n\pi}{r}$ est le vecteur d'onde d'une particule dans un puits de potentiel de largeur r. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence du nanocristal sont donnés par :

$$E_{C\,min} = E_{C\,massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e r^2}$$

$$E_{V max} = E_{V massif} - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_t r^2}$$

L'élargissement de la bande interdite peut alors être exprimé selon la formule :

$$E_{gap} = E_{gap \ massif} + \frac{Cste}{r^2}$$

La détermination de l'expression de l'élargissement du gap a souvent été faite grâce à la technique de photoluminescence. Pour différentes tailles de nanocristaux, une mesure de leur photoluminescence est faite. Le pic de photoluminescence se décale vers des longueurs d'onde plus petites (c'est-à-dire des énergies plus grandes) lorsque la taille des nanocristaux diminue.

Dans le cas de l'étude menée par Kim et al. [20] sur des nanocristaux de silicium, l'équation

$$E(eV) = 1,16 + \frac{11,8}{r^2}$$

est en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux de photoluminescence qu'ils ont obtenus ; données que l'on peut voir sur la figure 1.5 ci-après.

Chapitre 1 Du semi-conducteur massif à la boite quantique



Figure 1.5 : Energie du pic de photoluminescence pour des nanocristaux de silicium en fonction de leur taille. La ligne continue représente l'équation de l'énergie du gap déterminée par Kim et al. [20] et la ligne en pointillé représente l'équation de l'énergie du gap pour des boites quantiques de silicium amorphe déterminée par Park et al. [21]

Niquet et *al.* ont eux porté leur recherche sur l'évolution de la largeur de gap pour des nanocristaux de germanium (de diamètre D = 2r) [22]. Ils ont calculé les niveaux d'énergies maximum pour les trous (en meV) et d'énergies minimum pour les électrons (en meV) en fonction du diamètre du nanocristal et ont rapporté les expressions suivantes :

$$E_{V max}(D) = E_{V massif} - \frac{15143,8}{D^2 + 6,465D + 2,546}$$

$$E_{C min}(D) = E_{C massif} + \frac{11863,7}{D^2 + 6,465D + 2,546}$$

La variation de l'énergie du gap en fonction de la taille du nanocristal est calculée par $E_{gap}(D) = E_{C \min}(D) - E_{V \max}(D)$. La figure 1.6 montre une comparaison entre la courbe obtenue par les calculs de Niquet et *al.* et des résultats expérimentaux obtenus en photoluminescence.



Figure 1.6: Evolution de la largeur du gap de nanocristaux de germanium en fonction de leur taille issue de [22]

Dans tous les cas, le confinement quantique entraine un déplacement du minimum de la bande de conduction vers des énergies plus hautes, et un déplacement du maximum de la bande de valence vers des énergies plus faibles. Ces déplacements induisent donc une augmentation de la largeur du gap inversement proportionnel à r². La forme des nanostructures influe aussi sur les effets du confinement. En effet, dans leurs travaux sur les nanocristaux de germanium, Niquet et *al.* [22] ont également calculé l'élargissement de la bande interdite de boites quantiques cubiques. Les expressions déterminant les niveaux d'énergies permis pour une boite cubique diffèrent de celles exposées plus haut.

1.3.3 Effet du confinement quantique sur les propriétés optiques

Contrairement au spectre d'absorption d'un cristal volumique qui est continu au dessus de l'énergie du gap, le spectre des nanocristaux exhibe une série de raies qui correspondent aux transitions entre les niveaux énergétiques discrets. La dépendance des spectres d'absorption et de luminescence des nanocristaux avec leur taille est la conséquence directe du confinement quantique. Les propriétés optiques résultent des transitions entre les niveaux discrets d'énergie des électrons et des trous.

Pour les nanocristaux venant de semi-conducteurs à gap indirect, le confinement quantique modifie non seulement la largeur du gap mais également sa nature. Takagahara et *al*. ont pu expliquer le mécanisme de transition d'un gap indirect vers un gap direct dans des nanostructures de germanium et de silicium [23]. En effet, d'un côté leur calculs de l'énergie de transition excitonique ainsi que de l'énergie de liaison des excitons intrinsèques aux

nanocristaux concordaient avec les données expérimentales, et d'un autre côté les larges valeurs des énergies de liaisons des excitons dans le cas boîtes quantiques de Si et de Ge montraient que la photoluminescence de ces nanostructures ont une origine excitonique. Ceci confirme l'importance de l'effet de confinement quantique sur le processus de luminescence dans les nanostructures. Plusieurs études rapportent l'observation de l'émission de lumière par des nanostructures de silicium et de germanium [24–26]. Choi et *al.* ont observé une forte luminescence des nanocristaux de germanium de diamètre allant de 2 à 6 nm, enfouis dans du SiO₂ [27]. Des mesures de photoluminescence ont mis en évidence le décalage vers le bleu du pic d'énergie de photoluminescence lorsque la taille des nanocristaux diminue. Le contrôle de la taille et de la forme des nanocristaux permet de faire varier l'énergie des transitions optiques et donc de balayer tout le spectre du visible. La transition radiative qui apparait alors dans le nanocristal est exploitée dans les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes et les diodes laser.

1.3.4 Effet du confinement quantique sur le transport électronique

Le transport électronique est lui aussi affecté par la réduction de la taille des nanocristaux. Pour un cristal volumique, l'énergie nécessaire pour ajouter des charges successives est constante. Dans un nanocristal, les électrons étant confinés, la présence d'une charge empêche l'ajout d'une autre charge. Ce phénomène, dû à la répulsion coulombienne entre électrons, est connu sous le nom de blocage de Coulomb. Deux conditions sont nécessaires à l'apparition de cet effet [28] :

- l'énergie coulombienne doit être plus importante que l'énergie thermique :

$$E_C = \frac{e^2}{2C} \gg k_B T \sim 26 \ meV \ \text{(pour T} = 300 \ \text{°K)}$$

- la résistance tunnel doit être supérieure au quantum de résistance :

$$R_t \gg R_Q = \frac{h}{e^2} = 25,6 \ k\Omega$$

A température ambiante le blocage de Coulomb est difficile à observer. A température ambiante, le blocage de Coulomb apparait dans des îlots métalliques d'environ 5 nm à 10 nm de diamètre [29]. Pour les nanocristaux semi-conducteurs, ce phénomène apparait pour des diamètres de 5 - 6 nm pour le Ge [30–32]. Le blocage de Coulomb se renforce par la diminution de la température. C'est pourquoi il apparait dans des boîtes quantiques pour des

diamètres plus larges lorsque la température diminue. Les conditions de cette apparition sont résumées ci-dessus. C'est grâce à ce phénomène que l'on peut manipuler les électrons un à un, comme dans un transistor à un électron [2].

1.3.5 Régime de confinement

Les propriétés des nanocristaux dépendent donc de leur taille et de leur forme. Afin de caractériser le régime de confinement dans lequel se trouve la nanostructure, il est nécessaire de comparer leur longueur caractéristique (leur rayon dans notre cas) au rayon de Bohr de l'exciton (paire électron-trou) du semi-conducteur massif. Le rayon de Bohr a_B est défini par l'expression :

$$a_B = \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2}$$

où ε est la constante diélectrique du semi-conducteur, \hbar la constante réduite de Planck, e la charge d'un électron et μ la masse réduite de l'exciton dans le matériau confiné :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*}$$

avec m_e^* et m_t^* les masses effectives respectives des électrons et des trous [24].

Le confinement est classé en trois régimes en fonction du rayon r des nanocristaux [33] :

- Confinement faible : $r \gg a_B$
- Confinement intermédiaire : $r \sim a_B$
- Confinement fort : $r \ll a_B$

Les rayons de l'exciton de Bohr pour le silicium et le germanium sont respectivement $a_{B_{Si}} \sim 4 nm$ et $a_{B_{Ge}} \sim 24 nm$. Ce qui signifie que le régime de fort confinement est atteint pour des nanocristaux ayant un diamètre inférieur à 4 nm pour le silicium et inférieur à 24 nm pour le germanium [34]. Ceci montre l'intérêt technologique d'utiliser des nanocristaux de germanium préférentiellement à ceux de silicium : les effets quantiques dans lesquels réside tout l'intérêt des nanotechnologies apparaissent, pour le germanium, à des tailles relativement grandes. L'élaboration des nanostructures en sera donc plus facilitée.

1.4 Applications potentielles des nanocristaux

1.4.1 <u>Mémoires</u>

Les nanostructures semi-conductrices trouvent une application dans le domaine des mémoires où leurs propriétés de rétention de charges présentent un fort potentiel.

a) Les mémoires conventionnelles

Il existe deux types de mémoires : les mémoires dynamiques et les mémoires non-volatiles. La première catégorie doit être constamment réécrite afin de conserver leur information et perdent leur fonction dès que l'alimentation en énergie est coupée. Ces mémoires ont un temps d'écriture et de lecture très rapide (de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes). Ce sont les mémoires vives des ordinateurs. Les mémoires non-volatiles doivent, quant à elles, garder leur information même lorsque l'alimentation en énergie est arrêtée. Certes elles ont des temps d'écriture et de lecture plus long, mais ces mémoires répondent à un critère de stabilité très strict : le temps de rétention de l'information doit être assuré pour au moins dix ans. Elles constituent les mémoires de tous les instruments électroniques devant conserver une information une fois le système éteint (ordinateurs, téléphones portables...). Les mémoires non-volatiles, appelées aussi mémoires flash, sont des transistors MOSFET (transistor MOS à effet de champ) auxquels est rajoutée une grille flottante en silicium polycristallin séparée du canal par une fine couche d'oxyde, en général du SiO₂ (voir figure 1.7). L'élément de stockage est la grille flottante, isolée du canal et de la grille de contrôle.



Figure 1.7 : Schéma d'une mémoire flash conventionnelle

La mémoire est programmée lorsque des charges sont stockées dans cette dernière. L'écriture se fait en injectant « à chaud », c'est-à-dire par effet de champ, les charges dans le silicium polycristallin où elles se trouvent piégées, par l'application d'une tension sur la grille de
Chapitre 1 Du semi-conducteur massif à la boite quantique

contrôle. Les charges ainsi piégées modifient la caractéristique courant-tension du transistor en décalant la tension seuil, ce qui est ensuite interprété comme un bit 1 lors de la lecture. Afin d'effacer la mémoire, les charges sont contraintes à traverser à nouveau l'oxyde tunnel selon le mécanisme de Fowler-Nordheim. Ceci se produit en appliquant une forte tension à la source. Ce type de mémoire est très important car elles se trouvent dans de nombreux appareils où l'information doit être conservée même après coupure de l'alimentation. Cependant, suite à la miniaturisation des composants imposée par les avancées technologiques dans le domaine de la microélectronique, des problèmes apparaissent tel que la fuite de charges due à la réduction de l'oxyde tunnel. Toute fuite de la grille flottante a 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 non-volatiles conventionnelles. Ces nouvelles mémoires devront bien sûr remplir le cahier des charges vis-à-vis de la stabilité dans le temps de l'information stockée, voire présenter de meilleurs performances.

b) Les mémoires à base de nanocristaux

Pour pallier aux difficultés que rencontrent les mémoires conventionnelles face à la fuite de courant, l'attention a été portée sur l'utilisation de nanocristaux semi-conducteurs. Tiwari et *al.* proposent de remplacer la grille flottante en silicium polycristallin par une couche bidimensionnelle de nanocristaux de silicium isolés les uns des autres présentant un risque plus limité de voir la charge stockée fuir (voir figure 1.8). Ainsi, même si quelques nanocristaux laissent fuir leur charge, toute l'information contenue dans la couche de nanocristaux ne sera pas perdue. Le principe de fonctionnement de cette mémoire est semblable à celui d'une mémoire conventionnelle, à la différence que les charges ne sont plus stockées d'une manière continue mais d'une manière discrète dans les niveaux d'énergie des nanocristaux [11,12].



Figure 1.8: Schéma d'une mémoire non volatile où la couche de nanocristaux joue le rôle de grille flottante

L'utilisation de nanocristaux dans les mémoires présente plusieurs avantages. Le confinement des charges dans les nanocristaux et la suppression de la conduction latérale entre eux (si la distance les séparant est suffisante) diminuent considérablement les fuites de courant. La diminution de la fuite de charges permet alors l'utilisation d'un oxyde tunnel encore plus fin sans compromettre la pérennité de la rétention de l'information. L'effet tunnel direct devient le processus principal du transfert de charges lors de l'écriture et de l'effacement de la mémoire. Ce mécanisme utilise un champ faible comparé aux mécanismes d'injection à chaud et de Fowler-Nordheim. Ceci améliore l'endurance de la mémoire tout en consommant moins de puissance. De plus, Tiwari et al. ont observé qu'il n'y avait pas de dégradation de l'oxyde tunnel même après plus d'un million de cycles d'écriture/effacement [11]. Dans ce type de mémoire, les charges sont stockées dans les niveaux profonds des nanocristaux. Le processus de perte de charges se fait principalement par effet tunnel depuis les pièges situés aux interfaces. L'amélioration du temps de rétention passe donc par l'introduction d'un certain nombre de centres de piégeage dans les nanocristaux et la diminution des états d'interfaces entre l'oxyde tunnel et le substrat en silicium [14]. Plus récemment, les nanocristaux de germanium se sont substitués à ceux de silicium dans ce type de mémoires. Choi et son équipe ont réalisé une structure métal-oxyde-semi-conducteur (MOS) en remplaçant l'oxyde par une triple couche composée d'un film mince de SiO₂, d'un couche de nanocristaux de germanium enfouis dans une matrice de silice, le tout recouvert de SiO₂ [35] comme le montre la figure 1.9.



Figure 1.9: Schéma de la structure MOS à base de nanocristaux de germanium élaborée par Choi et al. [35]

Les mesures C-V de cette structure exhibent un cycle d'hystérésis, preuve que les charges ont bien été stockées dans les nanocristaux. Une telle structure MOS présente ainsi un bon potentiel pour une application dans les mémoires. Kanoun et *al*. ont eux aussi fabriqué des mémoires non-volatiles avec des nanocristaux de germanium enfouis dans du SiO₂ et ont pu ainsi voir les effets de chargement dus aux nanocristaux [36]. L'avantage des nanocristaux de germanium par rapport à ceux de silicium vient de la hauteur de la barrière de potentiel pour la rétention des données. L'utilisation de nanocristaux de germanium de grand diamètre (15 nm) est prometteuse pour des applications dans les mémoires. Dans des mémoires où les dimensions ont été réduites au maximum, Guo et *al*. ont réussi à réaliser un canal de 30 nm recouvert d'une grille flottante constituée d'un îlot de silicium polycristallin de 18x18x9 nm³ [37]. Aucun oxyde tunnel n'est présent, mais le canal et la grille sont séparés par une barrière de potentiel due au joint de grain et à un oxyde natif. En raison des très faibles dimensions atteintes, le blocage de Coulomb permet effectivement de contrôler électron par électron le chargement de la boite.

c) Mécanismes d'injection de charges

Différents mécanismes d'injection de charges interviennent dans les mémoires selon la nature de l'opération à effectuer (écriture ou effacement) mais également selon la nature de la grille flottante utilisée, et donc de l'épaisseur de l'oxyde tunnel.

Effet tunnel direct

L'effet tunnel est un processus purement quantique selon lequel un électron a une probabilité non nulle de traverser une barrière de potentiel plus élevée que son énergie, à condition qu'il y ait des états quantiques disponibles de l'autre côté. Cet effet contrôle par exemple le passage des électrons dans un système à blocage de Coulomb. Pour plus de renseignement, se reporter à un manuel de mécanique quantique tel que celui de Cohen-Tannoudji [38].

Mécanisme Fowler-Nordheim

Le mécanisme de Fowler-Nordheim est un mécanisme tunnel assisté par un champ électrique intense. Sous l'effet du champ électrique intense appliqué entre la grille de contrôle et la source de la mémoire, la pente de la barrière de potentiel augmente et sa largeur au sommet est réduite. En même temps, le champ électrique intense transmet une énergie cinétique à une partie des électrons de la grille flottante. Ces électrons, dont les énergies se décalent vers le sommet de la barrière, vont voir une barrière de potentiel triangulaire dont l'épaisseur dépend

Chapitre 1 Du semi-conducteur massif à la boite quantique

du champ électrique appliqué. Pour un champ électrique assez fort, l'épaisseur effective de la barrière devint assez faible pour que les électrons la traversent par effet tunnel. Un champ électrique de 10 MV/cm à travers l'oxyde est nécessaire pour programmer la mémoire (par exemple une application de 10 V à travers un oxyde de 10 nm d'épaisseur). Pour réduire la tension de programmation, l'épaisseur de l'oxyde doit être réduite, mais ne doit pas être inférieur à 6 nm, car l'effet tunnel direct devient trop important. C'est d'ailleurs pour cette raison que le mécanisme tunnel direct devient le principal processus de transfert de charges dans les mémoires à nanocristaux où l'oxyde tunnel est bien souvent inférieur à 5 nm.

Injection d'électrons chauds

Lorsque le drain est fortement polarisé, les porteurs de charges minoritaires qui traversent le canal de la mémoire sont chauffés par le champ électrique, leur distribution d'énergie est décalée vers les hautes énergies. Ce phénomène donne lieu à des ionisations par impacts au niveau du drain, dégénérant à la fois les porteurs minoritaires et majoritaires. Une partie des porteurs de charges minoritaires gagne suffisamment d'énergie pour surmonter la barrière de l'oxyde. Si le champ électrique dans l'oxyde est favorable, ces porteurs de charges sont injectés dans la grille. Le courant dépend alors d'une part du nombres d'électrons chauds et de leur distribution d'énergie qui dépendent du champ électrique du canal et d'autre part du champ électrique de l'oxyde qui détermine la fraction d'électrons chauds qui peut être injectée.

1.4.2 Transistors à 1 électron

Toujours dans le but d'atteindre la réduction ultime des composants et de créer un ordinateur quantique, Kane propose en 1998 l'utilisation de transistors à un électron (SET en anglais) [39], composant dont la structure est en adéquation avec les composants MOSFET déjà existants. C'est une structure à double jonction tunnel où une boite quantique est séparée de la source et du drain par un matériau diélectrique très mince. L'effet tunnel est le mécanisme qui permet les déplacements des électrons entre les électrodes. Ce transistor se comporte comme un transistor à effet de champ dans lequel le blocage de Coulomb régi le courant source-drain : il est contrôlé électron par électron. Mizuta et *al.* parviennent à fabriquer un transistor à un électron [28]. L'îlot de Coulomb de 10 nm de diamètre est en silicium polycristallin et l'oxyde tunnel mesure 3 nm d'épaisseur. Cependant, pour une utilisation de cette structure à température ambiante, il est nécessaire d'appliquer une énergie de chargement supérieure à $10k_BT$ et de réduire la taille du nanocristal jusqu'à moins de 2

Chapitre 1 Du semi-conducteur massif à la boite quantique

nm. Wang et *al.* ont élaboré une nouvelle technique de fabrication de SET dont la particularité réside dans la formation d'une jonction tunnel en silicium d'environ 10 nm sur un substrat SOI (silicium sur isolant) [40]. Bien que les mesures électriques sur cette structure (voir figure 1.10) n'aient révélé l'apparition du blocage de Coulomb qu'aux basses températures, le processus de fabrication est un procédé simple, fiable et reproductible qui peut aisément être intégré aux chaines de composants actuels. Les performances d'un tel transistor devraient être grandement améliorées avec l'apparition de substrats SOI de meilleure qualité.



Figure 1.10: Image MEB d'un transistor à un électron fabriqué par Wang et al. [40]

1.4.3 MOS-leds

Certains matériaux semi-conducteurs, comme le silicium et le germanium, sont mauvais émetteurs de lumière dans leur forme volumique. Cependant, grâce au confinement quantique qui rend leur gap direct, leurs nanostructures sont capables d'émettre de la lumière, et ce de façon mesurable. Plusieurs travaux ont montré le potentiel des nanocristaux de silicium et de germanium. On peut entre autres citer les travaux de Maeda et *al.* [24], Zhang et *al.* [26], Choi et *al.* [27], Kanemitsu et *al.* [41], ou encore Skorupa et *al.* [42]. Helm et *al.* ont également montré l'utilité des nanocristaux de silicium dans des diodes électroluminescentes à base de structures MOS en les combinant à des ions de terres rares [43]. Les nanocristaux fournissent une énergie de transfert efficace aux ions erbium ; la structure constitue alors une source de lumière MOS-leds rentable.

1.4.4 <u>Cellules solaires</u>

Avec la forte activité autour de l'utilisation de l'énergie solaire et du développement des technologies photovoltaïques de première génération (à base de simples substrats de silicium) et de seconde génération (avec des couches minces), les recherches s'intensifient sur les cellules solaires dites de troisième génération pour non seulement réduire les coûts de fabrication mais surtout pour améliorer le rendement des dispositifs photovoltaïques. Grâce à leur énergie de gap ajustable, les boites quantiques sont au cœur des nouveaux concepts de cellules photovoltaïques à haut rendement. Deux catégories de dispositifs se distinguent : les cellules dans lesquelles la couche de boites quantiques a un rôle passif et les cellules pour lesquelles les nanostructures sont dans une couche active, participant directement à la conversion photovoltaïque.

a) Utilisation de boites quantiques dans les couches passives

- Afin de réduire les pertes par thermalisation, il est possible de placer sur la face avant d'une cellule un convertisseur spectral à base de nanostructures. Celui-ci, en exploitant les propriétés de photoluminescence des boites quantiques, convertit un photon d'énergie élevée en deux photons d'énergie plus faible. De plus, ce type de dispositif permet d'éviter une dégradation accélérée de la cellule en convertissant le rayonnement ultraviolet.
- L'utilisation de nanocristaux semi-conducteurs peut aussi permettre de créer des contacts à énergies sélectives. Le principe des contacts à énergies sélectives consiste à collecter les porteurs chauds avant leur thermalisation. L'extraction de ces porteurs permet d'atteindre des tensions de circuit ouvert de cellule plus importantes et donc un meilleur rendement. On peut par exemple citer les travaux de Conibeer concernant des cellules à base de nanocristaux de silicium [44].

b) Utilisation de boites quantiques dans la couche active

Trois types de cellules utilisant des nanocristaux dans leur couche active sont présentés ici.

 Une cellule à multi-jonctions à base de boites quantiques contient une cellule à base de mutli-couches de nanocristaux et une cellule classique à une jonction. Conibeer et son équipe ont travaillé sur une telle cellule à base de nanocristaux de silicium insérés dans une matrice de silice, la cellule classique étant à base de silicium (figure 1.11) [45].



Figure 1.11: Schéma d'un cellule solaire à multi-jonctions à base de nanocristaux de silicium

La cellule contenant les nanocristaux doit être placée en face avant et doit avoir une énergie de gap appropriée (entre 1,7 et 1,8 eV) pour pouvoir venir compléter l'absorption de la cellule en silicium (gap de 1,1 eV).

En exploitant au maximum ce concept, on pourrait imaginer une cellule solaire entièrement composée de nanocristaux, comme sur la figure 1.12. Un gradient de taille des nanocristaux permettrait l'absorption d'une large gamme du spectre solaire. Sur le même principe que les cellules à multi-jonctions, l'absorption des photons bleus se ferait dans les premiers nanomètres avec des petites boites quantiques, puis dans les derniers nanomètres de la cellule, les radiations proches infrarouges seraient absorbées par les nanocristaux de plus grand diamètre [46].



Figure 1.12: Schéma d'un absorbeur composé d'un gradient de tailles de nanocristaux avec hv1 > hv2 > hv3

- Le principe de la bande intermédiaire est d'ajouter des niveaux d'absorption supplémentaire (voir figure 1.13). Pour cela, on insère un matériau à l'intérieur de la

jonction p-n. Une densité d'états étroite se crée ainsi dans le gap du semi-conducteur formant la jonction p-n.



Figure 1.13: Principe de fonctionnement d'une cellule à bande intermédiaire

Trois niveaux d'absorption sont alors possibles : les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction (transition (3) sur la figure 1.13) celles entre la bande de valence et la bande intermédiaire (transition (1) sur la figure 1.13) et celles entre la bande intermédiaire et la bande de conduction (transition (2) sur la figure 1.13). Ce dispositif permet entre autre une nette amélioration du photo-courant, conduisant à un meilleur rendement de conversion. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque à bande intermédiaire à base de nanocristaux de germanium enfouis dans une matrice de silicium, le photo-courant produit ainsi que le rendement se voient augmentés de 25 % [47].

Enfin, il est possible d'engendrer une génération multiple d'excitons (paires électrontrou) en utilisant des nanostructures dans une cellule solaire. Les photons d'énergie très supérieure au gap de l'absorbeur créent des paires électron-trou avec une énergie excédentaire (des porteurs chauds). Dans une cellule classique, cet excédent d'énergie est perdu par thermalisation et est transmis à la matrice à l'aide de phonons. Le principe de la génération multiple d'excitons consiste à exploiter l'énergie excédentaire des porteurs chauds pour créer une ou plusieurs paires électron-trou supplémentaires. La figure 1.14, issue de la réf. [48], illustre le principe d'une telle cellule.



Figure 1.14: Principe de la génération multiple d'excitons

1.5 Conclusion

Le but de ce chapitre était de donner un aperçu général de la physique des semi-conducteurs, en particulier du germanium. Ses propriétés en tant que matériau massif ont été brièvement rappelées. Celles-ci sont largement modifiées par le confinement quantique dû à la réduction de taille dans les nanostructures. L'apparition de niveaux d'énergie quantifiés, l'élargissement de son gap et sa transformation en un gap direct font des nanocristaux de germanium un matériau adapté pour son utilisation dans le domaine de la nanoélectronique et de l'optronique. Cela montre bien les grandes potentialités d'applications des nanocristaux semiconducteurs, non seulement dans les domaines des mémoires non-volatiles ou des transistors à un électron, mais aussi dans les domaines des cellules photovoltaïques de troisième génération et des dispositifs émettant de la lumière. Les applications potentielles des nanocristaux englobent également d'autres champs. Nous en citons par exemple les applications en biologie, en biotechnologie (marquage fluorescent) et en imagerie médicale (détection de certaines cellules cancéreuses). Chapitre 1 Du semi-conducteur massif à la boite quantique

Chapitre 2. Elaboration des nanocristaux

2.1	Introduction	
2.2	Mode de croissance	
2.3	Etat de l'art	
2.3.1	Dépôt direct	
a)	Epitaxie en phase liquide	
b)	Dépôt chimique en phase liquide	51
c)	Dépôt chimique en phase gazeuse	51
d)	Dépôt chimique en phase gazeuse à faible pression	
e)	Technique de démouillage/nucléation	
2.3.2	Précipitation	
2.3.3	Réduction	
a)	Réduction du germanium en phase solide	
b)	Réduction de germanium en solution	
2.4	Formation de nanocristaux de germanium sur SiO ₂	
2.4.1	Oxydation	
2.4.2	Croissance d'une couche de germanium amorphe	
2.4.3	Formation des nanocristaux par démouillage	
2.4.4	Contrôle	
2.5	Formation de nanocristaux de germanium sur oxyde nanostructuré	65
2.5.1	La technique FIB	65
2.5.2	Formation de nanocristaux auto-organisés	65
2.6	Echantillons créés à l'IM2NP	67
2.6.1	Elaboration	67

Chapitre 2 Elaboration des nanocristaux

a)	Silicium	. 67
b)	Germanium	. 68
2.6.2	Caractérisation	. 68
a)	AFM	. 68
b)	MEB	. 69
2.7	Conclusion	. 70

2.1 Introduction

Dans une mémoire à nanocristaux, la grille flottante est remplacée par des cristallites de tailles nanométriques isolés les uns des autres. Une telle technologie offre la possibilité de réduction ultime de sa taille. Les temps d'écriture seraient alors considérablement réduits et sa demande en énergie serait moindre. De plus, l'utilisation d'une grille flottante à nanocristaux est une solution très pertinente pour réduire les problèmes de pertes de charges rencontrés dans les mémoires classiques.

Cette technologie est particulièrement adaptée aux applications à faible voltage et faible puissance et a une compatibilité parfaite avec la technologie CMOS. L'isolation des nanocristaux permet d'avoir une localisation énergétique et spatiale des charges discrètes et une diminution des fuites de courant. De plus, la grille flottante à nanocristaux permet l'utilisation d'oxydes tunnel d'injection plus fins, donc des temps d'injection plus courts, pour avoir au final une meilleure endurance et une vitesse d'écriture/effacement plus rapide. La fonction mémoire de ce type de composant a été attribuée à un échange de charges entre les nanocristaux et la couche d'inversion. Elle s'appuie donc sur la fabrication d'un réseau ordonné et homogène en taille de nanocristaux. L'un des principaux problèmes est de développer un procédé d'auto-organisation reproductible permettant d'obtenir des réseaux bidimensionnels de nanocristaux ayant une densité et une taille ajustables.

Nous présentons d'abord les différents modes de croissance cristalline. Les différentes techniques de fabrications des nanocristaux, présentées dans la littérature, qu'ils soient incrustés dans un diélectrique ou simplement non recouverts sur un substrat, sont rappelées par la suite. La technique de croissance des nanocristaux de germanium étudiés pendant ma thèse est ensuite détaillée. Enfin, une dernière partie présente les échantillons que j'ai pu élaborer lors de mon séjour au sein de l'équipe NSE de l'IM2NP à Marseille.

2.2 Mode de croissance

Il existe trois principaux modes de croissance cristalline sur un substrat monocristallin dont les principes sont illustrés par la figure 2.1 [49].

La croissance bidimensionnelle, ou Frank-van der Merwe, est une croissance couche par couche. L'énergie minimale de la surface est atteinte quand la couche est pleine. Il est

nécessaire de fournir aux atomes assez d'énergie, par chauffage, pour qu'ils puissent se déplacer sur la surface et compléter les couches. Par exemple, le dépôt de silicium sur silicium est fait selon ce mode.

Le mode de croissance Stranski-Krastanov est une croissance en deux temps aussi considéré comme un mode intermédiaire. Les premières couches déposées ont une croissance plane, c'est-à-dire en deux dimensions. Ensuite la croissance devient tridimensionnelle à cause de la contrainte des premières couches. Le germanium se dépose selon ce mode sur le silicium.

Enfin, le dernier mode de croissance, appelé Volmer-Weber, induit une croissance d'ilots sur la surface. Cette croissance est en général hétérogène, c'est-à-dire que les atomes déposés sont de nature différente du substrat. Lors de cette croissance en trois dimensions, les atomes déposés ont des liaisons entre eux beaucoup plus fortes qu'avec les atomes du substrat : les atomes se regroupent entre eux au fur et à mesure que le dépôt s'effectue pour former des ilots sur la surface. C'est le cas d'un dépôt de germanium sur une couche de silice.



Figure 2.1: Les trois principaux modes de croissance cristalline

2.3 Etat de l'art

De nombreuses techniques sont utilisées pour réaliser des nanocristaux. Ce paragraphe donne une présentation non exhaustive des techniques de croissance cristalline. On peut distinguer trois techniques : par dépôt direct, par précipitation dans une couche d'oxyde, par un procédé d'oxydo-réduction. L'auto-organisation des nanocristaux en un réseau ordonné sera discutée dans la partie 2.5 de ce chapitre.

2.3.1 Dépôt direct

a) Epitaxie en phase liquide

L'épitaxie en phase liquide, dite de Czochralski (1916), consiste à faire croître des monocristaux de très grandes tailles. Bien que cette technique ne participe pas à la formation

de nanocristaux, elle est tout de même très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. En effet, c'est par ce procédé que sont fabriquées les plaquettes de silicium, plus couramment connues sous le nom de wafers. Tout d'abord, le silicium solide est fondu ; il est possible de rajouter au besoin des éléments à ce bain de silicium pour obtenir par la suite des wafers dopés *n* ou *p*. Un germe monocristallin est inséré dans le silicium liquide. La taille du germe initial va définir le diamètre des wafers. Le lingot est ensuite tiré du bain, il ne reste plus qu'à le découper pour produire les fameuses plaquettes de silicium.

b) Dépôt chimique en phase liquide

Il existe beaucoup de techniques de dépôt chimique en phase liquide (CLD en anglais pour Chemical Liquid Deposition) ; deux sont très utilisées pour les dépôts de films minces de semi-conducteurs. Ces techniques sont notamment utilisées dans le domaine des énergies solaires, ou encore pour créer les protections antireflets des verres [50].

c) Dépôt chimique en phase gazeuse

Le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD en anglais pour Chemical Vapor Deposition), ou l'épitaxie en phase gazeuse, est la technique de dépôt de films minces la plus répandue dans l'industrie de la microélectronique. Car elle est rapide et fiable, les dépôts peuvent se faire sur plusieurs plaquettes en même temps. Deux techniques s'appliquent selon le matériau à déposer. Pour créer des ilots de silicium, le gaz injecté dans la chambre de dépôt est du silane (SiH₄) qui se décompose de la façon suivante (voir figure 2.2)

$$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$$

Pour que cette déposition ait lieu, il faut que les substrats soient chauffés entre 600 et 650° C. On peut aussi utiliser du disilane (Si₂H₈) ou du dichlorosilane (SiCh₂H₂) comme gaz précurseur. Celui-ci est propulsé dans l'enceinte par un gaz neutre (argon ou dihydrogène). La figure 2.2 illustre la croissance d'un film de silicium.



Figure 2.2: Processus de croissance par CVD

La croissance est interrompue avant qu'une couche continue de silicium polycristallin ne se forme. La densité des nanocristaux diminue quand la pression partielle de silane augmente [51].

La formation de nanocristaux de germanium sur une couche d'oxyde peut aussi se faire via cette technique. Cependant, le substrat doit d'abord être fonctionnalisé avec des germes de silicium car le germane (GeH₄) ne réagit pas avec l'oxyde de silicium. Du silane est alors introduit dans la chambre de dépôt jusqu'à l'obtention des ces germes. Ensuite le GeH₄ gazeux est introduit et la croissance de germanium se fait sélectivement sur les germes de silicium, comme l'illustre la figure 2.3. La densité des nanocristaux de germanium est contrôlée par le dépôt des germes tandis que leur taille est elle déterminée directement par la réaction du germane [52].



*Figure 2.3: Schéma des deux étapes de formation de nanocristaux de Ge sur SiO*₂ [52]

d) Dépôt chimique en phase gazeuse à faible pression

Le dépôt chimique en phase gazeuse peut aussi se faire à faible pression, et se nomme alors LPCVD pour Low Pressure Chemical Vapor Deposition, ou encore à l'aide d'un plasma. Pour cette dernière technique, connue sous le nom de PECVD, pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Depostion, l'énergie nécessaire à la réaction chimique n'est pas introduite par le chauffage du substrat mais seulement par le chauffage du gaz ou par la décomposition de celui-ci par interaction avec le plasma.

e) Technique de démouillage/nucléation

Une autre technique consiste à déposer une couche amorphe de silicium [53] ou de germanium [54] avant de recuire l'échantillon. Lors du recuit, la couche déposée se cristallise et les nanocristaux se forment. Cette technique, aussi appelée procédé de démouillage/nucléation, a été utilisée pour former les nanocristaux qui sont l'objet d'étude de cette thèse et est détaillée au paragraphe 2.4 de ce chapitre.

2.3.2 Précipitation

La formation de nanocristaux par précipitation dans une couche d'oxyde se fait en deux étapes. Il faut tout d'abord créer une supersaturation du matériau que l'on souhaite précipiter (Si ou Ge) dans la couche de diélectrique, en général de la silice. L'échantillon subit ensuite un recuit : les atomes en excès précipitent et forment des nanocristaux isolés.

Cette supersaturation peut être obtenue par implantation ionique en utilisant un faisceau d'ions, du Ge⁺ par exemple [55]. Après implantation, le profil du matériau implanté a une forme gaussienne. Après recuit, les nanocristaux se forment par précipitation, préférentiellement à la profondeur où se situe le pic de la gaussienne. Plus l'énergie du faisceau d'ions est élevée, plus la position de la couche de nanocristaux est profonde dans l'oxyde. Les atomes situés sur le bord de la gaussienne diffusent soit vers les nanocristaux, participant ainsi à leur croissance, soit vers le substrat, ce qui laisse une couche d'oxyde tunnel dépourvue de nanocristaux. Bonafos et *al.* rapportent qu'ils ont pu obtenir avec cette technique une couche plane de nanocristaux de silicium sur un oxyde tunnel de 2 nm d'épaisseur [56]. Guha et son équipe se sont attachés à étudier la formation de nanocristaux de germanium. La température de leur recuit (830°C) est inférieure à la température de fonte du germanium (938,3°C) pour que les nanocristaux se forment par diffusion du Ge dans la matrice d'oxyde. Différentes doses du faisceau d'ions Ge⁺ sont utilisées pour faire croître

Chapitre 2 Elaboration des nanocristaux

différentes tailles de nanocristaux. En effet, plus la dose est élevée, plus le diamètre des nanocristaux est grand [57]. Enfin, l'implantation ionique de Ge⁺ peut être faite à différentes énergies afin de s'assurer d'un profil de concentration uniforme de Ge dans l'oxyde. Avec cette méthode, Kanemitsu et son équipe ont réussi à former des nanocristaux de germanium de 5 nm de diamètre en moyenne, avec une très faible fluctuation de leur taille [58].

La précipitation du germanium peut aussi se faire dans des couches d'oxydes créées par pulvérisation cathodique magnétron RF. Les sources pulvérisées sont des cibles composites de Ge et de SiO₂. Après un recuit sous atmosphère neutre (azote) à 750°C pendant 5 min, Gao et *al.* ont obtenu des multicouches de nanocristaux de 9,8nm de diamètre [59]. En utilisant un chauffage par microonde de l'échantillon entre 800° et 900°C, l'équipe de Srinivasa Rao a observé que la taille des nanocristaux augmentait avec la température de recuit [60].

Cette technique est aussi bien adaptée à la formation de composants électroniques de type métal-oxyde-semi-conducteur. Heng et son équipe ont étudié en fonction du temps de recuit la formation de nanocristaux de germanium dans une telle structure [61]. Le dispositif étudié contient 3 couches sur un substrat de silicium de type p. Une couche d'oxyde tunnel de 5nm est créée par oxydation thermique rapide, puis une couche de germanium de 2,3nm est déposée sur l'oxyde par évaporation d'une source bombardée par un faisceau électronique. Une couche d'oxyde d'une cinquantaine de nanomètres créée par pulvérisation cathodique vient recouvrir la couche de germanium, suivi d'un recuit thermique rapide. Enfin, une couche d'aluminium est déposée à l'arrière du substrat en silicium, et à la surface de la structure pour former respectivement un contact ohmique et une électrode. L'évolution de la couche de germanium est étudiée à l'aide d'un microscope électronique à transmission haute résolution. Avant le recuit, la couche de germanium est amorphe. Après recuit, le germanium est redistribué et les nanocristaux sont formés. Lors du recuit, la couche de germanium s'enrichit tout en restant amorphe. La couche devient de plus en plus discontinue. Les nanocristaux précipitent et sont entourés d'une coquille de germanium amorphe très concentrée. Après 100s, les nanocristaux sont bien définis dans la couche d'oxyde.

2.3.3 <u>Réduction</u>

a) Réduction du germanium en phase solide

Il est également possible de réduire des oxydes à base de germanium pour former des nanocristaux purs [62]. Lorsque le silicium est en contact avec le dioxyde de germanium, il se passe la réaction suivante :

$$GeO_2 + Si \rightarrow Ge + SiO_2$$

Maeda et son équipe ont montré que cette réaction se déroule spontanément à 300° C [63]. La quantité totale de GeO₂ peut être réduite en utilisant ce procédé car le silicium nécessaire pour la réduction provient principalement du substrat. En présence d'une couche d'oxyde thermique, la réaction n'a lieu que sur une zone réduite au niveau de l'interface entre le substrat et l'oxyde car la diffusivité du silicium dans son oxyde est faible. En revanche, dans le cas d'oxydes réalisés par co-pulvérisation, leur structure poreuse facilite la diffusion du silicium depuis le substrat et la réduction a lieu sur une zone plus importante. En effectuant le recuit d'un couche amorphe de germanium déposée sur du SiO₂ sous une atmosphère sèche d'oxygène, Fukuda et *al.* ont observé la formation de nanocristaux de germanium, celui-ci se cristallise et s'incruste dans le SiO₂ lors de l'oxydation à haute température. La nucléation dépend de la température d'oxydation. En effet, en augmentant la température, les nanocristaux précipitent dans la silice, en volume.

b) Réduction de germanium en solution

Les nanocristaux de germanium peuvent aussi être synthétisé en solution [65]. Cette synthèse peut se faire soit par décomposition, sous haute température, de précurseurs choisis parmi les organogermanes, ou bien en utilisant de forts agents réducteurs pour transformer les halogénures de germanium en nanocristaux. Leur taille est modulée par les ligands passivateurs présents en solution. Le taux de nucléation lors de la synthèse de nanocristaux de germanium en phase liquide ne dépend pas de la supersaturation du précurseur contenant du germanium, mais est proportionnel au ratio d'agents réducteurs par rapport aux précurseurs.

2.4 Formation de nanocristaux de germanium sur SiO₂

Les échantillons étudiés durant ma thèse ont été fabriqués à l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP/CNRS) de l'Université d'Aix-Marseille, par l'équipe Nanostructures Semi-conductrices Epitaxiées (NSE). L'élaboration, à laquelle j'ai participé lors de mon séjour au sein de l'équipe NSE, consiste en un procédé appelé démouillage/nucléation en deux étapes que nous détaillons ici.

Le substrat utilisé est du silicium orienté (001) de type *n*, dopé au phosphore ($5x10^{18}$ cm⁻³). Ce substrat est fourni par la société STMicroelectronics.

2.4.1 Oxydation

Avant de procéder à la croissance de la couche d'oxyde, il est nécessaire d'effectuer plusieurs types de nettoyage. Le premier est un dégraissage. Les substrats de silicium sont d'abord passés dans un bain à ultrason d'acétone, suivi d'un bain à ultrason d'éthanol. Ce premier nettoyage permet d'éliminer les poussières présentes à la surface de l'échantillon. On procède ensuite à un nettoyage chimique dit *Shiraki* [66] : les échantillons sont plongés dans un bain d'acide nitrique (HNO₃ à 70° C), sont rincés à l'eau dé-ionisé puis sont plongés dans un bain d'acide fluorhydrique (HF 10%, H₂0 90%) pendant une minute. Grâce à l'action du HNO₃ un oxyde chimique est créé sur la surface de l'échantillon. Cet oxyde est ensuite attaqué par l'acide fluorhydrique. Cette étape consiste à éliminer les impuretés ancrées dans la surface de l'échantillon qui auront été piégées dans l'oxyde.

Les échantillons sont ensuite introduits rapidement dans le four RTO (*Rapid Thermal Oxydation*). Plusieurs cycles de pompage et d'injection de N_2 permettent de nettoyer l'enceinte du four avant oxydation. La chambre est ensuite remplie de dioxygène après un cycle de pompage. La température est augmentée jusqu'à atteindre un pallier de 750° C pendant 10 s pour éviter un dépassement de la température d'oxydation. Une montée finale en température à 1000° C pendant 10 s permet de créer une couche d'oxyde tunnel de 5 nm d'épaisseur, tout en injectant du dioxygène dans la chambre. Ce procédé se termine par une saturation d'azote dans la chambre ainsi qu'un refroidissement rapide pour stopper l'oxydation.

2.4.2 Croissance d'une couche de germanium amorphe

Une fois l'oxyde créé par RTO, les échantillons sont placés rapidement dans la boite à gant sous atmosphère contrôlée (azote) puis amenés dans la chambre d'épitaxie par un système de chariots et de sas, pour ne pas casser le vide du bâti. En cas d'ouverture de celui-ci, il faut compter un jour ou deux pour atteindre le vide nécessaire.

Une procédure bien précise et bien contrôlée a été mise en place afin d'assurer une grande qualité et reproductibilité des échantillons. Après introduction de l'échantillon dans la chambre, les parois cryogéniques sont refroidies pour augmenter la qualité du vide (piège cryogénique). Un traitement flash est effectué avant le dépôt de la couche de germanium. Ce traitement est un flash thermique de la surface oxydée des échantillons à 800°C pendant une durée de 30 minutes. Cette température permet de désorber les impuretés qui se sont déposées sur la surface lors du transfert du four d'oxydation vers la chambre de croissance, tout en évitant la désorption de l'oxyde sur la surface de Si. Pour des raisons de calibration, ce traitement a les mêmes caractéristiques que le recuit qui sera fait après le dépôt amorphe, pour s'assurer au préalable de la maîtrise de la température du four.

Une fois ce flash terminé, il est nécessaire d'attendre une heure que l'échantillon redescende à température ambiante afin d'effectuer le dépôt de matériau. Dans notre cas, ceci est très important car le germanium ne se dépose pas de façon homogène sur la surface de SiO_2 si celle-ci n'est pas à température ambiante.

L'épitaxie par jet moléculaire (MBE en anglais) est la technique de croissance utilisée pour former la couche de germanium sur la surface oxydée des échantillons. Le bâti d'épitaxie de la salle blanche de l'IM2NP est composé de deux chambres, une de croissance et une d'analyse de surfaces reliées par un module de transfert. L'ensemble expérimental est sous ultra-vide (UHV). Celui-ci est maintenu par des pompes ioniques et turbo-moléculaires, et aussi par un système de refroidissement où de l'azote liquide circule dans les panneaux cryogéniques. Le vide résiduel atteint ainsi ~10⁻¹¹ Torr, ce qui permet à la couche déposée d'avoir une très faible concentration d'impuretés. L'échantillon peut être chauffé jusqu'à 1200°C et être mis en rotation pour assurer l'homogénéité du chauffage et des épaisseurs de matière déposées. La température de la chambre (flash, croissance ou recuit) est mesurée par un thermocouple et par un pyromètre optique. Enfin, les couches sont déposées grâce à des cellules à effusion (cellules de Kundsen) pour le germanium, le bore et l'antimoine, et à un canon à électrons pour la source solide de silicium. La vitesse de dépôt dépend de la température de la cellule et de la pression de vapeur saturante des éléments remplissant. Dans notre cas, le germanium est déposé à raison de 5 Å/min. Le caractère amorphe de cette couche est déterminé *in situ* par diffraction RHEED.

2.4.3 Formation des nanocristaux par démouillage

Le démouillage d'un liquide sur un solide est un processus spontané qui réduit l'aire de contact entre le solide et le film liquide. Le démouillage d'un solide sur un autre solide existe également : on dépose un film solide sur un autre solide sans qu'il n'y ait d'effet de démouillage. Ce phénomène peut être initié après le dépôt du film solide. Le démouillage étant une instabilité de surface, pour induire un déplacement de la matière il suffit de lui donner de l'énergie. Dans notre cas, c'est l'augmentation de chaleur lors du recuit qui amorce le démouillage de la couche amorphe de germanium. Durant ce recuit, la couche se cristallise et se transforme en nanocristaux. David T. Danielson et son équipe ont schématisé le démouillage en cinq étapes [67] :

- a) Début de la contraction du film déposé et formation d'un trou. Les bords de la couche mince et les impuretés sont des sites préférentiels pour initier la germination de la couche. Figure 2.4.a).
- b) Le trou s'agrandit : la matière s'accumule sur les bords du trou et forme un bourrelet. Celui-ci va progressivement s'écouler vers le film mince adjacent, contribuant ainsi à l'élargissement du trou. Figure 2.4.b).
- c) La taille latérale critique est atteinte : le bourrelet se sépare en doigts. Figure 2.4.c).
- d) Augmentation longitudinale des doigts : la matière accumulée dans les bourrelets s'écoule rapidement vers le film mince, ce qui conduit à l'élongation des doigts vers l'intérieur de la couche amorphe. Figure 2.4.d).
- e) La taille longitudinale critique est atteinte. Les doigts se séparent en gouttes. Figure 2.4.e).

Chapitre 2 Elaboration des nanocristaux



Figure 2.4: Les cinq étapes de démouillage: a) Début de contraction du film, b) Début de formation du bourrelet, c) Taille latérale critique atteinte, formation des doigts, d)
Augmentation longitudinale des doigts jusqu'à la taille critique, e) Taille longitudinale critique atteinte : les doigts se séparent en gouttes

Les ruptures du front de matière des étapes c) et e) sont dues à des instabilités de Rayleigh généralisées. Les instabilités de Rayleigh sont un processus selon lequel un objet cylindrique ayant un rapport de forme important tend à minimiser son énergie de surface totale. Pour cela, lors de son allongement, le cylindre se rompt alors en une rangée de particules sphériques identiques de taille et séparation uniforme. Ceci reste également vrai pour des objets de forme arbitraire. L'équipe de Danielson a aussi montré que la taille des nanocristaux était proportionnelle à l'épaisseur de la couche amorphe déposée et était indépendante de la température de recuit et de l'épaisseur de l'oxyde [67].

2.4.4 Contrôle

La technique de diffraction d'électrons de haute énergie en réflexion (RHEED) permet d'étudier la structure des surfaces et de calibrer les vitesses de croissance. Cette technique consiste à focaliser un faisceau d'électrons de haute énergie (10 à 20 keV) sur la surface à étudier en incidence rasante, puis à détecter les électrons diffractés sur un écran fluorescent. La figure de diffraction obtenue permet de connaitre la structure cristalline des couches au cours de leur croissance.

Le suivi de l'intensité de la tâche spéculaire en fonction du temps de croissance permet de calibrer les vitesses de croissance des matériaux. Pour une croissance couche par couche, l'intensité est maximale lorsqu'une couche déposée est complète. La croissance de la couche suivante débute par la nucléation d'ilots qui induit une augmentation de la rugosité de la surface. Plus la rugosité est importante, plus l'intensité de la tâche diminue. Celle-ci est à son minimum lorsque la densité d'ilots est maximale, c'est-à-dire pour un dépôt d'une demicouche. La croissance de la couche continue jusqu'à ce qu'elle soit pleine, et donc jusqu'à ce que l'intensité de la tâche spéculaire soit à son maximum. Ainsi, le temps écoulé entre deux maxima d'intensité représente le temps nécessaire à la croissance d'une monocouche.

Le recuit de la couche amorphe de germanium est suivi *in situ* par la technique RHEED afin de mesurer l'évolution de la structure et de la cristallinité de la couche. Au départ, la figure de diffraction RHEED obtenue est un fond diffus (figure 2.5), ce qui indique que la couche est amorphe, comme attendu après le dépôt à température ambiante. Au cours du recuit, des anneaux de diffraction se forment sur l'écran, ce qui indique la formation d'agrégats cristallins orientés aléatoirement (ou polycristallin) à la surface de l'échantillon.



Figure 2.5: Image de diffraction RHEED d'une couche de Ge sur SiO₂ a) avant recuit (amorphe), b) après recuit (couche cristalline) [68]

Par la suite, les caractérisations par microscopie électronique en transmission (TEM) confirment bien la présence de nanocristaux à la surface des échantillons. La figure 2.6 montre une image TEM d'un nanocristal de germanium où les différents plans cristallins sont visibles. L'épaisseur d'oxyde déposé peut également être contrôlée et on peut bien apprécier la forme hémisphérique des nanocristaux.

Chapitre 2 Elaboration des nanocristaux



Figure 2.6: Image TEM en coupe d'un nanocristal de germanium [54]

Bien que la taille des nanocristaux puisse être aisément mesurée sur les images TEM, il est préférable de faire une mesure statistique à l'aide d'images obtenues en microscopie électronique ou à force atomique. Les images AFM doivent tout de même être manipulées avec attention car des artefacts induits par la pointe AFM peuvent modifier la taille apparente des objets à mesurer. La grande profondeur de champ du MEB permet d'avoir un très grand nombre de nanocristaux bien définis sur une image. Les images TEM ont par ailleurs montré une bonne stabilité du rapport de forme des nanocristaux, c'est-à-dire de leur ratio hauteur/diamètre, qui vaut ~0,75 \pm 0,05 quelque soit l'épaisseur de la couche amorphe déposée [69].

La distribution de la taille des nanocristaux a été déterminée sur plusieurs échantillons dont la seule différence est l'épaisseur de la couche déposée de germanium amorphe. Berbezier et son équipe ont montré que le diamètre moyen des nanocristaux varie de 4 à 70 nm lorsque l'épaisseur de la couche amorphe augment de 0,5 à 10 nm. L'ajustement des points expérimentaux avec une courbe a permis d'obtenir une relation linéaire entre le diamètre D des nano-gouttes et l'épaisseur h de la couche amorphe [69] :

 $D \sim 7h$

La densité des nanocristaux a aussi été étudiée en fonction de la couche amorphe. Il en résulte que la densité ρ diminue lorsque l'épaisseur augmente. La relation entre ces deux paramètres est la suivante [69] :

$$\rho \sim \frac{6.10^{-3}}{h^2}$$

La figure 2.7 montre la dépendance du diamètre des nanocristaux et de leur densité en fonction de l'épaisseur de la couche amorphe déposée.



Figure 2.7: Evolution de la taille et de la densité des nanocristaux en fonction de l'épaisseur de la couche de germanium amorphe déposée [69]

Les nanocristaux sont créés sans ordre apparent sur la surface de l'oxyde. Bien que leur rapport de forme soit constant, leur taille est proportionnelle à l'épaisseur du dépôt amorphe et leur densité augmente largement lorsque cette épaisseur diminue. Les conditions expérimentales (température et durée de recuit) n'ont pas d'influence sur l'évolution morphologique des nanocristaux.

La figure 2.8 présente une image MEB d'un échantillon où la couche de germanium amorphe déposée est de 12 nm tandis que la figure 2.9 montre une image topographique AFM du même échantillon accompagnée de différents profils. Une mesure *in situ* sur l'image MEB détermine la taille d'un gros nanocristal (comparé aux autres sur le cliché) à environ 102 nm.



Figure 2.8: Image MEB de nanocristaux de germanium (couche amorphe déposée de 12 nm) et mesure d'un diamètre

Sur l'image AFM de la figure 2.9 les nanocristaux semblent se chevaucher. Or d'après les images MEB et TEM, les nanocristaux sont bien isolés les uns des autres. Cet effet est dû à un artefact de la pointe AFM : celle-ci ayant un rayon de courbure d'environ 200nm, les objets imagés ne sont pas le strict reflet de la réalité (voir figure 3.4 p83).

Chapitre 2 Elaboration des nanocristaux



Figure 2.9: a) Image AFM de nanocristaux de germanium (couche amorphe déposée de 12 nm), b) profil P1, c) profil P2

Les mesures des largeurs à mi-hauteurs des pics des profils P1 et P2 indiquent un diamètre moyen des nanocristaux de 85,55 nm. D'après les travaux de Szkutnik [69], une couche de germanium amorphe de 12 nm d'épaisseur devrait former des nanocristaux de 84 nm de diamètre.

Les caractérisations TEM et MEB montrent que dans tous les cas les nanocristaux sont isolés les uns des autres, ce qui est très prometteur pour les applications en microélectronique.

2.5 Formation de nanocristaux de germanium sur oxyde nanostructuré

Bien que la technique de démouillage décrite ci-dessus présente l'avantage de pouvoir contrôler les caractéristiques morphologiques des nanocristaux, ces derniers se créent de façon aléatoire sur la surface, aucune organisation n'est observable. L'équipe Nanostructures Semi-conductrices Epitaxiées de l'IM2NP a étudié l'influence de la nanostructuration du substrat par faisceau d'ions focalisé (FIB) sur l'auto-organisation des nanocristaux de germanium.

2.5.1 La technique FIB

La sonde ionique focalisée, plus connue sous le sigle FIB (de l'anglais Focused Ion Beam) est un instrument scientifique permettant la manipulation d'ions, qui est très proche d'un microscope électronique à balayage (MEB). Cependant, là où le MEB utilise un faisceau d'électrons focalisé pour faire l'image d'un échantillon, la FIB utilise un faisceau d'ions focalisé, en général des ions gallium. Cette technique est destructive : l'interaction entre les ions et la surface bombardée détruit en partie cette surface. Ceci explique pourquoi cette technique est principalement utilisée pour la nano-fabrication et la gravure plutôt que pour l'imagerie. La FIB est utilisée comme un outil de micro-électronique, pour modifier ou usiner la matière. Cette technique est aussi très utilisée lors de la préparation d'échantillons minces pour la microscopie électronique en transmission.

Les échantillons nanostructurés fabriqués à l'IM2NP ont été gravés dans un FIB Dual-Beam, c'est-à-dire un instrument constitué à la fois d'une colonne FIB mais aussi d'une colonne MEB. Cet équipement original permet d'imager la surface d'un échantillon par MEB sans l'endommager. Le repérage et le positionnement de la zone à graver est effectué par le faisceau électronique. Cet appareil a une configuration telle que le faisceau d'électrons et le faisceau d'ions sont focalisés en un même point sur l'échantillon.

2.5.2 Formation de nanocristaux auto-organisés

La formation des nanocristaux suit le même processus que celui présenté ci-dessus. La seule différence est la nanostructuration du substrat. Elle est faite avant le dépôt amorphe. La

formation des nanocristaux sur un substrat nanostructuré peut être décrite en six étapes [68,70].

- a) Formation d'un oxyde sacrificiel : la gravure FIB se fait sur une couche d'oxyde. La profondeur des trous et l'épaisseur de la couche d'oxyde sacrificiel doivent être ajustées de manière à ce que juste le fond des trous pénètre dans l'oxyde. Cet oxyde de plusieurs dizaines de nanomètres est créé par RTO.
- b) Nanostructuration FIB : le motif souhaité est alors creusé dans l'oxyde sacrificiel, et les trous pénètrent légèrement dans le substrat en silicium. (figure 2.10)
- c) Augmentation de la profondeur des trous et élimination de l'oxyde : les trous sont creusés par un procédé d'oxydo-réduction. Lors de l'oxydation, les régions les moins couvertes d'oxydes, celles qui se trouvent au fond des trous s'oxydent plus vite. Lorsque la couche d'oxyde est ensuite éliminée, les trous sont plus profonds, comme le montre la figure 2.10. L'étape de l'élimination de l'oxyde permet aussi de nettoyer la surface de silicium, en particulier d'enlever tous les atomes de gallium pour ne pas influencer la nucléation du germanium.
- d) Formation de l'oxyde tunnel de 5nm par RTO.
- e) Dépôt de la couche amorphe de germanium par MBE.
- f) Recuit à haute température du dépôt amorphe (formation des NCs).



Figure 2.10: Procédé d'augmentation de la profondeur des trous

Le motif gravé par FIB est un réseau de 10 x 10 μ m² constitué de trous de 25 nm de diamètre ayant un pas de 50 nm, que l'on peut voir sur la figure 2.11.a). Une couche amorphe de germanium de 2 nm d'épaisseur a ensuite été déposée et recuite à 600°C pendant 30 min. Sur la surface n'ayant subi aucune gravure, des nanocristaux se forment spontanément et aléatoirement (figure 2.11.b)). Ils présentent les caractéristiques prévues par les précédentes mesures, à savoir un diamètre de 25 nm et une densité de 5.10¹⁰ cm⁻². Sur les surfaces structurées, les nanocristaux se sont organisés selon le motif FIB, comme on peut le voir sur la figure 2.11.c). L'analyse de la distribution de taille montre que l'homogénéité en taille des nanocristaux est grandement améliorée. De plus, leur densité correspond exactement à celle des trous (4.10^{10} cm⁻²).



Figure 2.11: Images AFM de : a) motif créé par FIB sur le substrat de silicium oxydé ; b) nanocristaux de germanium sur oxyde sans motif ;c) nanocristaux de germanium sur oxyde nanostructuré [54]

Berbezier et son équipe ont étudié la nucléation des nanocristaux de germanium sur oxyde nanostructuré [54,68]. Ils en ont conclu que l'organisation des nanocristaux est principalement contrôlée par la minimisation de l'énergie libre. On peut également supposer que le phénomène de barrière d'énergie de diffusion favorise la nucléation des nanocristaux à l'intérieur des trous du motif créé par FIB.

2.6 Echantillons créés à l'IM2NP

Lors de mon séjour dans l'équipe de recherche dirigée par Isabelle Berbezier de l'IM2NP (équipe Nanostructures semiconductrices épitaxiées ; NSE), j'ai pu participer à l'élaboration de nanocristaux de silicium et de germanium. Je me suis donc familiarisée avec le travail en salle blanche, salle dans laquelle se trouvent les outils d'élaboration (hôte de chimie, bâti d'oxydation, bâti d'épitaxie, FIB) mais aussi les instruments de caractérisation (RHEED, MEB, AFM).

2.6.1 Elaboration

a) Silicium

Les nanocristaux de silicium ont été fabriqués selon un procédé établi préalablement par l'équipe NSE. Le substrat initial est en silicium de type n dopé au phosphore. Après être nettoyé et oxydé selon le protocole décrit dans la partie 2.4.1 p 56, l'échantillon, inséré dans

le bâti d'épitaxie, subit un traitement flash à 725° C pendant 30 minutes. On cherche à obtenir des nanocristaux de \sim 40 nm de diamètre. Il faut pour cela avoir une couche de silicium amorphe de 3 nm d'épaisseur. A raison de 7,4 Å/min, il est nécessaire que le dépôt de silicium amorphe dure 4 minutes et 10 secondes. L'échantillon est ensuite recuit selon le même procédé que le traitement flash. Les mesures ont montré que la température de recuit était de 721° C pendant 30 minutes. Cet échantillon est noté par la suite Si-3nm.

b) Germanium

Le même substrat en silicium de type n est utilisé pour la fabrication de nanocristaux de germanium. Les protocoles de nettoyage et d'oxydation sont encore les mêmes. Le traitement flash se fait cette fois à 800° C et dure 30 minutes. On dépose ensuite une couche de 5 nm de germanium amorphe à une vitesse de 5 Å/min. On s'attend ainsi à obtenir des nanocristaux de 35 nm de diamètre en moyenne. Le recuit, prévu comme identique au traitement flash, s'est élevé à 805° C. Cet échantillon est noté par la suite Ge-5nm

2.6.2 Caractérisation

a) AFM

La figure 2.12 montre une image AFM de l'échantillon Si-3nm. Aucun nanocristal n'est visible sur la surface de l'échantillon. Les études MEB de cet échantillon ont mené à la même conclusion puisque il était impossible d'obtenir une image correcte : la surface chargeait trop et devenait trop brillante. On suppose alors que le substrat de silicium est bien recouvert d'une couche d'oxyde.



Figure 2.12:Image AFM de la topographie de l'échantillon Si-3nm : aucun nanocristal n'est visible sur la surface (problème lors de la fabrication)

Lors du transfert de l'échantillon oxydé vers la boite à gant du bâti d'épitaxie, une goutte liquide était présente sur le porte échantillon. De plus, le transfert a été effectué à l'aide d'une pince en téflon, pince habituellement réservée à la manipulation des échantillons lors du nettoyage Shiraki. Ces problèmes ont peut être altéré la croissance de l'oxyde ; le dépôt de silicium amorphe ne s'est donc peut être pas fait correctement.

La figure 2.13 montre la topographie de la surface de l'échantillon Ge-5nm.



Figure 2.13 : Image AFM topographique de la surface de l'échantillon Ge-5nm

Cette image AFM permet de bien distinguer les nanocristaux de germanium et d'apprécier leur forme sphérique. Leur taille et leur répartition semble bien uniforme. Leur diamètre moyen est de $\sim 25 - 30$ nm.

b) MEB

L'image MEB de l'échantillon Ge-5nm (figure 2.14) confirme bien la présence de nanocristaux de germanium à la surface de l'échantillon.



Figure 2.14 : Image MEB de l'échantillon Ge-5nm

Les nanocristaux semblent plus dispersés sur cette image, comparé l'image AFM.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les différentes techniques utilisées pour l'élaboration de nanocristaux. Mais nous avons particulièrement axé notre attention sur la technique de démouillage/nucléation qui a servi à réaliser les échantillons que nous avons étudiés. Cette technique a bien été caractérisée, et sa fiabilité a bien été mise en exergue comme l'attestent les nombreuses publications. Nous avons souligné les différentes étapes à suivre, et les précautions à prendre afin d'obtenir des échantillons appropriés. Dans le but d'obtenir une taille de nanocristaux bien précise et une densité bien contrôlée, il est nécessaire de nanostructurer le substrat. Ceci a été fait par l'intermédiaire d'une FIB... Enfin, les échantillons créés lors de mon séjour à l'IM2NP sont décrits.

Chapitre 2 Elaboration des nanocristaux

Chapitre 2 Elaboration des nanocristaux
Introduction	75
3.1 Les instruments	75
3.1.1 Le microscope électronique à balayage	75
a) Théorie interaction électrons-matière	76
b) Description du MEB	77
Source d'électrons	77
Colonne électronique	
Détecteurs	79
3.1.2 Le microscope à force atomique	80
a) Principe de fonctionnement	80
Les forces mises en jeu	80
Balayage et détection	
Pointe et résolution	
b) Les différents modes	
Mode contact ou dynamique	
Les variantes de l'AFM	
Conductive atomic force microscope (C-AFM)	
Electric force microscope (EFM)	
Scanning capacitance microscope (SCM)	
Magnetic force microscope (MFM)	
Kelvin probe force microscope (KPFM)	
3.2 Les techniques de caractérisations	
3.2.1 La technique nano-EBIC	
a) L'EBIC classique	

Génération et recombinaison des porteurs dans les semi-conducteurs				
Formation de l'image EBIC	90			
Application de l'EBIC	91			
Image EBIC de contrastes de défauts actifs	91			
Détermination de la longueur de diffusion	92			
b) Nano-EBIC	93			
c) Système hybride AFM+MEB	95			
3.2.2 C-AFM	97			
a) Principe	97			
b) Faisabilité	97			
3.3 Conclusion				

Introduction

Depuis l'invention du microscope optique en 1674 par Anton Van Leeuwenhoek, les techniques de microscopies ont considérablement progressé pour atteindre aujourd'hui une résolution de l'ordre de l'Angström. C'est le cas des microscopes à sonde locale (en anglais *scanning probe microscopy* SPM). Ce type de microscopes a vu le jour en 1981, avec l'invention du microscope à effet tunnel (STM) par Binnig et Rohrer [71], invention qui leur a valu le prix Nobel en 1986. Différents modes d'utilisation ont par la suite été développés autour de ce principe. De nouveaux microscopes permettent ainsi de cartographier la surface d'un échantillon et de caractériser les différentes propriétés physiques du matériau, comme par exemple le microscope à force atomique (AFM) [72], le microscope à force électrostatique (EFM), le microscope optique en champ proche (SNOM)... Ce type d'outil peut imager toutes sortes d'objets, notamment des semi-conducteurs, des isolants ou encore des tissus biologiques, ce qui représente un plus par rapport au microscope électronique à balayage (MEB).

Ce dernier, commercialisé dans les années 60 grâce aux travaux de Knoll, Von Ardenne et Oatley, envoie un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon qui réémet certaines particules analysées par la suite [73]. Grâce à l'interaction électrons-matière, cet outil peut reconstituer la topographie de l'échantillon, mais également fournir différentes informations sur les matériaux le constituant.

Dans ce chapitre, les deux instruments particuliers que sont le MEB et l'AFM seront décrits. Le système hybride créé au laboratoire combinant un AFM et un MEB sera également présenté ainsi que la technique nano-EBIC propre à cet outil original. Enfin, nous détaillerons le principe des différentes techniques ayant permis d'obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit.

3.1 Les instruments

3.1.1 Le microscope électronique à balayage

Le pouvoir de résolution des microscopes est fonction de la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Le critère de Raighley détermine la limite de résolution des microscopes optiques à 0,1-0,2µm au mieux. Les électrons sont de bons candidats pour espérer franchir plusieurs ordres de grandeurs et accéder à l'échelle nanométrique, voir de l'Angström. Le microscope électronique à balayage utilise un fin faisceau d'électrons focalisé sur la surface à étudier. L'interaction électrons-matière résulte en la génération d'électrons secondaires qui sont détectés et analysés pour fournir une image de la surface de l'échantillon. L'utilisation d'un faisceau d'électrons nécessite un lourd équipement pour pouvoir être généré et contrôlé et impose un certain nombre de contraintes (travail sous vide poussé).

a) Théorie interaction électrons-matière

Lorsque des électrons énergétiques pénètrent dans un échantillon, ils interagissent avec les atomes et diffusent soit de manière élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie, soit de manière inélastiques et dans ce cas, ils cèdent une partie de leur énergie au système, qui le relaxe ensuite sous plusieurs formes. La figure 3.1 montre les différents signaux émanant d'un échantillon lors de son interaction avec un faisceau d'électrons.



Figure 3.1: Signaux générés lors de l'intéraction électrons-matière

Parmi toutes les informations résultantes de cette interaction, on peut citer par exemple les électrons secondaires. Après leur collision avec les atomes de l'échantillon, ces électrons sont facilement déviés par une différence de potentiel pour en récupérer un grand nombre sur un détecteur et obtenir une image du relief de la surface étudiée. Les électrons rétrodiffusés peuvent eux aussi servir à former une image, cependant, leur haute énergie et leur direction ne permet pas d'obtenir une résolution optimale. En revanche, ils sont sensibles au numéro

atomique des atomes constituant l'échantillon. Un détecteur adapté est alors capable de former une image de phase très utile pour mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon. Enfin, le signal de cathodoluminescence est très étudié dans l'étude des semi-conducteurs. En cédant une partie de son énergie à un électron de valence, un électron incident peut créer une paire électron-trou. Lors de la recombinaison de ces deux particules, un photon est émis et sa longueur d'onde est caractéristique de l'échantillon. La lumière émise provenant d'une zone localisée est ensuite collecté par un système adapté.

Parmi toutes les informations résultantes de l'interaction électrons-matière, celle qui nous intéresse plus particulièrement ici est liée à la création de paires électrons-trous lorsque les électrons incidents interagissent avec un semi-conducteur. Le courant induit qui en résulte et qui est récolté sera décrit plus en détails dans la partie 3.2 de ce chapitre.

b) Description du MEB

Les microscopes électroniques à balayage [73] sont constitués d'un certain nombre de composants : un canon à électrons (ou source), une colonne électronique constituée de lentilles électromagnétiques et de bobines, des détecteurs, d'un porte-échantillon sur une platine permettant de déplacer l'objet dans les trois directions de l'espace et l'orienter dans toutes les directions, d'un système de pompage primaire et secondaire et bien sûr d'un système électronique et informatique pour assurer le fonctionnement de ces divers éléments et enregistrer et traiter les données acquises.

Source d'électrons

La sonde électronique est créée par un canon à électrons. Cette source produit des électrons, les accélère et délivre un fin pinceau peu divergent. Il existe différentes méthodes pour extraire les électrons de cette source assimilée à une cathode :

- Par chauffage : un filament métallique est chauffé par effet Joule à suffisamment haute température pour qu'une fraction de ses électrons puisse franchir la barrière de potentiel qui les maintient dans le solide. Une fois libérés dans le vide, un champ électrique va les attirer vers les anodes de la colonne électronique. Les filaments en tungstène doivent être chauffés à 2500°C pour que l'extraction des électrons soit possible. Aujourd'hui on utilise préférablement un filament en hexaborure de lanthate qui nécessite un chauffage à seulement 1500°C et qui délivre un flux de courant 30 fois supérieur à partir d'une zone émissive plus réduite.

- Par l'application d'un champ électrique intense : communément appelé une source à effet de champ, un champ très élevé est réalisé entre la cathode (la pointe métallique) et l'anode d'extraction. Avec une pointe en tungstène dont le rayon de courbure est d'une centaine de nanomètre et en appliquant une différence de potentiel entre l'anode et la cathode de 1000V, le champ électrique atteint 10⁷V/cm. L'émission d'électrons se fait alors par effet tunnel à travers le potentiel qui les maintient dans la pointe. Le flux d'électrons ainsi généré est un million de fois supérieur à celui produit par le chauffage d'un filament en tungstène. Cependant, ce type de source nécessite des conditions de fonctionnement particulières en termes de qualité de vide. Si un mince film moléculaire de gaz recouvre la source, le transfert d'électrons ne s'effectue plus aussi bien et les propriétés émissives de la pointe sont vite dégradées.

Colonne électronique

Les électrodes rencontrées après la source permettent de transformer le flux d'électrons qui quitte la cathode en un faisceau d'électrons accélérés et collimaté à l'entrée de la colonne. Dans un MEB à émission de champ, la première anode a pour fonction d'extraire les électrons de la source. Pour cela, elle est portée à un potentiel positif de quelques kilovolts par rapport à la cathode. Pour une source thermique, la première anode, appelée Wehnelt, focalise le faisceau d'électrons en étant portée à un potentiel négatif de quelques centaines de volts seulement par rapport à la cathode. Dans tous les cas, la seconde anode rencontrée a pour fonction d'accélérer les électrons. Elle est portée à un potentiel V₀ appelé tension de travail du microscope.

Les premières lentilles, celles du canon à électrons, sont en général des lentilles électrostatiques. Elles agissent sur le faisceau par l'intermédiaire des forces de Coulomb, forces exercées par un champ électrique sur des charges.

$$\vec{F} = -e.\vec{E}$$

On ne les trouve que dans le canon, où les conditions d'isolation sont favorables à leur utilisation. En effet, les grandes variations de tension qu'il peut y avoir entre les électrodes peuvent provoquer des claquages, déclencher des étincelles et endommager l'état de surface des lentilles. Le long de la colonne, les trajectoires des électrons sont donc contrôlées par des lentilles magnétiques. Le mouvement d'un électron dans un champ magnétique est régi par la loi de Lorentz :

$$\vec{F} = -e(\vec{v} \wedge \vec{B})$$

Dans ce cas là, seule la trajectoire est modifiée, la vitesse et l'énergie des électrons restent inchangées. Le long de la colonne, les lentilles assurent différentes fonctions. Par exemple, les lentilles condenseurs garantissent le transfert d'électrons depuis la source jusqu'à l'échantillon et sont responsables des conditions d'éclairement tel que le courant et la taille de la sonde ; les lentilles objectifs quant à elles contrôlent les performances du microscope telle que la mise au point de l'image.

Les bobines de balayage sont des déflecteurs électromagnétiques qui déplacent la sonde électronique sur la surface de l'échantillon selon une trame bien précise.

Détecteurs

Plusieurs détecteurs peuvent être placés dans la chambre porte-échantillon du MEB en fonction des signaux que l'on souhaite étudier.

Les électrons secondaires permettent de recréer la topographie de l'échantillon sur un écran dont l'affichage est synchrone avec le balayage de la sonde. Une tension positive (+50 eV) est appliquée sur le collecteur afin de recueillir sur la face d'entrée du scintillateur la grande majorité des électrons secondaires lents émis par la surface.

Les électrons rétrodiffusés résultent d'une collision quasi-élastique avec les noyaux des atomes. Les zones de l'échantillon possédant un numéro atomique élevé produisent d'avantages d'électrons rétrodiffusés. Ils sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est donc placé à la verticale de l'échantillon dans l'axe du faisceau incident et consiste en une simple jonction, en générale une jonction Schottky. Les électrons incidents créent des paires électron-trou dans le semi-conducteur. Si ces paires sont générées dans la zone de charge d'espace, les électrons et les trous se déplacent dans des directions opposées de telle sorte que la charge collectée sur l'électrode externe peut être injectée à l'entrée d'un amplificateur de courant. Un grand nombre d'électrons rétrodiffusés récoltés par le détecteur produit une tache claire sur l'image, représentant les zones ayant un grand numéro atomique. En balayant la surface de l'échantillon, un contraste de phase apparait ainsi sur l'image. Cette méthode est une analyse qualitative de l'homogénéité chimique de l'échantillon ; pour une analyse quantitative, on aura recours à la fluorescence X.

3.1.2 Le microscope à force atomique

a) Principe de fonctionnement

Le principe de l'AFM est basé sur l'interaction d'une pointe nanométrique avec la surface de l'échantillon. Les forces qui apparaissent lorsque la pointe se rapproche de la surface perturbent la sonde et la déplace. Les mouvements de la pointe, détectés par une électronique de régulation, permettent de reproduire la topographie 3D de la surface, et également de cartographier d'autres grandeurs physiques caractéristiques avec une haute résolution latérale et verticale.

Les forces mises en jeu

Les forces résultant de l'interaction sonde-surface dépendent de la distance pointe-échantillon ainsi que de la nature des matériaux et des conditions expérimentales. On peut notamment distinguer :

- Les forces de Van der Waals : forces attractives à longues portées (inférieur à 10 nm), elles sont toujours présentes et sont dues à l'existence de dipôles. D'origine électrostatique, leur intensité augmente lorsque deux corps se rapprochent.
- Les forces coulombiennes : forces répulsives à courte portée (inférieur à 1 nm), elles sont dues à l'interpénétration des nuages électroniques. Lorsque la distance pointeéchantillon diminue, ces forces augmentent, neutralisent les forces attractives puis les dominent. La figure 3.2 montre le potentiel entre la pointe et l'échantillon en fonction de la distance qui les sépare.



Figure 3.2: Potentiel entre 2 atomes non chargés en fonction de leur distance

- Les forces d'adhésion : leur intensité dépend de la nature des liaisons assurant la cohésion des matériaux.

- Les forces capillaires : forces attractives dues au ménisque d'eau qui recouvre habituellement les surfaces sous atmosphère et à température ambiantes. On peut s'affranchir de la présence d'eau qui peut être gênante en travaillant par exemple sous atmosphère contrôlée (air sec, souffle pulsé d'azote... [74]) ou encore sous vide.
- Les forces électrostatiques : dues aux charges qui peuvent être présentes dans l'échantillon comme par exemple lors du chargement de semi-conducteurs. Ce type d'interaction est exploité lors d'études avec l'EFM, autre mode de l'AFM décrit dans la partie 3.1.2.b)de ce chapitre, permettant la caractérisation des propriétés électriques d'un échantillon.
- Les forces magnétiques : dues à l'interaction d'échantillons magnétiques avec des pointes magnétiques (pointes silicium recouvertes d'une couche mince de chrome-cobalt). Ce type de force est à la base du développement du MFM, autre mode de l'AFM qui permet de cartographier le gradient de champ magnétique à la surface d'un échantillon.

Balayage et détection

Pour générer une image AFM, la surface de l'échantillon doit être balayée ligne par ligne par la pointe. Un système mécanique doté de céramiques piézoélectriques permet d'engendrer de petits mouvements très précis dans les directions X et Y pour pouvoir scanner la surface à imager. La particularité des piézoélectriques est qu'ils se dilatent ou se contractent sous l'action d'un champ électrique [75]. Dans notre cas, l'échantillon est monté sur un piézoélectrique dans le but de minimiser les vibrations de la pointe. D'autres systèmes préfèrent mettre en mouvement la sonde pour scanner la surface fixe. Le mouvement de va-et-vient du scanner est donc effectué par l'échantillon pendant que la pointe, qui sonde l'interaction avec la surface, reste immobile. La dilatation maximale des piézoélectriques limitant les déplacements, les images AFM ne font en général pas plus d'une dizaine de micromètres de côté.

Avant d'effectuer ce balayage, la pointe doit être rapprochée de la surface. Cette action est également réalisée par un piézoélectrique. Dans notre cas, c'est la pointe qui est abaissée vers la surface par un piézoélectrique. Un autre piézoélectrique en Z permet l'asservissement de la sonde AFM en fonction du mode d'imagerie sélectionné (modes présentés dans la section suivante).

Lorsque la pointe interagit avec la surface, le microlevier qui la supporte subit une déflection. La détection des mouvements de ce levier est assurée par un système optique : un faisceau laser est focalisé à l'arrière de la pointe puis est réfléchi vers une photodiode à quatre cadrans via un miroir.



Figure 3.3: Schéma de l'AFM

Les mouvements du levier induisent un mouvement du faisceau laser. Les quatre zones de la photodiode délivrent chacune une tension électrique proportionnelle à leur surface éclairée. Cette tension est comparée à la consigne : le signal d'erreur résultant contrôle alors le piézoélectrique en Z. Un ordinateur peut alors déterminer l'amplitude des mouvements de la pointe et remonter ainsi à la topographie de l'échantillon. Ce principe d'asservissement est représenté sur la figure 3.3.

Pointe et résolution

A la différence des microscopes optiques dont la résolution est donnée par le critère de Rayleigh, la résolution des microscopes à sonde locale est déterminée par la géométrie de l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Pour la plupart des AFM, la résolution verticale est délimitée par la sensibilité du capteur de mouvement du microlevier, qui est inférieure à l'Angström. Cependant, elle est détériorée par le bruit électronique de la boucle d'asservissement et le bruit thermique. La résolution latérale est déterminée par le rayon de courbure de la pointe, l'angle de ses faces et le profil de la surface. En effet, plus le rayon de courbure sera faible, plus les objets imagés pourront être de petites dimensions. De plus, comme le montre la figure 3.4 tirée du manuel d'utilisation de l'AFM Veeco, une pointe fine imagera plus précisément les objets qu'une pointe large.



Figure 3.4: Artefacts dues à des pointes AFM plus ou moins larges, ou bien endommagées

Lors du balayage de la surface, il se peut que la pointe soit endommagée, ou bien qu'elle ait accroché des débris. La résolution latérale de l'AFM en serait alors dégradée et des artefacts pourraient apparaître sur l'image de la surface. Enfin, un objet dont les dimensions sont inférieures au rayon de courbure de la pointe apparaîtra aussi gros que celui-ci, et une cavité étroite ne pourra pas non plus être correctement imagée à cause de la géométrie pyramidale de la pointe.

b) Les différents modes

Mode contact ou dynamique

Il existe principalement deux modes d'imagerie AFM, un mode contact et un mode dynamique.

Le mode contact est le plus intuitif : la pointe est continuellement en contact avec la surface à imager. Lors du balayage de l'échantillon par la pointe, les forces de contact induisent des déflections du microlevier en fonction de la topographie. Le faisceau laser permet de mesurer cette déflection. La boucle d'asservissement commande le piézoélectrique en Z afin que la pointe appuie avec une force constante sur l'échantillon, c'est-à-dire qu'il tend à garder une déflection constante en tout point (X, Y) du balayage. Ce mode est également appelé imagerie à force constante. Il présente l'avantage de pouvoir travailler avec une grande vitesse de balayage et de s'approcher de la résolution atomique. Bien que ce mode d'imagerie est particulièrement adapté à des échantillons rugueux, les échantillons plus mous, voire liquides, ne sont pas de bons candidats. En effet, la force avec laquelle la pointe appuie sur la surface peut l'endommager, la rayer voire même arracher des nanostructures qui seraient mal fixées à l'échantillon, comme par exemple des nanotubes de carbone [76]. Mais si l'échantillon est trop dur, la pointe elle-même peut être endommagée, ce qui entrainerait par exemple des dédoublements des motifs dans l'image topographique : cela s'appelle des effets de pointe. Ce mode contribue beaucoup aux recherches en nanotribologie. Il permet notamment d'avoir une

mesure du coefficient de friction local. Lors du balayage de la pointe, les torsions du microlevier sont enregistrées et donnent une mesure relative de l'adhérence locale [77].

Le mode dynamique consiste à faire vibrer le microlevier à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. On peut distinguer deux sous-modes :

- Avec le mode non-contact, la pointe au bout du microlevier ne touche jamais l'échantillon. Le levier oscille au dessus de la surface, à une distance comprise entre une dizaine et une centaine d'Angström. Dans ce domaine, les forces de Van der Waals prédominent, la force d'interaction entre la pointe et la surface est attractive. Le système détecte les changements dans l'amplitude de vibration du levier. La position de l'échantillon en Z, contrôlée par le piézoélectrique et l'asservissement électronique, est modifiée au fur et à mesure du balayage pour garder une amplitude de vibration constante. Le fait qu'il n'y ait aucune force appliquée directement sur la surface permet d'imager n'importe quel type d'échantillons. Cependant, le monde non-contact se pratique avec un balayage relativement lent et réduit la résolution latérale.
- Le mode d'imagerie le plus utilisé est le mode tapping. La pointe touche légèrement la surface à chaque cycle de vibration. Lorsque la sonde s'approche de la surface, elle sent un gradient de force, sa fréquence de résonance est modifiée ainsi que son amplitude de vibration. A chaque oscillation, la pointe tape la surface, diminuant donc l'amplitude de vibration. Cette amplitude est donc modifiée en fonction de la topographie de l'échantillon. La boucle d'asservissement tend à minimiser ces changements pour maintenir une amplitude d'oscillation constante. L'image topographique est alors obtenue en suivant point par point ces modifications. Bien qu'il soit moins rapide que le mode contact, le mode tapping présente de nombreux avantages. Les forces de friction (contraintes latérales) n'existent plus, une haute résolution latérale peut alors être atteinte (1 à 5 nm) et il n'existe presque plus de risque d'endommagement des échantillons.

Il existe un mode d'imagerie secondaire dérivé du mode dynamique qui permet d'accéder à d'autres données que la topographie. L'imagerie de phase cartographie la mesure de la phase des oscillations du microlevier en fonction de la phase du signal de la commande de ce levier. Les différences entre ces deux phases attestent des variations des propriétés viscoélastiques du matériau sondé [78–80].

Les variantes de l'AFM

L'AFM étant un instrument qui sonde les forces de surface, il ne se limite pas aux seules forces à courte portée telle que les forces de Van der Waals ou la répulsion de cœur. Toute force émanant de la surface est susceptible de fournir un signal, mais encore faut-il que la pointe de l'AFM puis interagir avec.

Conductive atomic force microscope (C-AFM)

Le C-AFM est un mode opératoire dérivé du mode contact qui cartographie les variations de la conductivité électrique d'échantillons moyennement, voire faiblement conducteur et de semi-conducteurs. A la différence du STM qui utilise uniquement un courant électrique, le C-AFM image simultanément la topographie et le courant. Il est alors possible de corréler la conductivité de l'échantillon avec ses caractéristiques spatiales. Ce mode opératoire sera plus longuement détaillé dans la partie 3.2.2 de ce chapitre.

Electric force microscope (EFM)

L'EFM est un mode d'imagerie secondaire dérivé du mode tapping qui mesure la distribution du champ électrique de charges enfouies dans les semi-conducteurs. Il est utilisé pour injecter des charges dans des nanostructures et étudier leurs effets au voisinage de la surface [74]. Il a été démontré que cet outil peut quantifier une charge de quelques électrons, voire même détecter la charge élémentaire [81].

Scanning capacitance microscope (SCM)

Le SCM utilise les variations de la capacitance entre la pointe et la surface pour caractériser l'échantillon. La pointe conductrice ultrafine entre en contact avec la surface pour former une capacité MOS (métal-oxyde-semi-conducteur) s'il y a une couche d'oxyde natif, ou bien une diode Schottky. Une tension alternative est alors appliquée : une variation de la capacitance apparait et met en mouvement le levier. En fonction de cette tension, les porteurs sont alternativement accumulés et évacués de la surface du semi-conducteur, ce qui modifie la capacitance du système pointe-échantillon. L'intensité de ce signal fournit des informations sur la concentration des porteurs tandis que la phase de ce signal précise les charges des porteurs. Cet outil peut être utilisé par exemple pour cartographier les profils des dopants dans les semi-conducteurs [82], ou encore pour déterminer les structures électroniques de boîtes quantiques de germanium [83].

Magnetic force microscope (MFM)

Lui aussi dérivé du mode tapping, le MFM cartographie le gradient du champ magnétique au dessus d'une surface. Le principe d'utilisation est similaire à l'EFM. Généralement, les mesures se font selon la technique « Lift-Mode » qui nécessite deux passages de la pointe. Le premier passage, en mode tapping, récolte les informations topographiques de l'échantillon. Les informations concernant la distribution du champ magnétique sont recueillies lors du second passage : la pointe suit la topographie enregistrée lors du premier passage à une altitude de quelques dizaines de nanomètres déterminée par l'utilisateur. Le champ magnétique de l'échantillon perturbe la pointe et induit des changements dans l'amplitude de vibration du levier ou dans sa phase. L'interaction entre l'échantillon et la sonde est assurée par un revêtement ferromagnétique chrome-cobalt de la pointe silicium.

La résolution spatiale dépend de la partie magnétisée de la pointe et de la distance sondesurface. La résolution latérale habituellement atteinte est d'une centaine de nanomètres. Pour améliorer cette valeur, il est nécessaire de diminuer la partie de la pointe sensible au champ magnétique et de travailler proche de la surface. L'optimisation de la résolution peut être obtenue grâce à des techniques de fabrication de pointes MFM. En utilisant un nanofil de cobalt comme sonde en le collant au bout d'une pointe AFM classique en silicium, l'équipe de Garcia a réussi à diminuer l'influence de la pointe sur la formation de l'image, bien que les perturbations induites ne soient pas totalement éliminées. Ils ont ainsi obtenu une résolution de 50 nm [84]. En faisant pousser une aiguille de carbone à l'apex de la pointe silicium et en la recouvrant d'un revêtement magnétique d'un seul côté, Koblischka et son équipe ont atteint des résolutions de 30 et 20 nm respectivement [85,86]. Quelque soit le type de pointe utilisée, il se peut que le champ magnétique de la sonde puisse perturber, de façon permanente ou non, la configuration magnétique de l'échantillon.

Kelvin probe force microscope (KPFM)

Présenté en 1991 par Nonnenmacher [87], le KPFM mesure localement la différence de potentiel entre une pointe AFM et un échantillon. Tout comme l'EFM ou le MFM, la mesure du potentiel de surface est effectuée en deux passages, le premier permettant d'obtenir la topographie de l'échantillon. Lors du second passage, la pointe sent une force là où le potentiel de l'échantillon est différent du potentiel de la sonde. Pointe et échantillon jouent le rôle d'électrodes : s'ils sont au même potentiel il n'y a pas de vibration du microlevier, tandis que si les potentiels sont différents sur chaque électrode, un champ électrique apparait et

perturbe la vibration du levier. Le potentiel de surface est déterminé en ajustant la tension appliquée à la pointe jusqu'à ce que celle-ci ne vibre plus et soit au même potentiel que la surface : la tension appliquée est enregistrée pour construire la cartographie du potentiel de surface, avec une résolution latérale inférieure à 50 nm [88]. En travaillant sous ultravide, Glatzel et son équipe ont atteint une résolution inférieure à 20 nm [89]. Ainsi la cartographie du travail de sortie de l'échantillon donne des informations sur la composition et les états électroniques des structures locales à la surface d'un solide. Cette méthode est aussi utilisée pour détecter et quantifier la différence de potentiel en contact sur la surface, notamment pour les études de la corrosion [90].

Il existe encore bien d'autres façon d'utiliser un AFM, comme par exemple le microscope optique en champ proche (SNOM en anglais) [75], qui peut également être adapté à la mesure de cathodoluminescence [91]. Il est également possible de fonctionnaliser une pointe AFM, c'est-à-dire de lui attacher un objet (en général une molécule) dans le but de détecter la présence d'un produit dans un échantillon [92,93]. Dans le contexte de cette thèse, il n'est pas utile de rentrer plus en détails dans les descriptions de ces outils.

3.2 Les techniques de caractérisations

3.2.1 La technique nano-EBIC

La technique EBIC (courant induit par faisceau électronique, *Electon Beam Induced Current* en anglais) permet d'étudier le comportement des électrons, des trous, et en particulier des porteurs minoritaires. Le fonctionnement des systèmes à base de semi-conducteurs reposant sur le comportement des électrons, des trous et des barrières électriques, l'EBIC est une puissante technique pour caractériser ce type de matériaux et les propriétés des dispositifs. Cette technique permet en autre de localiser les jonctions p-n, de déterminer les longueurs de diffusions des porteurs minoritaires et leur temps de vie, d'estimer la vitesse de recombinaison des porteurs en surface ou au niveau des défauts, de quantifier le niveau de dopage ou encore de localiser les sites de recombinaison tels que les dislocations. La miniaturisation des composants électroniques entraine l'amélioration des performances des techniques de caractérisations. Dans cette optique, l'EBIC en champ proche (nano-EBIC ou nf-EBIC) a été développé au Laboratoire de Recherche en Nanosciences (anciennement

Laboratoire de Microscopies et d'Etudes des Nanostructures) dans le but d'étudier le comportement local des porteurs de charges.

a) L'EBIC classique

Le principe du courant induit par un faisceau d'électrons repose sur un processus de création de paires électrons-trous sous l'impact d'un faisceau électronique. Si l'échantillon est nonmétallique et capable de supporter un champ électrique interne, les porteurs de charges créés bougent en réponse au champ et produisent donc un signal mesurable : le courant EBIC.

Grâce à une série de collisions inélastiques entre les électrons primaires énergétiques et les électrons de valence du matériau, les atomes vont être ionisés, créant ainsi des paires électrontrou : un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. Le volume de génération de ces paires est dépendant de l'énergie des électrons primaires : plus leur énergie est élevée, plus le volume de génération sera grand. En l'absence d'un champ électrique, ces porteurs créés diffusent aléatoirement sous l'effet du gradient de leur concentration. Ils parcourent une distance *L* appelée longueur de diffusion, pendant un temps τ , leur durée de vie, puis s'annihilent mutuellement en se recombinant. En présence d'un champ électrique, interne – créé par une jonction p-n ou Schottky – ou externe – différence de potentiel appliquée aux bornes de l'échantillon –, les paires sont séparées. Les mouvements opposés des électrons et des trous constituent le courant EBIC qui peut être détecté par un circuit externe.

Génération et recombinaison des porteurs dans les semi-conducteurs

L'interaction électron-matière qui nous intéresse ici reste bien évidemment la génération d'un courant de porteurs de charges, ainsi que leur comportement dans un échantillon semiconducteur.

Les charges créées lors de la pénétration des électrons incidents dans un matériau électriquement neutre subissent des collisions aléatoires dans la structure du cristal qui altèrent leur direction. Leur trajectoire est alors aléatoire et leur mouvement collectif est dit diffusif, avec un coefficient de diffusion différent pour chaque type de porteurs.

Dans le cas où le matériau est de type n, les porteurs de charges majoritaires sont les électrons. Du fait que la quantité de porteurs de charges créés en excès est faible et est la même pour les trous et les électrons ($\Delta p = \Delta n$), la concentration des porteurs majoritaires n'est pas modifiée ($\Delta n \ll N$). On parle alors de régime de « faible injection ». Cependant, la

densité de trous (les porteurs minoritaires) se trouve fortement augmentée. Si on collecte les charges créées, on obtiendra le courant EBIC régi par la densité des trous minoritaires. Dans le cas d'un matériau de type p, le même raisonnement s'applique en échangeant le rôle des trous et des électrons.

Les recombinaisons entre les porteurs de charges opposées se font lors de ce mouvement de diffusion. Dans un cristal pur, la recombinaison dépend seulement de sa structure en bande et de la température. En réalité, ce phénomène est plus complexe car un cristal contient des défauts tels que des atomes interstitiels, des dislocations, des joints de grain ou encore les limites du semi-conducteur (la surface). Ces défauts influent grandement sur la recombinaison locale puisqu'ils piègent les porteurs, devenant ainsi des lieux préférentiels de recombinaison du cristal. La fréquence du piégeage d'un des types de porteurs dépend de la section efficace de piégeage σ et de la densité de pièges N_T dans le cristal. Avant d'être piégés, les porteurs ont un temps de vie τ différent selon leur nature, définit par $\tau = \frac{1}{\sigma N v}$. Le temps de vie d'une paire électron-trou est déterminé pas le temps de vie des porteurs minoritaires. En effet, si un porteur minoritaire est piégé, beaucoup de porteurs majoritaires seront disponibles pour se recombiner. On définit alors le taux de recombinaison R par $R = \frac{\Delta p}{\tau}$. En général, le temps de vie des porteurs est d'environ 10^{-3} à 10^{-9} s. Cependant, des temps plus long ont été observés dans des échantillons de germanium et de silicium très purs [94].

La longueur de diffusion L, définie par $L = \sqrt{D\tau}$, est un paramètre d'une extrême importance dans l'étude des semi-conducteurs. C'est la longueur moyenne parcourue par un porteur minoritaire entre le moment de sa création et de son annihilation (sa recombinaison). Encore une fois, on trouve dans des cristaux très purs de Ge ou Si, des longueurs de diffusion très longues pouvant parfois atteindre jusqu'à 1 cm. Mais les défauts représentant des sites de recombinaisons très probables, cette longueur est largement réduite dans les cristaux réels. La longueur de diffusion ne dépend pas uniquement des propriétés du semi-conducteur intrinsèques (v, D, ...) mais également de la densité de pièges, qui est sujette à des modifications lors de la fabrication des composants électroniques. Cette longueur est si importante qu'un très grand nombre d'études lui sont consacrées, mettant ainsi à jour de nombreuses méthodes pour déterminer et mesurer cette longueur à l'aide d'un MEB. Quelques unes de ces méthodes sont présentées dans la section suivante.

Formation de l'image EBIC

Le courant induit par le faisceau électronique est collecté, avant recombinaison des porteurs, par un circuit extérieur. Lors du balayage du faisceau, ce courant module point par point le balayage de l'écran cathodique pour former une image EBIC. Il existe deux configurations possibles pour les mesures EBIC, selon l'alignement de la jonction p-n ou Schottky par rapport au faisceau d'électrons.

Considérons dans un premier cas la configuration parallèle. La jonction est ici perpendiculaire à la surface bombardée de l'échantillon. Le faisceau arrive parallèlement à la jonction et le balayage s'effectue sur la section longitudinale de l'échantillon.



Figure 3.5: Le faisceau électronique est parallèle a) à l'hétérojonction, b) à la jonction Schottky

La figure 3.5 illustre la configuration parallèle dans les cas d'une jonction p-n et d'une jonction Schottky. Cette disposition permet entre autres d'accéder à une mesure directe de la largeur de la zone désertée et de sa position [95], d'estimer les courbures de bandes dans des hétérojonctions [96,97] et également de mesurer la longueur de diffusion des porteurs [98] et la vitesse de recombinaison en surface.

Dans le cas d'une configuration perpendiculaire, la jonction étant parallèle à la surface bombardée de l'échantillon, le faisceau arrive en étant perpendiculaire à la jonction.



Figure 3.6: Le faisceau électronique est perpendiculaire a) à la jonction p-n, b) à la jonction Schottky

La figure 3.6 illustre cette situation dans le cas d'une jonction p-n et d'une jonction Schottky. Cette configuration est adaptée à la cartographie de la répartition de longueurs de diffusion et à leur mesure. Elle permet également d'imager et d'identifier les défauts électriquement actifs de l'échantillon [99–101].

Le courant EBIC dépend de l'environnement immédiat du point d'impact du faisceau sur la surface. Il contient des informations sur la façon dont les porteurs sont générés en ce point et transportés à travers l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons arrive à la surface de l'échantillon, il peut pénétrer plus ou moins en volume selon son énergie. Le volume de génération peut alors couvrir une partie, ou la totalité, de la zone de charge d'espace. Lorsque les paires électron-trou sont créées dans la ZCE du dispositif, elles sont instantanément séparées et peuvent être collectées quelque fois sans perte dans le cas d'une diode Schottky. Si les porteurs sont générés dans une zone neutre du semi-conducteur, ils peuvent atteindre l'électrode de collecte par diffusion si la distance parcourue reste faible devant leur longueur de diffusion. Toutes les paires créées dans une zone neutre ne sont pas collectées. En effet, celles qui se trouvent à une distance supérieure de leur longueur de diffusion se recombinent avant d'arriver à l'électrode de collecte, et ne participent donc pas au courant EBIC.

Application de l'EBIC

La technique EBIC offre des applications qualitatives, telles que la cartographie des défauts, et quantitatives en mesurant des paramètres physiques essentiels à l'étude des semiconducteurs [94].

Image EBIC de contrastes de défauts actifs

L'imagerie était à l'origine la première application de la technique EBIC. Elle renseigne ainsi sur l'activité électrique des défauts (agrégats, joints de grains, dislocations) et des

hétérogénéités. Cette application est utilisée régulièrement dans l'industrie des semiconducteurs.

L'intensité du courant induit augmente avec la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Mais cette longueur dépend fortement de la concentration de défauts et de leur nature dans le matériau. La présence dans le volume de génération d'une impureté agissant comme centre de recombinaison entraine une diminution locale de la concentration des porteurs, et donc une diminution du courant. Ainsi le courant EBIC diminue lorsque la sonde balaye la surface et se rapproche d'un défaut, et est minimum à l'aplomb de celui-ci, comme l'illustre la figure 3.7. On peut alors obtenir des cartes de la répartition de ces défauts électriquement actifs dans les semi-conducteurs.



Figure 3.7: Contraste EBIC défini à partir du profil du courant EBIC [102]

Le contraste EBIC est défini par :

$$C = \frac{I_0 - I_d}{I_0}$$

 I_0 et I_d étant la valeur du courant en l'absence et en présence d'un défaut, comme sur la figure 3.7 La résolution spatiale de cette technique est définie par la largeur à mi-hauteur de la courbe du profil de courant sur un défaut. Elle dépend de la dimension du volume de génération des paires électron-trou. Plus la tension d'accélération du faisceau électronique augmente, plus ce volume augmente. Il est donc préférable de travailler avec une faible tension d'accélération pour obtenir les meilleures images électriques possibles.

Détermination de la longueur de diffusion

Quelque soit la géométrie utilisée (parallèle ou perpendiculaire), le courant collecté peut être calculé grâce aux équations de continuité en déterminant les conditions aux limites. A titre d'exemple, la méthode proposée par Miyazaki et Miyaji en 1963 est basée sur la technique du courant induit par un faisceau lumineux [94,103,104]. En scannant la surface de l'échantillon

sur une ligne perpendiculaire au plan de la jonction, on peut déterminer la longueur de diffusion L par la relation :

$$I_{EBIC} \propto I_{max} \exp\left(-\frac{x}{L}\right)$$

 I_{max} étant obtenu quand x = 0, c'est-à-dire quand le faisceau d'électron est centré au dessus de la zone désertée.

Une autre méthode de mesure de la longueur de diffusion repose sur la variation de l'efficacité de collecte en fonction de la tension d'accélération des électrons incidents. Cette méthode est plus utilisée sur des jonctions Schottky du fait que l'influence de la vitesse de recombinaison en surface y soit faible. Seule la mesure de la longueur de diffusion est abordée ici - il existe beaucoup d'autres techniques [94] - mais d'autres paramètres physiques peuvent être mesurés directement avec ces mêmes méthodes, comme par exemple le niveau de dopage, la vitesse réelle de recombinaison en surface et au niveau des défauts, le temps de vie des porteurs... L'extraction des paramètres physiques par la méthode EBIC se fait par l'ajustement des courbes théoriques avec les courbes expérimentales.

b) Nano-EBIC

Du fait de la miniaturisation des composants électroniques, les méthodes de caractérisations locales se font de plus en plus performantes, notamment en terme de résolution. C'est dans cette perspective que le LMEN s'est lancé dans le développement de la microscopie à sonde locale combinée à un microscope électronique à balayage. L'équipe de Troyon a montré que la résolution de la cathodoluminescence en champ proche atteignait les 100 nm, soit un gain de facteur 10 par rapport à la cathodoluminescence traditionnelle [91,105]. L'idée de l'EBIC en champ proche était née, puisque cette technique et la cathodoluminescence ont les mêmes limites de résolution. Associant un AFM et un MEB, la grande nouveauté de la technique nano-EBIC est le mode de collection du courant : la pointe AFM sert désormais d'électrode et récupère le courant induit. Mais contrairement à l'EBIC en champ proche est déterminée par la taille du volume de génération, celle de l'EBIC en champ proche est déterminée par la taille du contact entre la pointe AFM et la surface étudiée. Une équipe de recherche allemande a ainsi collecté le courant induit dans un échantillon en diamant dopé p par une pointe en silicium recouverte d'or, obtenant une résolution de quelques nanomètres seulement [106].

Le mécanisme général reste le même que pour l'EBIC classique, c'est-à-dire la collection de porteurs de charge en présence d'un champ interne dans la zone de charge d'espace. La différence majeure de ces deux méthodes réside dans le mode de collection du courant induit. Les charges sont désormais récupérées par une pointe AFM conductrice.

Le contact de collection est ainsi réduit à un nano-contact. De plus, le processus de conduction au niveau de ce nano-contact dépend de la nature de la nano-jonction, et donc de la nature de la pointe AFM. Les pointes utilisées peuvent être soit métalliques (Cr/Co) : le nano-contact est donc une nano-jonction Schottky ; soit en silicium recouvertes d'une couche de diamant dopé p : le contact est alors une nano-hétérojonction. Pour mieux visualiser cette différence, la figure 3.8 donne à titre indicatif les diagrammes énergétiques de ces deux types de nano-contacts avec les échantillons étudiés. Les courbures des bandes dépendent des travaux de sorties des matériaux ainsi que de la présence d'éventuelles charges piégées aux interfaces ou dans le nanocristal.



Figure 3.8: Diagramme énergétique représentant un nano-contact entre nos échantillons et a) une pointe diamant ; b) une pointe métallique

Pour pouvoir collecter le courant induit, le faisceau d'électrons doit être focalisé sur la surface à une distance inférieure à la longueur de diffusion. Plus cette distance est réduite, plus l'intensité du courant collecté est élevée. Il est donc préférable que cette distance soit la plus petite possible pour travailler dans des conditions optimales.

Dans ces conditions, la résolution n'est plus définie par le volume de génération des paires électron-trou, mais par la dimension de la zone de déplétion au niveau du nano-contact entre la surface et la pointe AFM. On peut donc s'attendre à avoir une résolution d'une dizaine de nanomètres. L'équipe de Troyon a montré l'efficacité de cette technique en terme de résolution par rapport à la mesure EBIC conventionnelle. La technique nano-EBIC a été

appliquée à une jonction silicium p⁺-n [107]. Les plus petites largeurs des variations de courant sont d'une vingtaine de nanomètres. Cette très haute résolution a aussi été mise en évidence lors d'études sur des boîtes quantiques d'InAs [108]. Les images nano-EBIC ont montré qu'il est possible de localiser précisément les boites bien qu'elles aient une taille de 20 nm de diamètre. Il est d'ailleurs rappelé que ces images sont impossibles à obtenir en EBIC classique où la résolution est limitée par la taille du volume de génération. Par exemple, pour du silicium et un faisceau d'électrons énergétiques de 5 keV, la résolution serait de 0,2 μ m. Enfin des études plus récentes sur des nanocristaux de germanium ont montré une résolution d'environ 5,5 nm pour l'EBIC en champ proche [109].

Cette technique combinant deux outils de microscopie, un MEB et un AFM, les avantages de l'un pallie aux inconvénients de l'autre et vice versa. La grande profondeur de champ du MEB permet une observation globale de l'échantillon. Une zone particulière peut alors être facilement repérée sur la surface. Grâce à plusieurs moteurs, la pointe de l'AFM est ensuite amenée exactement au contact de la zone choisie. L'association de ces deux outils rend ainsi accessible rapidement l'étude d'échantillons de grandes dimensions. L'image topographique obtenue avec l'AFM est de bien meilleure résolution qu'avec un MEB seul. De plus, l'utilisation d'un AFM permet de corréler directement le contraste EBIC avec la topographie. L'identification des zones électriquement actives devient alors très facile.

c) Système hybride AFM+MEB

L'association d'un AFM et d'un MEB offre de nombreux avantages, ces deux techniques ayant des aspects complémentaires. Le MEB permet une visualisation rapide d'un échantillon avec un grand champ et une grande profondeur de champ. L'AFM quant à lui est limité à produire des images de quelques micromètres carrées obtenues en plusieurs minutes. Son principal atout se situe dans sa très haute résolution latérale et verticale. La combinaison de ces deux outils nécessite de faire des ajustements techniques pour leur bonne mixité.

Le microscope à force atomique fabriqué au laboratoire [19,109] est capable de fonctionner à l'intérieur d'un microscope électronique à balayage (Genimy LEO-ZEISS) équipé d'un canon à émission de champ. Il a été totalement construit en vue de son intégration dans la chambre objet du MEB. La figure 3.9 présente le schéma de fonctionnement de cet AFM à l'intérieur du MEB.

Chapitre 3 Microscopie



Figure 3.9: Vue schématique de l'AFM fabriqué au laboratoire dans le MEB

Une diode laser collimatée (3 mW) et un système de lentille de distance focale de 25 mm sont montés solidairement sur une platine. Ce système peut être orienté pour focaliser et centrer le faisceau laser au bout du microlevier. Deux miroirs (un fixe, le second réglable) acheminent le faisceau jusqu'à un photodétecteur à quatre cadrans (Advanced Photonics Inc.) qui peut être déplacé selon deux axes perpendiculaires. Un tube piézoélectrique (VP-A50, Valpey-Fisher, de 6,5 mm de diamètre et de 32 mm de long) assure les déplacements de l'échantillon. Il permet, pour une tension de \pm 200 V appliquée aux secteurs x et y, de balayer une aire d'environ 20 x 20 µm². Le déplacement en z a une amplitude de \pm 1 µm. Dans notre cas, c'est donc l'échantillon qui est balayé sous la pointe qui, elle, reste fixe par rapport au système. La diode laser, les miroirs et le photodétecteur sont solidaires d'un support démontable, la tête de l'AFM, permettant l'accès facile au piézoélectrique en cas de problème. Le microlevier de la pointe AFM est collé par de la laque d'argent à un support qui se visse à cette tête. La tête de l'AFM est posée sur trois axes mobiles formant un trépied et maintenue au support par deux ressorts. Deux de ces axes sont filetés et permettent un pré-positionnement manuel de la pointe au dessus de l'échantillon. Le troisième axe est commandé par un moteur pas à pas qui engage la pointe au contact avec l'échantillon.

Deux moteurs pas à pas sont commandés de l'extérieur du microscope quand l'AFM est sous vide. Ils assurent le déplacement de l'échantillon sur une distance de plusieurs millimètres à quelques centaines de nanomètres près. Ils sont utiles pour amener une zone de l'échantillon repérée par l'imagerie secondaire du MEB sous la pointe de l'AFM.

L'électronique de pilotage de la tête de notre AFM est régie par la société NT-MDT. L'acquisition des données, le balayage et l'affichage des images se fait via le logiciel SMENA. Il permet l'acquisition simultanée de plusieurs types de signaux ; dans notre cas le signal électrique et le signal topographique. Le traitement des images est fait par la suite, grâce au logiciel WSxM.

3.2.2 <u>C-AFM</u>

a) Principe

L'AFM en mode conductif est une technique de caractérisation électrique des variations de la conductivité des échantillons. Elle permet de mesurer et cartographier la distribution locale du courant d'un échantillon tout en imageant simultanément sa topographie. A la différence de la simple utilisation de l'AFM en mode imagerie topographique, le C-AFM nécessite l'utilisation d'une pointe conductrice. En générale, ces pointes sont en silicium et sont recouvertes d'une couche conductrice d'alliage métallique (CoCr, PtIr, TiPt...) ou encore d'une couche diamant. L'échantillon est polarisé et un courant circulant entre la pointe et l'échantillon est mesuré point par point pour générer l'image électrique. Le courant mesuré varie de quelques picoampères à quelques microampères. Dans notre cas, les mesures C-AFM sont effectuées sous vide, dans la chambre objet du MEB. Les phénomènes d'oxydation de la couche d'oxyde natif présent à la surface des échantillons [17] n'affecte alors pas nos mesures.

b) Faisabilité

La technique C-AFM a été utilisée pour la caractérisation électrique d'un grand nombre de matériaux. On peut par exemple citer les polymères conducteurs dans le cadre de l'électronique organique [110,111], les couches minces diélectriques [112,113]. Cette technique s'avère également très utile pour la caractérisation locale de nanostructures semi-

conductrices [17,114–116]. La résolution de cette technique dépend des caractéristiques géométriques de la pointe utilisée. Alexeev et *al.* ont montré que la résolution obtenue lors de leurs mesures était aussi petite que la dimension du contact entre la pointe et la surface de l'échantillon, soit inférieure à 20 nm [110]. En utilisant une pointe métallique dont le rayon de courbure est inférieur à 60 nm, Shen et *al.* ont obtenu une résolution proche du nanomètre [117].

3.3 Conclusion

Ce chapitre a permis de donner un aperçu de l'outil de caractérisation original du LRN, à savoir un système hybride MEB + AFM, et de ses capacités. Ces deux outils ont d'abord été présentés. Le système hybride a ensuite été décrit. Enfin, les différentes techniques de caractérisations électriques locales permises par ce système particulier ont finalement été exposées.

Chapitre 4.

Mesures électriques

4.1	Introduction	
4.2	Echantillons étudiés	
4.3	Techniques utilisées	
4.3.1	Mesures nano-EBIC	
4.3.2	Mesures AFM en mode conductif	
a)	Effet de l'irradiation électronique	
b)	Images C-AFM	
c)	Elaboration des caractéristiques tension-courant	
d)	Mesures i(t)	
4.3.3	Conclusion	
4.4	Optimisations des procédures	
4.4.1	Energie des électrons primaires	
4.4.2	Types de pointes conductrices	
4.4.3	Distance de séparation L entre les sondes	
4.4.4	Problèmes rencontrés	
4.5	Cinétique de piégeage des charges	
4.5.1	Considérations énergétiques	
4.5.2	Résultats et discussions	
a)	Effet de la présence de nanocristaux	
b)	Effet de la taille des nanocristaux sur la cinétique de chargement	
	Courant de saturation	
	Constante du temps de charge	
4.6	Mesures i(t) polarisées	
4.6.1	Considérations énergétiques	

Chapitre 4 Mesures électriques

4.6.2	2 Résultats et discutions	131
4.7	Détermination de la résistivité de l'oxyde tunnel	133
4.8	Conclusion	135

4.1 Introduction

Dans un travail antérieur de thèse au sein du LRN [109] différentes études électriques ont été effectuées sur des nanocristaux de germanium. Parmi ces études, des mesures de capacitétension (C(V)) à haute fréquence (1 MHz) et des mesures statiques i(V) ont montré que ces nanocristaux sont capables de se charger et de se décharger selon la polarisation appliquée à la structure les contenant [118]. Pour mener à bien ces études, les nanocristaux élaborés en surface de l'oxyde de structures Si/SiO2 étaient recouverts d'une couche de silicium amorphe. Les techniques standard (i(V) et C(V)) effectuées à température ambiante ont mis en évidence l'effet de blocage de Coulomb dans les nanocristaux de petite taille (4.5 nm) [119]. L'effet de charge a aussi été étudié. Par la suite, des mesures de stockage de charges ont été faites par l'intermédiaire de notre instrument hybride (MEB+AFM) sur des nanocristaux de germanium non recouverts. Il s'agissait d'effectuer des images électriques en C-AFM (à l'intérieur du MEB) toutes les 30 min après une mesure en nano-EBIC. Ceci a mis en évidence la capacité des nanocristaux et la perte de la quasi-totalité de la charge après 120 min [32]. Cette dernière étude est intéressante car bien que la pointe ait été relevée de la surface l'échantillon à la fin de chaque image, elle montre tout de même la diminution de l'intensité du courant récolté via un nanocristal. Des mesures effectuées à l'air libre à l'aide d'un EFM ont montré la dispersion de la charge stockée dans des nanocristaux à la surface de l'échantillon. Il était cependant difficile de décorréler l'effet des nanocristaux de l'effet des impuretés adsorbées à la surface. Il fallait donc effectuer l'étude de la cinétique de charge sous vide. Le seul instrument capable de fournir un tel environnement dans ce cas de figure est le MEB dont nous disposons. De plus, il peut être utilisé comme source de courant pour le stockage de charges bien que la méthode soit différente des procédés de polarisation électrique. Le présent chapitre sera donc consacré aux mesures effectuées sur les nanocristaux de germanium non recouverts. Après un rappel sur les caractéristiques des échantillons utilisés, nous présentons les différents résultats obtenus soit sous forme d'images électriques, de mesures des caractéristiques courant-tension (i(V)) locales ou de mesures de cinétiques de charge et de décharge. Ces résultats sont bien sûr accompagnés de discussions. Des durées de charge ont été obtenues, et l'influence du diamètre moyen des nanocristaux sur ces valeurs a été mis en évidence. Nous présentons également les mesures qui ont permis de calculer la résistivité locale de la couche d'oxyde tunnel.

4.2 Echantillons étudiés

Tous les résultats présentés dans ce manuscrit concernent des échantillons fabriqués à l'IM2NP selon la technique de démouillage/nucléation vue au Chapitre 2. Les substrats sont en silicium de type n dopé au phosphore à ~5. 10^{18} cm⁻³.

Nous rappelons ici brièvement la procédure d'élaboration des nanocristaux de germanium, illustrée par la figure 4.1. Le substrat en silicium, préalablement nettoyé, subit une oxydation thermique d'une durée de 10 s à 1000° C sous une atmosphère de dioxygène. L'oxyde tunnel créé par RTO mesure 5 nm d'épaisseur. Une fois dans la chambre d'épitaxie, l'échantillon subit un flash thermique à 800° C pendant 30 minutes. Le dépôt de la couche de germanium amorphe est ensuite effectué à température ambiante, à raison de 5 Å par minute. Le démouillage de cette couche, c'est-à-dire la formation des nanocristaux, se fait pendant un recuit à environ 800° C pendant 30 minutes.



Figure 4.1: Elaboration des nanocristaux : a) croissance d'un oxyde thermique, b) dépôt d'une couche de Ge amorphe, c) formation des nanocristaux de Ge lors du recuit

Les caractéristiques des échantillons, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche amorphe déposée, le diamètre des nanocristaux et leur densité, sont compilées dans le tableau 4.1. Dans la suite du manuscrit, les échantillons seront cités selon la dénomination suivante :

- Ge Réf : échantillon n'ayant pas de nanocristaux.
- Ge5 : échantillon ayant des nanocristaux de 30 nm de diamètre en moyenne.
- Ge8 : échantillon ayant des nanocristaux de 60 nm de diamètre en moyenne.
- Ge12 : échantillon ayant des nanocristaux de 80 nm de diamètre en moyenne.

Echantillon	Epaisseur de Ge amorphe (nm)	Diamètre (nm)	Densité (cm ⁻²)
Ge Réf	0	-	-
Ge5	5	30	2,5.10 ¹⁰
Ge8	8	60	9,5.10 ⁹
Ge12	12	80	4.10 ⁹

Chapitre 4 Mesures électriques

Tableau 4.1 : Caractéristiques des échantillons

L'échantillon de référence, Ge Réf, à la différence des autres échantillons, n'a pas reçu de dépôt de germanium amorphe et n'a pas subi de recuit. Il est uniquement constitué du substrat en silicium recouvert d'un oxyde thermique créé dans les mêmes conditions que pour les autres échantillons. La figure 4.2 montre une image MEB de la surface de Ge Réf avec la pointe AFM et une image topographique AFM de cette surface où l'on voit bien l'absence de nanocristaux.



Figure 4.2: Images de la surface de Ge Réf : a) image MEB en électrons secondaires montrant la pointe AFM au contact de la surface, b) image topographique AFM

La figure 4.3 montre la topographie des échantillons Ge5, Ge8 et Ge12, où l'on peut avoir l'augmentation de la taille des nanocristaux en fonction de l'épaisseur de germanium amorphe déposé.



Figure 4.3: Images topographiques AFM des échantillons a) Ge5, b) Ge8, c) Ge12

Dans le tableau 4.1, les diamètres et densités des nanocristaux ont été déterminés par des mesures statistiques sur les images topographiques AFM. Ces valeurs correspondent bien aux caractéristiques des nanocristaux calculées grâce aux équations établies par Szkutnik [69] (voir Chapitre 2.4.4 p 59).

Nous rappelons que malheureusement tous les échantillons n'ont pas pu être totalement caractérisés par notre technique suite à une panne importante du système hybride MEB+AFM.

4.3 Techniques utilisées

Les outils de caractérisation ont été présentés au Chapitre 3. Nous explicitons ici les différentes procédures de mesures par notre système hybride MEB + AFM qui nous ont permis d'obtenir les résultats exposés ensuite. Dans tous les cas, les échantillons se trouvent dans la chambre objet du MEB sous vide poussé et le courant induit est collecté par la pointe AFM conductrice.

4.3.1 Mesures nano-EBIC

Dans cette étude, les images nano-EBIC permettent de confirmer que la conduction électrique est bien due à la présence de nanocristaux semi-conducteurs à la surface de nos échantillons.

Ces images sont obtenues en balayant simultanément une surface donnée de l'échantillon avec le faisceau électronique et la pointe AFM pendant que cette dernière collecte le courant induit. Le point d'impact du faisceau électronique se trouve très proche de la pointe AFM afin que le décalage entre l'image nano-EBIC et l'image topographie AFM soit le plus réduit possible. Ceci prend toute son importance lors de l'identification de l'emplacement du nanocristal donnant, par exemple, un fort contraste sur l'image nano-EBIC. Dans cette configuration, le faisceau et la pointe sont immobiles, c'est l'échantillon qui subit directement le mouvement de balayage sous la pointe et le faisceau d'électrons. La figure 4.4 illustre le principe de cette mesure.



Figure 4.4: Schéma de principe de la mesure nano-EBIC

Le faisceau électronique a une énergie primaire de 5 keV et un courant primaire de 1,2 nA. La figure 4.5 montre les images nano-EBIC et topographiques des échantillons Ge Réf (a et b) et Ge12 (c et d) dans ces conditions.

Chapitre 4 Mesures électriques



Figure 4.5: Images nano-EBIC et topographiques des échantillons : a) et b) Ge Réf et c) et d) Ge12

En plus de former une image électrique de l'échantillon, l'AFM fournit également une image topographique de la surface balayée. Il est alors possible de corréler l'image électrique avec l'image topographique et de conclure sur le rôle des nanocristaux dans la conduction électrique. Pour l'échantillon de référence, la figure 4.5.a) montre que le courant collecté par la pointe AFM n'est que du bruit. Sur l'image topographique b), les formes que l'on devine sont le résultat de la convolution de la rugosité de la surface et de la pointe. Sur les images correspondantes à l'échantillon Ge12 de la figure 4.5.c), on peut voir que le courant le plus important, jusqu'à -11 nA, est bien récolté via les nanocristaux en superposant image électrique et image topographique.

4.3.2 Mesures AFM en mode conductif

Les mesures C-AFM nous permettent d'étudier le transport de charges à travers les nanocristaux contenus à la surface de nos échantillons. Les mesures sont effectuées en
polarisant l'échantillon par rapport à la pointe AFM conductrice, celle-ci étant liée à la masse par l'intermédiaire d'un pré-amplificateur. Un courant traduisant la conduction locale de la surface de l'échantillon est alors recueilli par la pointe.

a) Effet de l'irradiation électronique

Des premières mesures ont été faites sous vide poussé, sans irradiation électronique préalable des échantillons. Les courants récoltés pour les tensions appliquées sont très faibles et s'approchent de la limite de détection de notre système. Quelque soit les échantillons étudiés, il est difficile de mesurer des courants appréciables sur les images électriques et les caractéristiques tension-courant, et ce malgré l'application de tensions élevées $(\pm 10 V)$ [109].

Pour remédier à cette difficulté, nous avons irradié les échantillons avec le faisceau d'électrons sous une énergie primaire de 5 keV et un courant primaire de 1,2 nA : nous avons donc effectué une mesure nano-EBIC avant une mesure AFM en mode conductif.

A titre d'exemple, la figure 4.6 montre l'effet de l'irradiation électronique sur un échantillon contenant des nanocristaux à sa surface lors de la mesure de la caractéristique tension-courant.



Figure 4.6 : Caractéristique i(V) de l'échantillon Ge8 : avant nano-EBIC : courbes jaune et verte, après nano-EBIC : courbes bleue et rouge

Les courbes obtenues avant irradiation (en jaune et en vert) montrent que le courant collecté reste nul même pour des tensions de l'ordre de ± 10 V. Juste après irradiation, le courant mesuré devient non nul pour des tensions appliquées assez faibles (de l'ordre de ± 2 -3 V). L'effet de l'irradiation électronique sur les propriétés de transport dans des structures contenant des boites quantiques d'InAs/GaAs a déjà été étudié par Troyon et *al.* [115]. Avec leurs échantillons, des images C-AFM n'ont pu être obtenues qu'après irradiation. Ils ont alors expliqué que cet effet est dû à un chargement au niveau des boites quantiques et des états d'interfaces permettant le déblocage du niveau de Fermi. Pour ce qui concerne nos échantillons, la non-conduction électronique à travers la structure peut être liée à deux phénomènes :

- La présence de la couche d'oxyde mince entre les nanocristaux et le substrat de silicium combinée au fait que ce dernier est fortement dopé *n* (le niveau de Fermi est très proche de la bande de conduction) font que le courant reste très faible lorsque le substrat est polarisé positivement. En effet, les trous (porteurs minoritaires) se trouvent en faible quantité même sous tension élevée.
- La nature de la pointe (diamant) fait que le courant collecté reste très faible sous tension négative (le substrat est polarisé négativement par rapport à la pointe) du fait de la présence d'une forte discontinuité entre les bandes de conduction empêchant définitivement la circulation des électrons à travers le système pointe-NC-SiO₂-Si(n).

L'irradiation de l'échantillon dans les conditions d'obtention d'une image nano-EBIC va changer le comportement conductif de la structure. Lors de l'irradiation électronique d'un oxyde sur silicium, des défauts sont créés dans l'oxyde et à l'interface Si/SiO₂ [120–122]. L'effet de cette dégradation apparait dans les processus de piégeage et de dépiégeage des porteurs dans les défauts créés. Ce qui faciliterait la circulation des charges et aboutirait à un courant mesurable. Cet effet d'irradiation nous a donc permis d'étudier nos échantillons. Nous reviendrons sur ce phénomène dans le paragraphe 4.5 consacré à l'étude de la cinétique de chargement des nanocristaux.

Ainsi, tous les résultats présentés dans cette étude ont été obtenus après bombardement électronique de nos échantillons dans les conditions d'obtention d'images nano-EBIC. Toutes les mesures, quelque soit leur nature, ont été effectuées dans la chambre objet du MEB afin de garder l'échantillon sous vide.

b) Images C-AFM

Les mesures sont effectuées en polarisant l'échantillon par rapport à la pointe AFM conductrice. Un courant traduisant la conduction locale de la surface de l'échantillon est alors recueilli par la pointe. La formation du contraste sur les images électriques C-AFM est obtenue séquentiellement point par point en balayant la surface de l'échantillon sous la pointe qui reste fixe. Ici aussi une image topographique est formée en parallèle de l'image électrique. La figure 4.7 illustre le principe de cette mesure.



La figure 4.8 montre les images C-AFM de l'échantillon Ge5 suite à une mesure nano-EBIC.



Figure 4.8: Images de l'échantillon Ge5 :a) topographie et C-AFM sous une polarisation de : b) 0 V, c) -3 V et d) +3 V, après irradiation électronique [123]

On observe que les courants mesurés sont relativement élevés. Cette même contestation a également été faite sur les autres échantillons contenant des nanocristaux. Toujours dans le but de confirmer le rôle des nanocristaux dans le transport de charges, l'échantillon de référence a lui aussi été soumis aux mêmes mesures C-AFM avant et après une mesure nano-EBIC. Les résultats de ces mesures sont montrés sur la figure 4.9.

Chapitre 4 Mesures électriques



Figure 4.9: a) Image topographique de Ge Réf et image C-AFM : b) sous 0 V avant nano-EBIC et c) sous 0 V, d) sous -3 V et e) sous +3 V après nano-EBIC de Ge Réf

On remarque bien que l'irradiation électronique n'a pas d'effet sur la mesure du courant pour l'échantillon ne contenant pas de nanocristaux à sa surface. La plus grande majorité des charges créées lors du bombardement électronique a été immédiatement évacuée. Certaines en revanche ont pu être piégées dans les défauts de l'oxyde ou à l'interface SiO₂/Si, mais ne sont pas en nombre suffisant pour créer un courant mesurable lors de la mesure C-AFM.

C'est donc bien la présence de nanocristaux à la surface de nos échantillons qui est responsable du stockage et du transport des charges.

c) Elaboration des caractéristiques tension-courant

Les caractéristiques tension-courant de nos échantillons, ou courbes i(V), sont obtenues selon le procédé suivant : le faisceau électronique du MEB est coupé, et la pointe AFM est mise au contact de la surface de l'échantillon. Pointe et échantillon sont fixes, aucun balayage de la surface n'est effectué. La mesure est faite en un seul point de la surface de l'échantillon en balayant une fenêtre de tension, en général de -10 V vers +10 V, puis le retour de +10 V vers -10 V. Sans mesure nano-EBIC préalable, on ne s'attend pas à obtenir un courant mesurable lors de ces mesures tension-courant. La figre 4.10 présente les courbes i(V) avant et après irradiation électronique de l'échantillon Ge5.



Figure 4.10: Caractéristique i(V) de l'échantillon Ge5 : avant nano-EBIC : courbes jaune et verte, après nano-EBIC : courbes bleue et rouge

Après irradiation électronique, un courant non négligeable est récolté par la pointe AFM en polarisant l'échantillon avec une tension minimale de ± 3 V.

Les mesures i(V) sur l'échantillon Ge Réf sont présentées sur la figure 4.11.



Figure 4.11: Caractéristique i(V) de l'échantillon Ge Réf : avant nano-EBIC : courbes jaune et verte, après nano-EBIC : courbes bleue et rouge

Que ce soit avant ou après irradiation électronique, aucun courant significatif n'est récolté. Les mesures tension-courant sur l'échantillon de référence prouvent encore une fois que la présence de nanocristaux est responsable de la conduction étudiée.

d) Mesures *i*(*t*)

Les mesures de cinétique de charge et de décharge des nanocristaux représentent la partie essentielle et novatrice de ce travail de thèse.

Le faisceau électronique du MEB est focalisé à une distance L de la pointe AFM. La détermination de la valeur de cette longueur est discutée dans le paragraphe suivant. Les deux sondes ainsi que l'échantillon sont fixes, aucun balayage de la surface n'est effectué, et l'échantillon peut être polarisé ou non par rapport à la pointe. La mesure est faite dans le temps, sous une irradiation électronique cyclique : le faisceau d'électrons est manuellement coupé puis rétabli puis coupé, etc., comme le montre la figure 4.12.



Figure 4.12 : Schéma de principe de la mesure i(t)

4.3.3 Conclusion

Les mesures C-AFM faites sur les échantillons avant et après les mesures nano-EBIC montrent l'effet de l'irradiation électronique sur le transport de charges. Sans irradiation électronique, le courant reste très faible (à la limite de la détection) même si les tensions

appliquées aux échantillons sont élevées (± 10 V). C'est pourquoi tous les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus après bombardement électronique de la surface des échantillons dans les conditions d'obtention d'images nano-EBIC.

4.4 Optimisations des procédures

Bien que le principe de la mesure i(t) paraisse simple, il a fallu trouver les conditions appropriées qui permettent de relever la cinétique de charge pendant le bombardement électronique ainsi que la cinétique de décharge lors de l'arrêt momentané de ce bombardement.

4.4.1 Energie des électrons primaires

Etant donné la complexité des échantillons – nanocristaux sur structure SiO₂/Si(n) – l'énergie du faisceau électronique doit être suffisante pour créer un nombre non négligeable de paires électron-trou afin que le courant créé soit mesurable et moins bruité. Le choix de la valeur de cette énergie est aussi imposé par la présence de la couche d'oxyde mince de 5 nm d'épaisseur, car un bombardement électronique, même pendant un court instant, affecte les propriétés de conduction de l'oxyde. En effet, il provoque la création de défauts (cassure de liaisons, apparition de liaisons pendantes,...) à la fois dans le volume de l'oxyde et aux interfaces. L'apparition de ces défauts modifie par conséquent le comportement de tout le système NC/SiO₂/Si. De ce fait, la mesure d'une cinétique de charge ou de décharge ne reflèterait pas uniquement la réponse des nanocristaux mais aussi celle de l'oxyde par l'intermédiaire des défauts créés. Il est bien évident que quelque soit la valeur de l'énergie primaire, même la plus faible possible, il y aura toujours création de défauts dans l'oxyde. Mais plus l'énergie primaire est faible, moins la densité des défauts créés sera importante. Cependant, l'utilisation d'une énergie trop faible (par exemple 1 keV) ne permet pas d'avoir un courant détectable par notre système de mesure malgré la présence de deux amplificateurs. Suite à de nombreux essais, nous avons opté pour une énergie de 5 keV.

4.4.2 Types de pointes conductrices

Lors d'un précédent travail effectué sur des boîtes quantiques d'InAs/GaAs [116], trois types de pointes (Pt/Ir, Cr/Co et diamant-*p*) ont été utilisés pour la mesure du courant à travers des structures contenant ces boîtes quantiques. Pour une tension donnée, ces mesures ont révélé la

présence d'un courant plus fort lors de l'utilisation d'une pointe en diamant que dans le cas des deux autres pointes. Malgré le grand rayon de courbure de la pointe en diamant, la images était très bonne. А titre d'exemple, figure résolution des la 4.13 Figure 4.13 illustre la différence de conduction électrique au niveau du contact pointe/surface lors de l'utilisation d'une pointe Cr/Co et une pointe en diamant dopé p. Remarquons que tous les échantillons que nous utilisons ont subi d'abord un bombardement électronique dans les conditions d'obtention d'une image nano-EBIC avant toute mesure de courant - tension par AFM en mode conductif.



Figure 4.13 : Comparaison de la caractéristique courant-tension obtenue avec des pointes AFM recouvertes d'une couche métallique de Cr/Co ou de diamant dopé p au niveau d'une boîte quantique d'InAs [116]

Néanmoins, bien que nos échantillons soient différents de ceux utilisés pour cette étude comparative, nous avons opté pour l'utilisation d'une pointe diamantée dopé p. La raison en est que d'un point de vue énergétique, les formes des diagrammes de bandes d'énergie des deux types d'échantillons (boites quantiques d'InAs et nanocristaux de germanium) sont similaires même si les hauteurs de barrière aux interfaces sont différentes. Pour être sûr de notre démarche, nous avons tout de même fait des tests de comparaison entre une pointe Pt/Ir et une pointe diamantée. La figure 4.14 donne des résultats typiques montrant des images topographiques et les images nano-EBIC correspondantes (rappelons que lors d'une mesure on obtient simultanément une image topographique et une image électrique). Pour les mesures nano-EBIC, le point d'impact du faisceau d'électrons primaires (d'énergie E = 5 keV et de courant de sonde 1,2 nA) se trouve très proche de la pointe. L'échantillon est polarisé à 0 V

(alignement des niveaux de Fermi) et les images (256 x 256 pixels) sont obtenues à une fréquence d'environ 0.5 Hz.



Figure 4.14: (a) image nano-EBIC de l'échantillon Ge5, obtenue par une pointe diamantée et (b) l'image topographique correspondante. (c) image nano-EBIC de l'échantillon Ge8 obtenue par une pointe en Pt/Ir et (d) l'image topographique correspondante

La comparaison entre les deux images (a) et (c) de la figure 4.14 souligne bien la haute conductivité électrique lors de l'utilisation de la pointe diamantée. Ceci nous a conforté dans le choix de l'utilisation d'une pointe diamant dopée p dans la suite de ce travail.

4.4.3 Distance de séparation L entre les sondes

Enfin le dernier paramètre à ajuster est la distance séparant la pointe AFM conductrice du point d'impact du faisceau électronique. Après plusieurs essais, celle-ci a été fixée à environ 0,5 µm, qui n'est autre que la longueur de diffusion effective mesurée sur les échantillons étudiés sous une énergie primaire de 5 keV [124]. Ce choix est très important : il permet d'éviter la saturation du courant collecté. En effet, si la pointe se trouve trop près du point d'impact du faisceau, celle-ci collecterait également une partie des électrons secondaires, ainsi que le courant dû à la charge créée au niveau du point d'impact du faisceau. Dans ces

conditions le courant de charge serait complètement écranté. D'un autre côté, si la pointe se trouve trop éloignée du point d'impact, le courant serait très faible du fait des phénomènes de recombinaison, bruité, voire indétectable. L'effet de la distance entre la pointe AFM et le point d'impact du faisceau électronique a été observé lors d'une mesure nano-EBIC que l'on peut voir sur la figure 4.15.



Figure 4.15 : Image a) topographique, b) nano-EBIC et c) profil de courant associé de l'échantillon Ge12 lors d'une dérive mécanique

Lors du lancement du balayage de l'échantillon Ge12, la pointe AFM et le faisceau électronique étaient bien distant de 0,5 μ m. La vitesse de balayage étant fixée à 0,5 Hz, l'obtention d'une image dure 8 minutes 30 secondes. A la fin de la mesure, l'image secondaire donnée par le MEB montrait que les 2 sondes étaient désormais distantes de plus de 2 μ m. Cette dérive de l'échantillon par rapport au faisceau électronique, due à une instabilité mécanique de l'AFM, explique l'image nano-EBIC de la figure 4.15. Au début de la mesure – bas de l'image – le courant récolté par la pointe est relativement important. Cependant, le courant décroit de plus en plus, jusqu'à devenir trop faible et bruité pour être significatif de la mesure.

4.4.4 Problèmes rencontrés

Pendant la réalisation de ce travail, nous avons rencontré plusieurs difficultés dont certaines sont liées aux pointes AFM et d'autres liées au microscope électronique à balayage. Pour ce qui concerne les pointes, nous avons constaté que par moments nos résultats ne sont pas reproductibles lorsque l'on change de pointe. Il s'avère que malgré les données annoncées par le fabricant, il existe des différences entre les pointes d'un même lot. Mais la difficulté la plus importante que nous avons rencontrée concerne les pannes répétitives de notre MEB vieillissant. Ceci a été dommageable pour ce travail de thèse, car un temps non négligeable s'écoule entre la constatation de la panne et la réparation de celle-ci.

4.5 Cinétique de piégeage des charges

Les premières mesures de la cinétique de chargement des nanocristaux ont été faites sous polarisation nulle de l'échantillon par rapport à la pointe AFM. Le système pointe-NC-SiO₂-Si(n) est à l'équilibre thermodynamique et les niveaux de Fermi sont alignés. Dans cette configuration, le transport des porteurs de charge est uniquement contrôlé par le champ électrique local créé par les courbures de bandes.

4.5.1 Considérations énergétiques

Avant d'expliquer les mesures i(t) obtenues, nous allons tout d'abord étudier les diagrammes de bandes d'énergies de notre système.

Le tableau 4.2 regroupe les différentes valeurs nécessaires à la construction, à l'échelle, des diagrammes d'énergies et à la détermination des discontinuités qui apparaissent entre les bandes des différents éléments. Ces données ont été extraites des références [22,125,126]. Pour les nanocristaux de germanium, les différentes valeurs de gap ont été calculées en fonction de leur diamètre en utilisant les expressions issues de la publication de Niquet et *al.* [22] ; expressions rappelées au Chapitre 1 de ce manuscrit. Ici la couche superficielle d'oxyde natif qui recouvre les nanocristaux a été négligée en raison de sa très faible épaisseur (1 nm) [127].

Chapitre 4 Mesures électriques

	Pointe diamant dopée <i>p</i>	NC Ge			5:0	Si doná a
		Ge5	Ge8	Ge12	SIO ₂	Si dope n
Gap (eV)	5,45	0,69	0,68	0,67	8,9	1,12
Dopage (cm ⁻³)	7.10 ¹⁷ - 4.10 ¹⁸		•			5.1018
Affinité électronique eχ (eV)	2,7		4,13		1,1	4,01
Travail de sortie (eV)	6,2					4,1

 Tableau 4.2 : Caractéristiques électroniques de la pointe diamant dopée p, des nanocristaux de germanium, de l'oxyde tunnel et du susbtrat silicum dopé n

La figure 4.16 montre les diagrammes d'énergies sous tension nulle de notre système lorsque la pointe est en contact avec un nanocristal (a) et lorsqu'elle est directement en contact avec l'oxyde tunnel (b). Remarquons que les bandes de conduction du substrat en silicium et de la pointe diamant (sans nanocristal ni oxyde) varient de façon monotone : c'est une pseudodiscontinuité. Du côté des bandes de valence, les courbures se font en sens contraire, il s'agit ici d'une vraie discontinuité. Les discontinuités des bandes contrôlent à la fois le type de porteurs impliqué dans la conduction et l'intensité du courant.



Figure 4.16 : Diagrammes de bandes d'énergies :a) lorsque la pointe est en contact avec un nanocristal, b) lorsque la pointe est en contact avec l'oxyde tunnel

Considérons le cas de l'échantillon de référence qui ne contient pas de nanocristaux à sa surface (figure 4.16.b). Le passage d'un courant d'électrons du substrat de silicium vers la pointe diamant est forcément faible du fait de la haute barrière de potentiel entre la pointe et le substrat ($\Delta E_c = 3,85 \text{ eV}$), et ce même en l'absence d'oxyde. Cependant, la résistivité de la pointe dopée *p* se situant entre ~0,001 et 0,005 Ω .cm, selon le fabricant, on peut s'attendre à l'établissement d'un courant de trous. Mais la barrière de potentiel induite par la couche d'oxyde réduit fortement ce courant. En présence de la couche d'oxyde, le passage du courant à travers cette hétérostructure nécessite l'application de champs électriques externes relativement élevés. Ceci explique le très faible courant mesuré lors des expériences en C-AFM sur l'échantillon de référence.

La figure 4.16.a) montre le diagramme d'énergie du nano-contact établi entre la pointe et un échantillon contenant des nanocristaux à sa surface. Le travail de sortie de la pointe AFM en diamant est bien plus grand que celui du silicium et du germanium. De plus les affinités électroniques du silicium et du germanium sont supérieures à celle du diamant, avec une différence entre les affinités plus faible que la différence des largeurs de bandes interdites. Tout ceci empêche les électrons de circuler à travers ce nano-contact. Par contre, la courbure des bandes de valence du contact pointe-nanocristal favorise le passage d'un courant de trous.

La conduction électrique à travers notre système et le processus de piégeage dans les nanocristaux sont essentiellement gouvernés par les trous.

4.5.2 Résultats et discussions

a) Effet de la présence de nanocristaux

Les résultats de la mesure de la cinétique de charge lors d'un cycle d'irradiation (OFF, ON, OFF) de l'échantillon de référence sont montrés sur la figure 4.17 ci-dessous.



Figure 4.17: Mesure i(t) au court d'un cycle d'irradiation de l'échantillon Ge Réf [123]

La variation du courant mesurée ($\Delta i \sim 40$ pA) est trop faible et proche de la limite de détection du système pour être prise en considération. On peut donc conclure qu'il n'y a aucune variation visible du courant au cours des cycles d'irradiation de l'échantillon ne contenant aucun nanocristal à sa surface. On en déduit alors que la zone de l'oxyde en contact avec la pointe n'est pas affectée par le bombardement d'électrons. Des défauts sont certainement créés suite à cette irradiation, mais pas en nombre suffisant pour qu'un courant significatif ne s'établisse entre le substrat et la pointe à travers l'oxyde. Même si des porteurs de charges sont générés en surface près du point d'impact du faisceau, ces charges sont immédiatement recombinées ou bien piégées dans les défauts de surface de l'oxyde, créant ainsi un potentiel de surface au niveau de la zone irradiée.

La situation est différente pour les échantillons contenant des nanocristaux en surface. La figure 4.18 montre la mesure i(t) de la charge de l'échantillon Ge8 lors d'un cycle d'irradiation OFF puis ON.



Figure 4.18 : Mesure i(t) de la charge sur l'échantillon Ge8 [123]

Lorsque le faisceau du MEB est sur ON, l'irradiation crée des paires électron-trou dans l'échantillon sous le point d'impact du faisceau. La densité de charges collectées par la pointe conductrice augmente avec le temps jusqu'à atteindre une saturation. Ce phénomène s'explique par le raisonnement suivant : les porteurs créés par le faisceau diffusent. Parmi ceux créés dans le substrat en silicium, les électrons diffusent vers la face arrière du substrat tandis que les trous s'accumulent à l'interface Si/SiO₂. En fonction du champ électrique interne, un certain nombre de ces trous traversent la couche d'oxyde par effet tunnel assisté via les défauts de l'oxyde. Ils sont ensuite soit stockés dans les nanocristaux, soit récoltés par la pointe AFM. Pour ces derniers, on parle d'un courant transversal, c'est-à-dire à travers toute la structure. Un autre type de courant de trous, dit longitudinal, peut être collecté par la pointe. Il est constitué de trous provenant de la conduction entre les nanocristaux présents en surface entre la pointe et le point d'impact du faisceau d'électrons.

Le stockage des trous dans les nanocristaux modifie le niveau de la bande de valence du nanocristal en le décalant vers le niveau de Fermi du système. En conséquence, la courbure de bande entre la pointe AFM et le nanocristal est réduite, tandis que celles de l'oxyde et du substrat en silicium sont amplifiées. Un nanocristal chargé de trous se comporte alors comme un semi-conducteur dopé *p*. Cette situation conduit donc à une augmentation du transfert de porteurs de charge positive à travers le nano-contact jusqu'à saturation du courant collecté. Rappelons que lors de l'utilisation d'une pointe AFM en diamant seul les trous participent à la conduction électrique comme nous venons de le montrer grâce au diagramme de bandes d'énergie. C'est la raison pour laquelle le courant collecté est positif.

b) Effet de la taille des nanocristaux sur la cinétique de chargement

Le même comportement a été observé sur les échantillons contenant des nanocristaux de différentes tailles en surface. La figure 4.19 montre la cinétique de charge au cours de plusieurs cycles OFF ON d'irradiation sur les échantillons Ge8 et Ge5.



Figure 4.19 : Comparaison des courbes i(t) des échantillons Ge5 et Ge8

On observe cependant deux différences entre les courbes i(t) des échantillons étudiés. Le processus de saturation prend plus de temps pour l'échantillon Ge5 contenant des nanocristaux de petit diamètre (~30 nm) comparé à l'échantillon Ge8 dont les nanocristaux font ~60 nm de diamètre. On remarque aussi que la valeur de ce courant de saturation est plus grande pour la structure contenant les nanocristaux de petite taille (Ge5).

Courant de saturation

La différence dans la valeur du courant de saturation est en rapport direct avec deux processus :

Il est connu que lorsque la taille d'un nanocristal semi-conducteur diminue, la largeur de son gap augmente [22]. L'augmentation de la bande interdite des nanocristaux conduit à une réduction de la barrière de potentiel entre la pointe diamantée et les nanocristaux, permettant ainsi une augmentation de l'intensité du courant de trous entre ces deux éléments. Sans oublier la réduction de hauteur de barrière entre l'oxyde et le nanocristal. Ceci facilite aussi le passage des trous entre le substrat et le nanocristal via l'oxyde. En fonction de la polarisation appliquée au substrat en silicium (nulle dans notre cas pour forcer l'alignement des niveaux de Fermi), le champ électrique à travers l'oxyde et la zone de déplétion du silicium augmente lorsque la taille des nanocristaux diminue. Ceci influe directement sur l'amplitude du courant transversal.

Pour conforter ces deux propositions, des mesures i(V) avaient été effectuées sur des structures contenant des nanocristaux de tailles différentes (figure 4.20).



Figure 4.20 : Caractéristiques i(V) obtenues sur trois structures Si/SiO2 contenant chacune en leur surface des NCs de diamètres moyen de 12 nm, 35 nm et 50 nm [32]

On constate que plus la taille moyenne des nanocristaux est grande moins le courant est fort. Cette diminution du courant est bien liée à deux processus :

- La diminution du champ électrique à travers l'oxyde. Le champ à travers la structure se trouve décomposé entre champ au niveau du nanocristal, au niveau du substrat (celui-ci reste tout de même faible puisque le dopage est très élevé) et un champ au niveau de la couche d'oxyde. Par conséquent, pour une tension donnée (ici 0 V pour maintenir l'alignement des niveaux de Fermi), le champ d'oxyde diminue si la taille des nanocristaux augmente, induisant une réduction du courant.
- La largeur du gap du nanocristal se trouve plus large du fait de la réduction de sa taille réduisant ainsi la hauteur de barrière du puits de potentiel s'établissant entre le nanocristal et la pointe de l'AFM. Le courant traversant le système se trouve donc renforcé, ce qui est constaté. Rappelons que quelque soit le processus de conduction à

travers le système pointe-NC-SiO₂-Si(n), le courant résultant dépendra fortement du champ électrique.

Constante du temps de charge

Afin de déterminer la constante du temps de charge des nanocristaux, les mesures i(t) relatives aux échantillons Ge5 et Ge8 ont été ajustées à l'aide de l'expression empirique suivante :

$$i(t) = i_{\infty} \times (1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right))$$

où i_{∞} est la valeur de saturation du courant collecté et τ est la constante du temps de charge que l'on cherche à déterminer. La figure 4.21 suivante montre à titre d'exemple la courbe expérimentale et la courbe théorique pour l'échantillon Ge5.



Temps (s)

Figure 4.21: Courbe i(t) de l'échantillon Ge5 lors d'un cycle d'irradiation OFF-ON et courbe d'ajustement [123]

Le tableau 4.3 ci-dessous donne les valeurs des courants de saturation des échantillons Ge5 et Ge8 ainsi que leurs constantes de temps de chargement calculées à l'aide de l'expression précédente.

Chapitre 4 Mesures électriques

	i _∞	τ		
Ge5	~ 4 nA	~ 6 s		
Ge8	~ 1,6 nA	~ 2.10 ⁻² s		

Tableau 4.3 : Récapitulatif des courants de saturation mesurés et des constantes de temps de
chargement calculées pour les échantillon Ge5 et Ge8

Ces valeurs indiquent que le stockage de charge est plus rapide, donc plus efficace dans les nanocristaux de grand diamètre à cause de la haute barrière de potentiel entre les nanocristaux et la pointe.

On remarque aussi sur la figure 4.19 que le nombre de mesures, c'est-à-dire d'irradiation de l'échantillon, n'a pas d'effet sur la valeur du courant de saturation mesurée sur la même zone.

4.6 Mesures i(t) polarisées

Dans cette partie, notre objectif est de déterminer l'effet de polarisation du substrat sur les processus de stockage de la charge. Ce processus serait-il accéléré ou freiné ; avec ou sans modification de l'intensité du courant mis en jeu ? Sous quel type de polarisation observeraiton un changement ? Stockera-t-on plus de charges dans un nanocristal lors de cycles ON-OFF répétés ? Pour répondre à ces questions, nous devons tenir compte des considérations énergétiques où la présentation du diagramme de bandes d'énergie peut mener au choix du signe de la polarisation. Nous devons tenir compte aussi des conditions expérimentales dans l'interprétation de nos résultats. De prime à bord, nous avons décidé de travailler dans les mêmes conditions que lors des mesures des cinétiques sous polarisation nulle.

4.6.1 Considérations énergétiques

Dans notre cas, il a déjà été montré que les trous sont responsables du transport et du piégeage de charges. En effet, le diagramme énergétique du nano-contact formé par la pointe AFM et nos échantillons montre clairement que la conduction par les électrons est très peu probable à cause de la grande discontinuité des bandes de conductions. La figure 4.22 montre le diagramme de bandes d'énergie du nano-contact et les modifications engendrées par l'application d'une tension négative ou positive au substrat.



Figure 4.22: Diagramme de bandes d'énergies du nano-contact avec polarisation positive, nulle ou négative du substrat Si n

Lors de l'application d'une tension négative au substrat, le passage d'électrons du substrat vers la pointe reste très faible à cause de la haute barrière de potentiel entre la pointe et les nanocristaux. Néanmoins, les électrons qui traversent la couche d'oxyde par effet tunnel (direct ou assisté) peuvent se recombiner avec les trous venant de la pointe. Certains trous, venant toujours de la pointe, peuvent traverser la couche d'oxyde et atteindre le substrat. Il en résulte un courant un peu plus élevé que celui obtenu sans la présence des nanocristaux sur l'échantillon de référence. D'un autre côté, lors de l'étude de la cinétique i(t), sachant que la pointe ne peut collecter que des trous, une polarisation négative du substrat tend à réduire le courant dû aux porteurs excédentaires (dus au bombardement).

L'application d'une tension positive au substrat par rapport à la pointe diminue l'écart entre les bandes de valence de la pointe et des nanocristaux. Un courant de trous venant du substrat et en direction de la pointe est alors détecté. Etant donné que le substrat est fortement dopé au phosphore (dopage de type n), le courant régi par les porteurs minoritaires (trous) serait faible en l'absence de génération de paires électron-trou par le bombardement électronique. Par contre, sous bombardement, la polarisation positive du substrat contribuerait à l'obtention d'un courant plus fort.

Après des essais sous différentes polarisations, les cinétiques de courant mesurées sous tensions négatives étaient très bruitées. En revanche, sous tensions positives, les cinétiques de chargement évoluaient normalement. Ces essais et les considérations énergétiques décrites ci-

dessus, nous ont poussés à opter pour l'utilisation de polarisations positives du substrat. Une tension positive sera donc appliquée au substrat pour étudier l'effet de cette tension sur la cinétique de chargement des nanocristaux.

Dans le but de déterminer une tension positive n'affectant pas, ou très peu, la couche d'oxyde tunnel, des mesures i(V) sont faites sur nos échantillons ; la figure 4.23 montre les courbes i(V) des échantillons Ge Réf et Ge8



Figure 4.23: Courbes i(V) des échantillons Ge Réf (en bleu) et Ge8 aller (en rouge) et retour (en noir)

Quand le substrat est polarisé négativement, les tensions seuils, au-delà desquelles un courant non négligeable est mesuré, sont identiques, à savoir -0,46 V. En effet, la densité de trous est assez élevée pour écranter l'effet de piégeage de charges dans les nanocristaux en contact avec la pointe AFM. En revanche, lorsque le substrat est polarisé positivement, le seuil de tension est de 0,59 V lorsque la tension augmente, et s'abaisse à 0,56 V lorsque la tension diminue. Cette petite différence s'explique par le processus de piégeage de trous dans les nanocristaux.

En conséquence, nous avons choisi d'appliquer une tension de +1,5 V au substrat pour observer l'effet de cette tension sur la cinétique de chargement des nanocristaux. Sous cette tension, on peut s'attendre à ce que des charges soient piégées dans les défauts de l'oxyde, influant ainsi sur l'intensité du courant collecté. Les mesures i(V) effectuées dans les mêmes conditions sur l'échantillon de référence sont rappelées sur la figure 4.23. Vu le faible courant

récolté sur Ge Réf, on considère que, même si des porteurs sont piégés dans l'oxyde, leurs effets restent négligeables comparés à l'effet de piégeage de charges dans les nanocristaux.

4.6.2 <u>Résultats et discutions</u>

Les mesures de la cinétique de chargement des nanocristaux de ~ 60 nm (échantillon Ge8) sous bombardement électronique et sous polarisation sont montrées sur la figure 4.24.



Figure 4.24 : Effet de la polarisation positive (+1,5 V) du susbtrat sur les mesures de cinétiques de chargement sur l'échantillon Ge8 au cours de plusieurs cycles d'irradiation électronique

On rappelle que la tension appliquée à la face arrière du substrat en silicium dopé n est de +1,5 V. Cette tension reste assez faible pour ne pas créer de façon significative de défauts dans l'oxyde. Elle correspond à un champ électrique à travers l'oxyde de 2-3 MV/cm, ce qui ne permet pas aux porteurs de traverser l'oxyde tunnel par le mécanisme de Fowler-Nordheim [128]. Cependant, le processus tunnel direct est lui possible sous cette tension, permettant à un certain nombre de porteurs de franchir la barrière de potentiel induite par l'oxyde. Le courant collecté dans cette situation suit le même comportement que les mesures effectuées dans les conditions d'alignement des niveaux de Fermi, à savoir que sans irradiation, aucun courant n'est détecté, tandis que lorsque le faisceau d'électrons irradie l'échantillon, le courant collecté augmente jusqu'à atteindre une valeur de saturation. Cependant, en polarisant le substrat et en répétant la mesure sur la même zone de

l'échantillon, la valeur du courant de saturation devient de plus en plus importante. Cette augmentation est le résultat de deux processus :

- La courbure des bandes d'énergie entre l'oxyde et le substrat est à l'origine de l'accumulation des trous à cette interface, et du transfert de trous à travers l'oxyde vers les nanocristaux.
- Les charges stockées dans les nanocristaux lors des précédents cycles d'irradiation facilitent le transport des trous et améliorent l'efficacité de stockage des nanocristaux.
 En effet, le stockage de charges dans un nanocristal accentue la courbure de bande entre ce nanocristal et la pointe de l'AFM. En conséquence, le temps de chargement diminue et le courant s'amplifie, entrainant une augmentation de la valeur du courant de saturation par rapport à la mesure précédente.

La combinaison de ces deux processus avec l'application d'une polarisation positive au substrat renforce le champ électrique dans l'oxyde, permettant à une grande densité de trous de passer du substrat vers la pointe.

Ainsi, la répétition de la mesure au niveau de la même zone de l'échantillon conduit à l'augmentation du courant de trous collecté et accélère le processus de chargement des trous dans les nanocristaux. En effet, la constante de chargement de trous est de 25,72 ms pour la seconde mesure, puis diminue jusqu'à 18,05 ms pour la quatrième et dernière mesure, comme le montre la figure 4.25 ci-après.



Figure 4.25: Variation de la constante de temps de chargement des trous sur l'échantillon Ge8 en fonction du nombre de mesures effectuées sur la même zone

La faible valeur du temps de chargement lors de la première mesure est certainement due à des instabilités électriques et au faible courant collecté.

Remarque : Nous avions aussi pour objectif de mesurer le temps de décharge, et d'observer l'effet de la taille moyenne des nanocristaux et de la polarisation. Malheureusement, nous avons constaté que ce temps était très court et qu'il était difficile pour nous de le mesurer de façon précise. C'est la raison pour laquelle nous avons abandonné cette partie par manque de dispositif rapide permettant d'obtenir suffisamment de points expérimentaux. Il aurait été utile de faire une étude comparative afin de mieux comprendre le processus de « relaxation » d'un nanocristal. Bien évidemment, cette relaxation serait contrôlée par la tension appliquée et donc par la courbure des bandes d'énergie. Ce point sera étudié dans un avenir proche si les conditions expérimentales le permettent.

4.7 Détermination de la résistivité de l'oxyde tunnel

Nous considérons que dans l'absolu, si les nanocristaux n'étaient pas en contact avec la couche d'oxyde tunnel, la constante de temps de chargement des trous qui caractérise ces nanocristaux serait plus faible. Nous pensons alors que les valeurs du temps de chargement dépendent de la résistance tunnel R_t de cet oxyde. En supposant que la pointe conductrice de l'AFM est en contact avec un seul nanocristal, la constante de temps de chargement de trous peut être approximée par la relation suivante :

$$\tau \approx R_t C_t$$

où R_t est la résistance de l'oxyde tunnel et C_t la capacité totale résultant de la capacité du nanocristal et de celle de la couche d'oxyde. La capacité du nanocristal est donnée par $C_{NC} = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{Ge}d$ où ε_0 et ε_{Ge} (~15,8) sont les permittivités respectives du vide et du germanium, d le diamètre du nanocristal et est égale à ~53 aF. Celle de l'oxyde est donnée par $C_{ox} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_{ox}s}{t_{ox}}$ où ε_{ox} ~3,9 est la permittivité de l'oxyde, t_{ox} l'épaisseur de l'oxyde et s la surface de contact entre le nanocristal et l'oxyde, surface considérée égale à la surface électrique active.

La résistance de contact entre la pointe AFM et le nanocristal est supposée négligeable à cause du transfert de trous par effet tunnel à travers la discontinuité des bande de valence de la pointe diamantée et du germanium. La résistance du silicium est également supposée négligeable du fait de sa forte concentration en dopant *n*. Szkutnuk et *al*. ont montré que les nanocristaux étaient de forme hémisphérique et leur rapport de forme (ratio $\frac{hauteur}{diamètre}$) était

constant et égal à 0,75 [69]. En conséquence, les calculs pour déterminer la surface du contact entre un nanocristal et l'oxyde ont donné $s \sim 2.10^{-11}$ cm². On suppose que le transfert de charges à travers l'oxyde tunnel de 5 nm d'épaisseur se fait dans une région cylindrique de l'oxyde comprise entre le nanocristal et le substrat en silicium, comme l'illustre la figure 4.26.



Figure 4.26: Représentation schématique du nano-contact pointe-NC-oxyde-Si(n)

Finalement, les calculs des capacités donnent :

$$C_{ox} \approx 14 \text{ aF donc } C_t \approx 11 \text{ aF}$$

D'après les données de la figure 4.25 concernant les valeurs du temps de chargement des trous, la résistance tunnel de l'oxyde varie entre 10^{15} et 2.10¹⁵ Ω . La faible réduction de la résistance tunnel lors des cycles d'irradiation est liée à l'amélioration de l'efficacité de piégeage des trous. La résistivité de l'oxyde, définie par la relation $\rho_t = R_t \frac{s}{t_{ox}}$, se situe entre 6.10^{10} et 9.10¹⁰ Ω .cm. Ces valeurs sont faibles comparée à la résistivité d'un oxyde thermique épais ($\rho > 10^{12} \Omega$.cm). Cette différence peut être liée au fait que le transport de charges à travers l'oxyde tunnel de 5 nm d'épaisseur peut créer des défauts, augmentant ainsi la conduction électrique. D'un autre côté, en sous-estimant la surface de contact qui détermine le volume cylindrique permettant la conduction à travers l'oxyde, la valeur de la résistivité de cet oxyde a pu être sous-évaluée.

4.8 Conclusion

Dans ce dernier chapitre consacré aux résultats expérimentaux sur les cinétiques de chargement des nanocristaux, nous nous sommes d'abord intéressés à l'aptitude des nanocristaux à stocker des porteurs de charges (des trous dans notre cas), puis à la durée de chargement. Celle-ci a été étudiée en fonction de la taille moyenne des nanocristaux. Elle a été analysée en l'absence de polarisation, ou plutôt sous une tension nulle afin de maintenir un alignement des niveaux de Fermi lorsque la pointe conductrice de l'AFM est en contact avec la surface de l'échantillon. Dans ces conditions seul l'effet des champs locaux dus aux courbures de bandes imposées par l'alignement des niveaux de Fermi contrôle cette cinétique de chargement. Nous avons pu déterminer les valeurs de cette constante de temps qui s'avère finalement être dépendante du diamètre moyen des nanocristaux. Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'effet d'un champ électrique extérieur sur ce processus de chargement. Nous avons montré que des cycles ON-OFF de bombardements électroniques répétés affectent le comportement « conductif » de l'oxyde et la densité de stockage de charges dans les nanocristaux puisque les mesures montrent une augmentation du courant de saturation et une diminution de la constante de temps de charge. Nous avons par la suite introduit un modèle simple pour accéder à la résistance tunnel de l'oxyde puis à sa résistivité. Ce modèle met en jeu le contact électrique entre la pointe de l'AFM et un nanocristal individuel, et considère une conduction électrique à travers l'oxyde limitée à une section correspondant à la surface de contact entre la pointe et le nanocristal. Les valeurs de la résistivité obtenues sont plus faibles que la valeur de la résistivité d'un oxyde thermique massif. On peut considérer que nos valeurs de la résistivité reflètent le comportement réel de conduction de notre oxyde tunnel. Car il est bien connu que dès que l'épaisseur de l'oxyde devient inférieure à ~ 6 nm, un courant de fuite apparait même sous les tensions les plus faibles.

Chapitre 4 Mesures électriques

Chapitre 4 Mesures électriques

Conclusion générale

Les propriétés spécifiques des nanomatériaux font d'eux des éléments pertinents pour différentes applications, que ce soit dans le domaine de la nanoélectronique, l'optronique ou le domaine de la santé. En effet, la recherche scientifique s'est depuis longtemps intéressée aux nano-objets. Depuis quelques décennies, des études approfondies ont été menées pour élaborer ces nano-objets, puis les caractériser et modéliser leurs propriétés particulières selon les besoins des thématiques de recherche et les applications potentielles particulières. A notre connaissance, d'après la littérature, l'un des premiers papiers ayant traité des systèmes quantiques date de 1960 sous le titre de « Influence of Crystal Size on the Spectral Response Limit of Evaporated PbTe and PbSe photoconductive cells » [129]. Suit un article en 1967, consacré aux facteurs de forme et aux structures de bandes de cristaux en CdS et ZnS [130]. Il s'en suit plusieurs études dans les années 80 et 90 sur l'utilisation des particules de semiconducteurs diluées dans des solutions aqueuses pour des analyses photo-électrochimiques. L'un des éléments qui a été abondamment utilisé est le CdS [131-139]. Ceci montre que l'intérêt que portent les chercheurs aux nano-objets n'est pas simplement un effet de mode, mais qu'il est porté par un travail de longue halène demandant beaucoup d'investissement au niveau matériel et humain.

En qui concerne mon travail, j'ai intégré le LRN pour contribuer à la caractérisation électrique de nanocristaux. Le choix de mon sujet a été basé d'une part sur les moyens matériels du LRN, et d'autre part sur les études antérieures, notamment celles ayant traité de la rétention de charge dans des nanocristaux. C'est pourquoi, nous avons orienté cette étude vers l'analyse du comportement des nanocristaux vis-à-vis d'une perturbation externe. Nous nous sommes intéressés essentiellement au stockage de charges, suivi dans le temps de façon continue et non par imagerie électrique où la mesure se faisait de manière interrompue, en relevant la pointe AFM à la fin de chaque mesure.

Dans ce travail, après avoir participé à l'élaboration de structures Si/SiO₂ contenant des nanocristaux de germanium en leur surface, j'ai aussi participé à leur caractérisation structurale pendant mon séjour à l'IM2NP. Par la suite, j'ai procédé à la caractérisation des échantillons au LRN par différentes techniques, à savoir : l'AFM en mode conductif, la

Conclusion générale

technique nano-EBIC ou encore des mesures locales de type courant-tension. Toutes nos mesures ont été effectuées sous vide dans la chambre objet d'un MEB. Ces mesures nous ont permis de contribuer, à notre niveau, à la compréhension du stockage de charges dans les nanocristaux. En effet, nous nous sommes intéressés à la mesure de la constante de temps de chargement des nanocristaux lorsque l'échantillon était le siège de bombardements électroniques cycliques (alternance entre ON et OFF). Nous avons procédé selon deux étapes. En premier lieu, le système pointe AFM-NC-SiO₂-Si a été polarisé sous 0 V afin de forcer l'alignement des niveaux de Fermi du système. Ceci a pour rôle de maintenir un champ local au niveau des interfaces ; ce champ local contrôle à son tour le transport des porteurs. Cette étude a permis de faire le constat suivant : la valeur du courant de saturation des cinétiques de remplissage ainsi que la constante de temps dépendent de la taille moyenne des nanocristaux. En effet, pour les nanocristaux de petite taille, le courant de saturation était élevé et la constante de temps correspondante était grande. Nous avons donné une interprétation basée à la fois sur des considérations énergétiques et géométriques. Nous avons conclu que l'efficacité de piégeage était meilleure dans les nanocristaux de grande taille, du moins pour ceux que nous avons étudiés [123]. La deuxième étape consistait a réaliser le même protocole sur les mêmes échantillons que précédemment, la seule différence résidait dans la valeur de la polarisation appliquée au substrat de nos échantillons. En effet, nous voulions montrer si celle-ci aurait un effet sur les cinétiques de piégeages. Auparavant, il fallait choisir la valeur de la tension à appliquer et sa polarisation. La raison en est que les échantillons étudiés se présentent sous forme d'hétérostructure, et que par conséquent, la présence de discontinuité de bandes d'énergie pourrait imposer un type de porteurs quelque soit le signe de la tension appliquée. Après des études préliminaires, combinées à nos calculs d'énergie dans le diagramme de bandes qui caractérise nos échantillons, nous avons opté pour l'application d'une tension positive dont la valeur n'affecte pas, ou très peu, le comportement électrique de l'oxyde. De ce travail, nous avons tiré des informations complémentaires, à savoir que la constante de temps diminue lorsque les cycles ON-OFF du bombardement électronique se répètent. Nous avons également déterminé la résistance tunnel de l'oxyde ainsi que sa résistivité par l'utilisation d'un modèle simple en considérant une conduction tubulaire de section égale à la surface de contact entre un nanocristal et l'oxyde. Les valeurs obtenues de la résistivité, bien qu'elles soient faibles par rapport à celle d'un oxyde thermique massif, nous semblent acceptables étant donné l'épaisseur de notre oxyde (5 nm). On peut aussi envisager le fait que notre modèle simple sous-estime la section active de conduction.

Il nous reste bien évidemment beaucoup de questions sans réponse. Malheureusement, nous n'avons pas pu continuer notre étude expérimentale suite à des pannes répétitives de notre MEB vieillissant.

C'est pourquoi, nous pensons qu'il serait judicieux de continuer ce travail. Par exemple, par l'amélioration du système de mesure, les constantes de temps de décharge pourraient être déterminées. Il reste aussi à étudier l'effet de paramètres tels que l'énergie primaire de faisceau d'électrons, combinée avec la longueur effective de diffusion, sans oublier d'autres tailles de nanocristaux. Un point particulier nous parait néanmoins important : à travers cette étude, nous avons considéré que la pointe AFM était en contact avec un nanocristal isolé, ou un nombre limité de nanocristaux. Cette hypothèse n'est pas déraisonnable, car après avoir constaté que, par moments, la résolution sur une image électrique était inférieure à 10 nm bien que le rayon de courbure des pointes utilisées était de l'ordre de 150-200 nm, nous avons contacté le fournisseur qui affirmait que, par moments, l'extrémité de leurs pointes pouvait être constituée de petits nanocristaux de diamant ou des grains formés pendant la procédure de fabrication. Afin de préciser la réponse cinétique d'un nanocristal, il serait intéressant d'élaborer des nanocristaux séparés les uns des autres par une distance importante et de procéder à la cinétique de charge et de décharge.

Conclusion générale

Annexe

Ge nanocrystals with highly uniform size distribution deposited on alumina at room temperature by pulsed laser deposition: structural, morphological and charge trapping properties [140]

J. Martín-Sánchez, A.J. Martins, L. Marques, Q.T. Doan, A. Marchand, A. El Hdiy, E.M F. Vieira, A.G. Rolo, S.R.C. Pinto, M.M.D. Ramos, A. Chahboun and M.J.M. Gomes

Des nanocristaux de germanium ont été élaborés par PLD (Plasma Pulsed Deposition) par l'équipe de Martín-Sánches à l'Université de Minho, Braga, Portugal. Ils ont ensuite réalisé les caractérisations structurales et morphologiques de leurs échantillons. Nous avons contribué à ce travail en apportant des informations sur les propriétés électriques de ces nanocristaux, en particulier par l'utilisation de notre outil de mesure MEB + AFM.

Les échantillons consistent en un film mince de nanocristaux de germanium déposé sur une couche d'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) de 5 nm d'épaisseur créée par PLD. Cette dernière repose sur un substrat de silicium (100) dopé n. Les nanocristaux sont créés par PLD à température ambiante sous une atmosphère d'argon, sans subir de recuit. Un faisceau laser ablate une cible de germanium de haute pureté et les nanocristaux sont collectés sur les substrats. Un masque peut être introduit entre la cible de germanium ablatée et le substrat pour filtrer les particules qui vont se déposer.

Des mesures AFM ont été faites pour déterminer les tailles des nanocristaux et leur distribution sur la surface. Leur forme et leur cristallinité ont été déterminées par des études TEM. Enfin les caractéristiques électriques ont été menées par C-AFM et nano-EBIC dans le système hybride du LRN, combinant un MEB et un AFM.

Différentes configurations de l'expérience sont testées. Lorsque le diamètre du masque utilisé augmente, l'uniformité en taille des nanocristaux augmente.

Annexe

Les mesures C-AFM ont été effectuées après irradiation électronique des échantillons, dans les conditions d'obtention d'une image nano-EBIC. Les mesures de la caractéristique i(V) des échantillons sont montrées sur la figure A.



Figure A : caractéristique i(V) des échantillons

La nature du nano-contact entre la pointe AFM diamantée et la surface des échantillons contrôle le type de porteurs responsables de la conduction à travers la structure. La figure B montre le diagramme énergétique du système lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.



Figure B : Diagramme en bandes d'énergies des échantillons en contact avec une pointe AFM diamantée

Annexe

En raison des grande discontinuité des bandes de conduction, les électrons ne peuvent pas se mouvoir à travers l'échantillon. En revanche, un courant de trous s'établit. Ce sont donc les trous qui contrôlent à la fois le processus de transport et de piégeage de charges dans les nanocristaux.

Finalement, les mesures électriques locales ont mis en évidence l'effet de rétention de charges dans les nanocristaux de germanium, ce qui est prometteur pour leur utilisation dans les mémoires.
Figure f1.1: Maille cristallographique du germanium : la structure diamant
Figure fl.2: Structure de bande du germanium
Figure 1.3: Position du niveau de Fermi selon la nature du semi-conducteur
Figure fl.4: Variation de l'énergie et de la densité d'états en fonction du degré de confinement
des porteurs de charge
Figure [1.5 : Energie du pic de photoluminescence pour des nanocristaux de silicium en
fonction de leur taille. La ligne continue représente l'équation de l'énergie du gap déterminée
par Kim et al. [20] et la ligne en pointillé représente l'équation de l'énergie du gap pour des
boites quantiques de silicium amorphe déterminée par Park et al. [21]32
Figure [1.6: Evolution de la largeur du gap de nanocristaux de germanium en fonction de leur
taille issue de [22]
Figure [1.7 : Schéma d'une mémoire flash conventionnelle
Figure [1.8: Schéma d'une mémoire non volatile où la couche de nanocristaux joue le rôle de
grille flottante
Figure [1.9: Schéma de la structure MOS à base de nanocristaux de germanium élaborée par
Choi et al. [35]
Figure [1.10: Image MEB d'un transistor à un électron fabriqué par Wang et al. [40]41
Figure f1.11: Schéma d'un cellule solaire à multi-jonctions à base de nanocristaux de silicium
Figure [1.12: Schéma d'un absorbeur composé d'un gradient de tailles de nanocristaux avec
hv1 > hv2 > hv3
Figure [1.13: Principe de fonctionnement d'une cellule à bande intermédiaire
Figure [1.14: Principe de la génération multiple d'excitons
Figure 2.1: Les trois principaux modes de croissance cristalline
Figure 2.2: Processus de croissance par CVD
Figure 2.3: Schéma des deux étapes de formation de nanocristaux de Ge sur SiO ₂ [52] 52
Figure 2.4: Les cinq étapes de démouillage: a) Début de contraction du film, b) Début de
formation du bourrelet, c) Taille latérale critique atteinte, formation des doigts, d)

Augmentation longitudinale des doigts jusqu'à la taille critique, e) Taille longitudinale
critique atteinte : les doigts se séparent en gouttes
Figure 2.5: Image de diffraction RHEED d'une couche de Ge sur SiO_2 a) avant recuit
(amorphe), b) après recuit (couche cristalline) [68]
Figure 2.6: Image TEM en coupe d'un nanocristal de germanium [54]61
Figure 2.7: Evolution de la taille et de la densité des nanocristaux en fonction de l'épaisseur
de la couche de germanium amorphe déposée [69]62
Figure 2.8: Image MEB de nanocristaux de germanium (couche amorphe déposée de 12 nm)
et mesure d'un diamètre
Figure 2.9: a) Image AFM de nanocristaux de germanium (couche amorphe déposée de 12
nm), b) profil P1, c) profil P2
Figure 2.10: Procédé d'augmentation de la profondeur des trous
Figure 2.11: Images AFM de : a) motif créé par FIB sur le substrat de silicium oxydé ; b)
nanocristaux de germanium sur oxyde sans motif ;c) nanocristaux de germanium sur oxyde
nanostructuré [54]
Figure 2.12:Image AFM de la topographie de l'échantillon Si-3nm : aucun nanocristal n'est
visible sur la surface (problème lors de la fabrication)
Figure 2.13 : Image AFM topographique de la surface de l'échantillon Ge-5nm
Figure 2.14 : Image MEB de l'échantillon Ge-5nm
Figure 3.1: Signaux générés lors de l'intéraction électrons-matière
Figure 3.2: Potentiel entre 2 atomes non chargés en fonction de leur distance
Figure 3.3: Schéma de l'AFM
Figure 3.4: Artefacts dues à des pointes AFM plus ou moins larges, ou bien endommagées . 83
Figure 3.5: Le faisceau électronique est parallèle a) à l'hétérojonction, b) à la jonction
Schottky
Figure 3.6: Le faisceau électronique est perpendiculaire a) à la jonction p-n, b) à la jonction
Schottky
Figure 3.7: Contraste EBIC défini à partir du profil du courant EBIC [102]92
Figure 3.8: Diagramme énergétique représentant un nano-contact entre nos échantillons et a)
une pointe diamant ; b) une pointe métallique
Figure 3.9: Vue schématique de l'AFM fabriqué au laboratoire dans le MEB96
Figure #.1: Elaboration des nanocristaux : a) croissance d'un oxyde thermique, b) dépôt d'une
couche de Ge amorphe, c) formation des nanocristaux de Ge lors du recuit 104
Tableau #1.1 : Caractéristiques des échantillons

Figure #.2: Images de la surface de Ge Réf : a) image MEB en électrons secondaires montrant
la pointe AFM au contact de la surface, b) image topographique AFM 105
Figure #4.3: Images topographiques AFM des échantillons a) Ge5, b) Ge8, c) Ge12106
Figure #.4: Schéma de principe de la mesure nano-EBIC
Figure #.5: Images nano-EBIC et topographiques des échantillons : a) et b) Ge Réf et c) et d)
Ge12
Figure #.6 : Caractéristique i(V) de l'échantillon Ge8 : avant nano-EBIC : courbes jaune et
verte, après nano-EBIC : courbes bleue et rouge
Figure #.7 : Schéma de principe de la mesure C-AFM 111
Figure #4.8: Images de l'échantillon Ge5 :a) topographie et C-AFM sous une polarisation de :
b) 0 V, c) -3 V et d) +3 V, après irradiation électronique [123] 112
Figure #.9: a) Image topographique de Ge Réf et image C-AFM : b) sous 0 V avant nano-
EBIC et c) sous 0 V, d) sous -3 V et e) sous +3 V après nano-EBIC de Ge Réf113
Figure #.10: Caractéristique i(V) de l'échantillon Ge5 : avant nano-EBIC : courbes jaune et
verte, après nano-EBIC : courbes bleue et rouge
Figure #.11: Caractéristique i(V) de l'échantillon Ge Réf : avant nano-EBIC : courbes jaune et
verte, après nano-EBIC : courbes bleue et rouge
Figure #1.12 : Schéma de principe de la mesure i(t) 115
Figure #.13 : Comparaison de la caractéristique courant-tension obtenue avec des pointes
AFM recouvertes d'une couche métallique de Cr/Co ou de diamant dopé p au niveau d'une
boîte quantique d'InAs [116] 117
Figure #.14: (a) image nano-EBIC de l'échantillon Ge5, obtenue par une pointe diamantée et
(b) l'image topographique correspondante. (c) image nano-EBIC de l'échantillon Ge8 obtenue
par une pointe en Pt/Ir et (d) l'image topographique correspondante 118
Figure #1.15 : Image a) topographique, b) nano-EBIC et c) profil de courant associé de
l'échantillon Ge12 lors d'une dérive mécanique119
Tableau #4.2 : Caractéristiques électroniques de la pointe diamant dopée p, des nanocristaux de
germanium, de l'oxyde tunnel et du susbtrat silicum dopé n 121
Figure #4.16 : Diagrammes de bandes d'énergies :a) lorsque la pointe est en contact avec un
nanocristal, b) lorsque la pointe est en contact avec l'oxyde tunnel 121
Figure #.17: Mesure i(t) au court d'un cycle d'irradiation de l'échantillon Ge Réf [123] 123
Figure #.18 : Mesure i(t) de la charge sur l'échantillon Ge8 [123] 124
Figure #1.19 : Comparaison des courbes i(t) des échantillons Ge5 et Ge8 125

Figure #4.20 :Caractéristiques i(V) obtenues sur trois structures Si/SiO2 contenant chacune en
leur surface des NCs de diamètres moyen de 12 nm, 35 nm et 50 nm [32]126
Figure #4.21: Courbe i(t) de l'échantillon Ge5 lors d'un cycle d'irradiation OFF-ON et courbe
d'ajustement [123] 127
Tableau #4.3 : Récapitulatif des courants de saturation mesurés et des constantes de temps de
chargement calculées pour les échantillon Ge5 et Ge8128
Figure #.22: Diagramme de bandes d'énergies du nano-contact avec polarisation positive,
nulle ou négative du substrat Si n129
Figure #4.23: Courbes i(V) des échantillons Ge Réf (en bleu) et Ge8 aller (en rouge) et retour
(en noir)
Figure #.24 :Effet de la polarisation positive (+1,5 V) du susbtrat sur les mesures de
cinétiques de chargement sur l'échantillon Ge8 au cours de plusieurs cycles d'irradiation
électronique
Figure #.25: Variation de la constante de temps de chargement des trous sur l'échantillon Ge8
en fonction du nombre de mesures effectuées sur la même zone

Communications scientifiques

Articles de journaux

- Nano-electron beam induced current and hole charge dynamics through uncapped Ge nanocrystals, A. Marchand, A. El Hdiy, M. Troyon, G. Amiard, A. Ronda, I. Berbezier, Appl. Phys Lett. 100, 163117 (2012)
- Ge nanocrystals with highly uniform size distribution deposited on alumina at room temperature by pulsed laser deposition : structural, morphological and charge trapping properties, J. Martín-Sánchez, L. Marques, E. M. F. Vieira, Q. T. Doan, A. Marchand, A. El Hdiy, A. G. Rolo, S. R. C. Pinto, M. M. D. Ramos, A. Chahboun, M. J. M. Gomes, J. Nanopart. Res. (2012) 14:843
- *On the holes charging in uncapped Ge nanocrystals*, A. Marchand, A. El Hdiy, soumis en septembre 2013 à l'International Journal of Nanoparticles (IJNP-65541)

Conférences internationales

- Minority diffusion length and carrier storage dynamics by using nano-EBIC technique, <u>A. Marchand</u>, Q.T. Doan, A. El Hdiy, M. Troyon, G. Amiard, A. Ronda, I. Berbezier, NanoSea, Sardaigne, Italie, Juin 2012
- Effective diffusion length: comparison between experiment and Monte-Carlo simulation, Q.T. Doan, A. Marchand, A. El Hdiy, <u>M. Troyon</u>, BIAMS 11, Annaba, Algérie, Juin 2012

Conférences nationales

- Application de la technique nano-EBIC à la mesure de la longueur de diffusion des trous et à l'étude de leur dynamique de stockage dans des nanocristaux de Ge, <u>A.</u> <u>Marchand</u>, Q. T. Doan, A. El Hdiy, M. Troyon, G. Amiard, A. Ronda, I. Berbezier, JNRDM, Marseille, juin 2012
- Application de la technique nano-EBIC à la mesure de la longueur de diffusion des trous et à l'étude de leur dynamique de stockage dans des nanocristaux de

germanium, <u>A. Marchand</u>, Q. T. Doan, A. El Hdiy, M. Troyon, G. Amiard, A. Ronda, I. Berbezier, NACRE, Toulouse, octobre 2012

Communications scientifiques

Communications scientifiques

- [1] K. Kim, Phys. Rev. B 57, 13072 (1998).
- [2] L. J. Klein, K. A. Slinker, J. L. Truitt, S. Goswami, K. L. M. Lewis, S. N. Coppersmith, D. W. van der Weide, M. Friesen, R. H. Blick, D. E. Savage, M. G. Lagally, C. Tahan, R. Joynt, M. A. Eriksson, J. O. Chu, J. A. Ott, and P. M. Mooney, Appl. Phys. Lett. 84, 4047 (2004).
- [3] L. Wu, M. Dai, X. Huang, Y. Zhang, W. Li, J. Xu, and K. Chen, J. Non-Cryst. Solids 338–340, 318 (2004).
- [4] D. Bimberg, M. Grundmann, F. Heinrichsdorff, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, M. V. Maximov, Y. M. Shernyakov, B. V. Volovik, A. F. Tsatsul'nikov, P. S. Kop'ev, and Z. I. Alferov, Thin Solid Films 367, 235 (2000).
- [5] M. Grundmann, Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures 5, 167 (1999).
- [6] P. M. Petroff, A. Lorke, and A. Imamoglu, Phys. Today 54, 46 (2001).
- [7] Z.-G. Wang, Y.-H. Chen, F.-Q. Liu, and B. Xu, J. Cryst. Growth **227–228**, 1132 (2001).
- [8] P. W. Shor, SIAM J. Comput. **26**, 1484 (1997).
- [9] G. Burkard, H. A. Engel, and D. Loss, in *Complex. Microsc. Macrosc. Scales Coherence Large Deviat. NATO Sci. Ser. II Math. Phys. Chem. Vol 63* (Kluwer Academic Publ.: 2002, Dordrecht, 2002), p. S. 83–104.
- [10] H. Drexler, D. Leonard, W. Hansen, J. P. Kotthaus, and P. M. Petroff, Phys. Rev. Lett. 73, 2252 (1994).
- [11] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé, and K. Chan, Appl. Phys. Lett. 1377 (1995).
- [12] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, L. Shi, and H. Hanafi, Appl. Phys. Lett. 69, 1232 (1996).
- [13] C. Balocco, A. M. Song, and M. Missous, Appl. Phys. Lett. 85, 5911 (2004).
- [14] Y. Shi, K. Saito, H. Ishikuro, and T. Hiramoto, J. Appl. Phys. 84, 2358 (1998).
- [15] S. Duguay, A. Slaoui, J. J. Grob, M. Kanoun, S. Burignat, and A. Souifi, Mater. Sci. Eng. B 124–125, 488 (2005).
- [16] S. Huang and S. Oda, Appl. Phys. Lett. 87, 1 (2005).
- [17] R. Wu, F. H. Li, Z. M. Jiang, and X. J. Yang, Nanotechnology 17, 5111 (2006).
- [18] S. Oda, S. Y. Huang, M. A. Salem, D. Hippo, and H. Mizuta, Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures **38**, 59 (2007).
- [19] M. Troyon, H. N. Lei, Z. Wang, and G. Shang, Microsc. Microanal. Microstruct. 8, 393 (1997).
- [20] T.-Y. Kim, N.-M. Park, K.-H. Kim, G. Y. Sung, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, and C.-J. Choi, Appl. Phys. Lett. 85, 5355 (2004).
- [21] N.-M. Park, C.-J. Choi, T.-Y. Seong, and Park, Seong-Ju, Phys. Rev. Lett. 86, 1355 (2001).
- [22] Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, Appl. Phys. Lett. 77, 1182 (2000).
- [23] Takagahara, T and Takeda, K, Phys Rev B 46, 15578 (1992).
- [24] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, and Y. Masumoto, Appl. Phys. Lett. **59**, 3168 (1991).
- [25] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).

- [26] B. Zhang, S. Shrestha, P. Aliberti, M. A. Green, and G. Conibeer, Thin Solid Films 518, 5483 (2010).
- [27] W. . Choi, S. Kanakaraju, Z. . Shen, and W. . Li, Appl. Surf. Sci. 144–145, 697 (1999).
- [28] H. Mizuta, Y. Furuta, T. Kamiya, Y. . Tan, Z. A. . Durrani, S. Amakawa, K. Nakazato, and H. Ahmed, Curr. Appl. Phys. 4, 98 (2004).
- [29] M. Dorogi, J. Gomez, R. Osifchin, R. P. Andres, and R. Reifenberger, Phys. Rev. B 52, 9071 (1995).
- [30] P. W. Li, W. M. Liao, D. M. T. Kuo, S. W. Lin, P. S. Chen, S. C. Lu, and M.-J. Tsai, Appl. Phys. Lett. 85, 1532 (2004).
- [31] K. K. Likharev, Proc. IEEE 87, 606 (1999).
- [32] K. Gacem, A. El Hdiy, M. Troyon, I. Berbezier, and A. Ronda, Nanotechnology **21**, (2010).
- [33] A. L. Efros and M. Rosen, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 475 (2000).
- [34] Y. Batra, D. Kabiraj, and D. Kanjilal, Solid State Commun. 143, 213 (2007).
- [35] W. K. Choi, W. K. Chim, C. L. Heng, L. W. Teo, V. Ho, V. Ng, D. A. Antoniadis, and E. A. Fitzgerald, Appl. Phys. Lett. 80, 2014 (2002).
- [36] M. Kanoun, C. Busseret, A. Poncet, A. Souifi, T. Baron, and E. Gautier, Solid-State Electron. **50**, 1310 (2006).
- [37] L. Guo, E. Leobandung, and S. Y. Chou, in *Electron Devices Meet. 1996 IEDM 96 Int.* (1996), pp. 955–956.
- [38] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann (1977).
- [39] B. E. Kane, Nature **393**, 133 (1998).
- [40] Q. Wang, Y. F. Chen, S. B. Long, J. B. Niu, C. S. Wang, R. Jia, B. Q. Chen, M. Liu, and T. C. Ye, Microelectron. Eng. **84**, 1647 (2007).
- [41] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, and Y. Maeda, Appl. Phys. Lett. **61**, 2187 (1992).
- [42] W. Skorupa, R. Rebohle, and T. Gebel, Appl. Phys. A 76, (2003).
- [43] M. Helm, J. M. Sun, J. Potfajova, T. Dekorsy, B. Schmidt, and W. Skorupa, Microelectron. J. **36**, 957 (2005).
- [44] G. J. Conibeer, C.-W. Jiang, D. König, S. Shrestha, T. Walsh, and M. A. Green, Thin Solid Films 516, 6968 (2008).
- [45] G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, and D. Mansfield, Thin Solid Films 516, 6748 (2008).
- [46] M. A. Green, Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures 14, 65 (2002).
- [47] A. M. Kechiantz, L. M. Kocharyan, and H. M. Kechiyants, Nanotechnology 18, 405401 (2007).
- [48] A. Nozik, Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures 14, 115 (2002).
- [49] H. J. Scheel, J. Cryst. Growth **211**, 1 (2000).
- [50] Scriven, L.E., in (1988), pp. 717–729.
- [51] T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon, M. Dupuy, C. Busseret, A. Souifi, and G. Guillot, Appl. Surf. Sci. 164, 29 (2000).
- [52] T. Baron, B. Pelissier, L. Perniola, F. Mazen, J. M. Hartmann, and G. Rolland, Appl. Phys. Lett. 83, 1444 (2003).
- [53] A. Salonidou, A. G. Nassiopoulou, K. Giannakopoulos, A. Travlos, V. Ioannou-Sougleridis, and E. Tsoi, Nanotechnology **15**, 1233 (2004).
- [54] I. Berbezier, A. Karmous, P. D. Szkutnik, A. Ronda, A. Sgarlata, A. Balzarotti, P. Castrucci, M. Scarselli, and M. De Crescenzi, Mater. Sci. Semicond. Process. 9, 812 (2006).

- [55] H. Fukuda, S. Sakuma, T. Yamada, S. Nomura, M. Nishino, T. Higuchi, and S. Ohshima, J. Appl. Phys. **90**, 3524 (2001).
- [56] C. Bonafos, M. Carrada, N. Cherkashin, H. Coffin, D. Chassaing, G. B. Assayag, A. Claverie, T. Müller, K. H. Heinig, M. Perego, M. Fanciulli, P. Dimitrakis, and P. Normand, J. Appl. Phys. 95, 5696 (2004).
- [57] S. Guha, M. Wall, and L. L. Chase, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 147, 367 (1999).
- [58] Y. Kanemitsu, H. Tanaka, T. Kushida, K. Min, and H. Atwater, Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures 7, 322 (2000).
- [59] F. Gao, M. A. Green, G. Conibeer, E.-C. Cho, Y. Huang, I. Pere-Wurfl, and C. Flynn, Nanotechnology **19**, (2008).
- [60] N. Srinivasa Rao, A. P. Pathak, G. Devaraju, and V. Saikiran, Vacuum 85, 927 (2011).
- [61] C. L. Heng, Y. J. Liu, A. T. S. Wee, and T. G. Finstad, J. Cryst. Growth 262, 95 (2004).
- [62] W. K. Choi, H. G. Chew, V. Ho, V. Ng, W. K. Chim, Y. W. Ho, and S. P. Ng, J. Cryst. Growth 288, 79 (2006).
- [63] Y. Maeda, Phys. Rev. B **51**, (1995).
- [64] H. Fukuda, T. Kobayashi, T. Endoh, S. Nomura, A. Sakai, and Y. Ueda, Appl. Surf. Sci. 130-132, 776 (1998).
- [65] S. C. Codoluto, W. J. Baumgardner, and T. Hanrath, CrystEngComm 12, 2903 (2010).
- [66] A. Ishizaka and Y. Shiraki, J. Electrochem. Soc. 133, 666 (1986).
- [67] D. T. Danielson, D. K. Sparacin, J. Michel, and L. C. Kimerling, J. Appl. Phys. 100, (2006).
- [68] A. Karmous, I. Berbezier, and A. Ronda, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. **73**, (2006).
- [69] P. D. Szkutnik, A. Karmous, F. Bassani, A. Ronda, I. Berbezier, K. Gacem, A. El Hdiy, and M. Troyon, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **41**, 103 (2008).
- [70] A. Karmous, Auto-Organisation de Boites Quantiques de Ge Sur Des Substrats Nanostructurés, Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne, 2006.
- [71] G. Binnig and H. Rohrer, Surf. Sci. **126**, 236 (1983).
- [72] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
- [73] C. W. Oatley, Sci. Prog. 54, 483 (1966).
- [74] E. A. Boer, L. D. Bell, M. L. Brongersma, H. A. Atwater, M. L. Ostraat, and R. C. Flagan, Appl. Phys. Lett. 78, 3133 (2001).
- [75] E. T. Yu, Mater. Sci. Eng. R Rep. 17, 147 (1996).
- [76] S. Decossas, Nanotribologie Par Microscopie À Force Atomique (AFM) Sur Des Nanotubes de Carbone, Thèse de doctorat, Université Joseph Fournier, 2001.
- [77] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, Phys. Rev. Lett. 59, 1942 (1987).
- [78] S. N. Magonov, V. Elings, and M.-H. Whangbo, Surf. Sci. 375, L385 (1997).
- [79] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, and V. B. Elings, Appl. Phys. Lett. 72, 2613 (1998).
- [80] B. Anczykowski, B. Gotsmann, H. Fuchs, J. P. Cleveland, and V. B. Elings, Appl. Surf. Sci. 140, 376 (1999).
- [81] C. Schönenberger and S. F. Alvarado, Phys. Rev. Lett. 65, 3162 (1990).
- [82] C. C. Williams, Annu. Rev. Mater. Sci. 29, 471 (1999).
- [83] K. M. Wong, Jpn. J. Appl. Phys. 48, 085002 (2009).
- [84] J. Garc a, A Thiaville, and J. Miltat, J. Magn. Magn. Mater. 249, 163 (2002).
- [85] M. R. Koblischka, U. Hartmann, and T. Sulzbach, Thin Solid Films 428, 93 (2003).

- [86] M. Koblischka, U. Hartmann, and T. Sulzbach, J. Magn. Magn. Mater. 272–276, Part 3, 2138 (2004).
- [87] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, Appl. Phys. Lett. 58, 2921 (1991).
- [88] J. M. R. Weaver and D. W. Abraham, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. 9, 1559 (1991).
- [89] T. Glatzel, S. Sadewasser, R. Shikler, Y. Rosenwaks, and M. C. Lux-Steiner, Mater. Sci. Eng. B 102, 138 (2003).
- [90] A. Chiba, I. Muto, and N. Hara, J. Electrochem. Soc. 158, C42 (2011).
- [91] M. Troyon, D. Pastré, J. Pierre Jouart, and J. Louis Beaudoin, Ultramicroscopy **75**, 15 (1998).
- [92] P. Hinterdorfer, W. Baumgartner, H. J. Gruber, K. Schilcher, and H. Schindler, Proc. Natl. Acad. Sci. 93, 3477 (1996).
- [93] C. M. Girish, N. S. Binulal, V. C. Anitha, S. Nair, U. Mony, and R. Prasanth, Appl. Phys. Lett. 95, 223703 (2009).
- [94] H. J. Leamy, J. Appl. Phys. 53, R51 (1982).
- [95] M. J. Romero, D. Araújo, J. D. Lambkin, and R. García, Mater. Sci. Eng. B 44, 57 (1997).
- [96] M. J. Romero, D. Araújo, and R. García, Mater. Sci. Eng. B 42, 172 (1996).
- [97] D. Wu and V. K. S. Ong, IEEE Trans. Electron Devices 49, 1455 (2002).
- [98] O. Kurniawan and V. K. S. Ong, in *Conf. Optoelectron. Microelectron. Mater. Devices Proc. COMMAD* (2006), pp. 113–116.
- [99] A. Boudjani, G. Bassou, T. Benbakhti, M. Beghdad, and B. Belmekki, Solid-State Electron. **38**, 471 (1995).
- [100] A. Boudjani, B. Sieber, F. Cleton, and A. Rudra, Mater. Sci. Eng. B 42, 192 (1996).
- [101] M. Gaevski, M. Elfwing, E. Olsson, and A. Kvist, J. Appl. Phys. 91, 2713 (2002).
- [102] C. Donolato, Appl. Phys. Lett. 43, 120 (1983).
- [103] S.-Q. Zhu, E. I. Rau, and F.-H. Yang, Semicond. Sci. Technol. 18, 361 (2003).
- [104] D. S. H. Chan, V. K. S. Ong, and J. C. H. Phang, IEEE Trans. Electron Devices 42, 963 (1995).
- [105] D. Pastré, J. L. Bubendorff, and M. Troyon, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. 18, 1138 (2000).
- [106] L. J. Balk, R. Heiderhoff, P. Koschinski, and M. Maywald, Microelectron. Reliab. **36**, 1767 (1996).
- [107] M. Troyon, K. Smaali, M. Molinari, A. E. Hdiy, G. Saint-Girons, and G. Patriarche, Semicond. Sci. Technol. 22, 755 (2007).
- [108] M. Troyon and K. Smaali, Appl. Phys. Lett. 90, (2007).
- [109] K. Gacem, Contribution à l'étude du transport et du stockage de charges dans des structures contenant des nanocristaux de germanium, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2008.
- [110] A. Alexeev, J. Loos, and M. M. Koetse, Ultramicroscopy 106, 191 (2006).
- [111] J.-C. Bolsée, W. D. Oosterbaan, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J. Manca, Org. Electron. 12, 2084 (2011).
- [112] P. Fiorenza, W. Polspoel, and W. Vandervorst, Appl. Phys. Lett. 88, (2006).
- [113] W. Frammelsberger, G. Benstetter, J. Kiely, and R. Stamp, Appl. Surf. Sci. 253, 3615 (2007).
- [114] Y. Okada, M. Miyagi, K. Akahane, Y. Iuchi, and M. Kawabe, J. Appl. Phys. 90, 192 (2001).
- [115] M. Troyon and K. Smaali, Nanotechnology 19, (2008).

- [116] K. Smaali, A. El Hdiy, M. Molinari, and M. Troyon, IEEE Trans. Electron Devices 57, 1455 (2010).
- [117] Z. Shen, M. Eguchi, T. Gotoh, N. Yoshida, T. Itoh, and S. Nonomura, Thin Solid Films 516, 588 (2008).
- [118] A. E. Hdiy, K. Gacem, M. Troyon, A. Ronda, F. Bassani, and I. Berbezier, J. Appl. Phys. 104, 063716 (2008).
- [119] K. Gacem, A. E. Hdiy, M. Troyon, I. Berbezier, P. D. Szkutnik, A. Karmous, and A. Ronda, J. Appl. Phys. 102, 093704 (2007).
- [120] J. P. Vigouroux, J. P. Duraud, A. Le Moel, C. Le Gressus, and D. L. Griscom, J. Appl. Phys. 57, 5139 (1985).
- [121] D. B. Kerwin and F. L. Galeener, Appl. Phys. Lett. 59, 2959 (1991).
- [122] H. Hosono, H. Kawazoe, and N. Matsunami, Phys. Rev. Lett. 80, 317 (1998).
- [123] A. Marchand, A. El Hdiy, M. Troyon, G. Amiard, A. Ronda, and I. Berbezier, Appl. Phys. Lett. 100, 163117 (2012).
- [124] Q.-T. Doan, Détermination Par Nano-EBIC et Par Simulation de Monte-Carlo de La Longueur de Diffusion Des Porteurs Minoritaires: Application À Des Structures Contenant Des Nanocristaux de Germanium, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2011.
- [125] M. W. Geis, J. A. Gregory, and B. B. Pate, IEEE Trans. Electron Devices 38, 619 (1991).
- [126] H. Mathieu, *Physique Des Semiconducteurs et Des Composants Électroniques*, DUNOD (2004, n.d.).
- [127] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, J. Appl. Phys. 68, 1272 (1990).
- [128] M. Lenzlinger and E. H. Snow, J. Appl. Phys. 40, 278 (1969).
- [129] W. D. Lawson, F. A. Smith, and A. S. Young, J. Electrochem. Soc. 107, 206 (1960).
- [130] M. Grätzel, Acc. Chem. Res. 14, 376 (1981).
- [131] J. R. Darwent, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys. 77, 1703 (1981).
- [132] J. R. Darwent and G. Porter, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 145 (1981).
- [133] K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, D. Duonghong, and M. Grätzel, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 987 (1981).
- [134] D. Dung, J. Ramsden, and M. Graetzel, J. Am. Chem. Soc. 104, 2977 (1982).
- [135] R. Rossetti and L. Brus, J. Phys. Chem. 86, 4470 (1982).
- [136] A. Henglein, J. Phys. Chem. 86, 2291 (1982).
- [137] Z. Alfassi, D. Bahnemann, and A. Henglein, J. Phys. Chem. 86, 4656 (1982).
- [138] J. P. Kuczynski, B. H. Milosavljevic, and J. K. Thomas, J. Phys. Chem. 87, 3368 (1983).
- [139] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 52, 2141 (1984).
- [140] J. Martín-Sánchez, L. Marques, E. M. F. Vieira, Q. T. Doan, A. Marchand, A. El Hdiy, A. G. Rolo, S. R. C. Pinto, M. M. D. Ramos, A. Chahboun, and M. J. M. Gomes, J. Nanoparticle Res. 14, (2012).

Contribution à l'étude de la dynamique de capture et d'émission

de porteurs de charges dans des nanocristaux

L'objectif de ce travail de thèse est de participer à l'élaboration de nanocristaux (NCs) de germanium et de mettre en évidence certaines propriétés de structures Si(n)/SiO2 contenant ces NCs non recouverts sur leur surface par l'utilisation de la technique nano-EBIC (courant induit par bombardement électronique et collecté par un nano-contact). La particularité de cette technique basée le même principe que l'EBIC classique est l'utilisation d'une pointe AFM conductrice à la place de l'électrode standard. Nous avons particulièrement ciblé le comportement d'un NC (ou d'un nombre réduit de NCs) à piéger et émettre des porteurs de charge suite à un bombardement électronique non continu. La structure contenant les NCs peut être polarisée sous une tension nulle (alignement des niveaux de Fermi) ou sous une tension faible. Suite à cette procédure, des durées de charge ont été mesurées et les valeurs se trouvent dépendre de la taille moyenne des NCs. En effet, le processus de charge est plus long dans un NC de petite taille du fait de sa faible efficacité de stockage. D'un autre côté, le courant collecté présente une valeur de saturation plus élevée dans le cas des petits NCs. Ces deux effets (durée élevée et courant de saturation élevé dans les petits NCs) ont été expliqués par l'abaissement de la barrière d'énergie au niveau du contact pointe/NC qui résulte de l'élargissement du gap du NC et de l'augmentation du champ électrique dans la couche d'oxyde et dans la zone de désertion du substrat de silicium sous une tension de polarisation donnée. Enfin, la procédure, par son originalité, a aussi permis d'accéder à la résistivité électrique de la couche d'oxyde mince (5 nm).

Mots clés : nanocristal, semi-conducteur, germanium, nano-EBIC, dynamique de stockage de charges

Contribution to the study of the capture and release dynamics

of charge carriers in nanocrystals

The objective of this work is to contribute to the production of germanium nanocrystals (NCs) and to highlight some electronic properties of Si(n)/SiO2 structures containing those uncovered NCs on top thanks to the nano-EBIC technique (electron beam induced current collected by a nano-contact). The distinctive feature of this technique based on classic EBIC is the use of an AFM conducting probe instead of the standard electrode. Our study focuses on the capability of a single NC (or a few number of NCs) to trap and to release charge carriers as a result of a non-continuous electronic irradiation. The structure containing NCs can be connected to the ground (ensuring the Fermi levels alignment) or polarized under a low voltage. With this procedure, carriers charging times had been measured and their values depend on the mean diameter of the NCs. Indeed, the charging process takes more time in small NCs due to their weak storage efficiency. Nonetheless, the collected current reaches a higher saturation value in small NCs. Both of these effects (large charging time and high saturation current for small NCs) are explained by the lowering of the energy barrier at the AFM-tip/NCs contact, which results from the widening band-gap of NCs and the increase of the electric field across the oxide and in the Si depletion zone at a given bias voltage for small NCs. At last, this novel procedure allows measuring the electric resistivity of the 5 nanometers thin oxide.

Key words: nanocrystal, semi-conductor, germanium, nano-EBIC, dynamics charge storage

Laboratoire de Recherche en Nanosciences 21, rue Clément Ader 51685 Reims Cedex 2 FRANCE