



**HAL**  
open science

# Etude de la dynamique de charges par microscopie à force électrostatique - Exemple des isolants à grande constante diélectrique

Jérôme Lambert

► **To cite this version:**

Jérôme Lambert. Etude de la dynamique de charges par microscopie à force électrostatique - Exemple des isolants à grande constante diélectrique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2003. Français. NNT : . tel-00005195

**HAL Id: tel-00005195**

**<https://theses.hal.science/tel-00005195>**

Submitted on 2 Mar 2004

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

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

UNIVERSITÉ PARIS 7 - DENIS DIDEROT

UFR DE PHYSIQUE

**GROUPE DE PHYSIQUE DES SOLIDES**



**THÈSE**

pour l'obtention du Diplôme de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 7**  
**SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE DU SOLIDE**

soutenue publiquement

par

**Jérôme LAMBERT**

le 23 mai 2003 au GPS

**Etude de la dynamique de charges  
par microscopie à force  
électrostatique  
Exemple des isolants à grande constante  
diélectrique**

Membres du jury :

M.	J.	Chevrier	Rapporteur
M.	J.-M.	Triscone	Rapporteur
M.	J.-L.	Autran	Examineur
M.	P.	Galatola	Examineur
M.	M.	Saint-Jean	Directeur de Thèse
M.	A.	Thiaville	Examineur



---

# Remerciements

*Qui se raille à Ouessant, se moque à Sein.*

Jean Leroux, fin XX<sup>e</sup>

Un grand **MERCI** à Michel Saint-Jean et Claudine Guthmann pour m'avoir encadré durant cette thèse. Encadré ? pas seulement ! On se quitte Amis, c'est pour dire ! Tout ça parce qu'on a discuté de physique, de musique, de Bretagne, de tout un tas de choses pendant trois ans. La rigueur scientifique de Michel et Claudine au quotidien, l'apprentissage du doute *constructif* (l'autre je le pratiquais déjà...) et leur soutien de tous les instants demeureront, avec bien d'autres choses, de grands souvenirs.

Je remercie Mesdames Claudette Lapersonne et Claudine Noguéra, ainsi que Messieurs Jean Klein et Camille Cohen de m'avoir accueilli au Groupe de Physique des Solides durant ces 3 années et demi.

Je remercie Messieurs Joël Chevrier et Jean-Marc Triscone d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse, ainsi que Messieurs Paolo Galatola, Jean-Luc Autran et André Thiaville d'avoir accepté de l'examiner. J'ai beaucoup bénéficié de leurs suggestions pour corriger ce manuscrit, ce pour quoi je les remercie également.

Autour de la manip', j'ai eu le plaisir de côtoyer Nordin Félidj qui m'a initié au fonctionnement du MFE, et Grégoire de Loubens durant son stage de DEA.

J'ai eu le plaisir de partager mon bureau avec Catherine et Jean-Philippe durant ces trois années. Leur tâche n'a pas été facilitée par mon système de classement (expériences de diffusion libre de la paperasse) mais je crois que ça s'est (très) bien passé quand même.

J'ai grandement bénéficié du soutien technique et amical de Francis Breton lors de la mise au point de la nouvelle interface informatique, et je remercie Thierry Mélin d'avoir accepté de collaborer avec nous dans les derniers temps de cette thèse, en nous fabriquant des échantillons sur mesure et nous communiquant les résultats de ses calculs.

En pensant à toutes les personnes que j'ai rencontrées durant ces 3 années et demi au GPS, je me dis que je devrais faire un copier/coller de l'annuaire du GPS. Au deuxième étage de la tour 23 du campus le plus aéré du monde, l'ambiance était excellente, comme le montraient tous les jours les déjeuners en salle d'angle. L'adresse était même connue des autres étages, c'est dire... Je remercie donc (en vrac) Laure-Anne, Laurence, Tristan, Benoît, Francis, Annie, Jules, William, Dimitri, Sabine, Vincent, Grégory, Ronan, Yves, Jean-Louis, Joseph, Marie-Claire, Emmanuelle, Nicolas, Elisabeth, Marie-Claire, Sylvie, Sylvie, Christian, Thierry, Charlotte, Jérôme, Claire et tant d'autres. A tous, merci ! Ainsi qu'aux compagnons de monitorat à

---

Villetaneuse, Pascale, Lino et Alexandre.

Hors les murs, il y a aussi des microscopies à sonde locales. Elles portent les mêmes noms à Marly, Spa, Aix-en-Provence, la Grande Motte, ou aux Houches, ce qui sert de prétexte à des rencontres amicales et néanmoins instructives. Je remercie particulièrement les organisateurs de ces rencontres et écoles pour l'atmosphère conviviale qu'ils ont su y maintenir. Je salue Christian, Sylvain, Florence, Raphaëlle (que je remercie pour les superbes images qu'elle m'a permis de reproduire dans ce mémoire), Jean-Marc, Cécile, Stéphane.

Merci aussi à mes amis, aux "frères de la côte", Antoine, Florent et Patrice, et à leurs familles, ainsi qu'à Alexis, Caroline, Aude, Laurent, Jérôme, Georges, Sonia, Nicolas, Claire, Juliette, Vincent, Fabrice, Loïc et tant d'autres là aussi...

Merci enfin à ma famille au sens large, à mes parents, à qui je dédie ce manuscrit, à Marie et Tanguy, à Anne Pezant.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>v</b>
<b>1 Le microscope à force électrostatique</b>	<b>1</b>
1.1 Description du dispositif expérimental . . . . .	4
1.1.1 Description générale . . . . .	4
1.1.2 Sonde mécanique . . . . .	5
1.1.3 Sonde optique - Détection hétérodyne . . . . .	5
1.1.4 Asservissement . . . . .	7
1.1.5 Céramique piézo-électrique . . . . .	8
1.1.6 Acquisition - Pilotage . . . . .	8
1.1.7 Dispositifs d'isolation mécanique : enceinte et suspension . . .	10
1.2 Mesures électriques par MFE . . . . .	11
1.2.1 Application d'une tension alternative pour séparer les signaux topographiques et électriques. . . . .	11
1.2.2 De la mesure de l'amplitude de vibration aux composantes de la force . . . . .	12
1.2.3 Asservissement et enregistrement . . . . .	14
1.3 Dépôt de charges par MFE . . . . .	14
1.4 Résolution temporelle . . . . .	15
1.5 Conclusion . . . . .	16
<b>2 Etude théorique et expérimentale de l'interaction entre une pointe d'EFM et une distribution de charges</b>	<b>17</b>
2.1 Introduction . . . . .	17
2.2 Conditions aux limites fixées par l'expérimentateur . . . . .	19
2.3 Calcul de la force exercée sur une pointe de MFE . . . . .	20
2.3.1 Méthodes numériques en l'absence de charges : interaction pointe-métal . . . . .	21
2.3.2 Méthodes analytiques approchées en l'absence de charges . . .	23
2.3.3 Modèles s'appuyant sur la géométrie du condensateur plan . .	25
2.4 Choix du modèle à employer en fonction de la taille du paquet de charges observé . . . . .	28
2.4.1 Force appliquée sur la pointe par un paquet de charges ponctuel	28
2.4.2 Force appliquée sur la pointe par un paquet de charges étendu	30
2.5 Influence des paramètres de mesure sur l'image obtenue . . . . .	31

2.5.1	Compétition charges-charges images . . . . .	31
2.5.2	Prise en compte de l'asservissement de la distance pointe-surface	33
2.5.3	Problèmes liés au transport de la charge ponctuelle dans la profondeur de l'isolant . . . . .	35
2.5.4	Application à l'observation de distributions de charges étendues	37
2.6	Conclusion : du bon réglage des paramètres expérimentaux . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Étude locale des propriétés électriques d'une surface isolante : l'exemple des couches d'oxydes anodiques</b>	<b>41</b>
3.1	Introduction . . . . .	41
3.2	Les oxydes anodiques d'aluminium et de tantale . . . . .	42
3.2.1	Dispositif expérimental et déroulement de la synthèse . . . . .	42
3.2.2	Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde et étalonnage . . . . .	44
3.2.3	Structures dans les oxydes anodiques . . . . .	45
3.3	Caractérisation électrostatique de la surface d'une couche mince d'oxyde anodique . . . . .	48
3.3.1	Evolution de la quantité de charges incorporées durant la synthèse de couches anodiques . . . . .	49
3.3.2	Répartition des charges intrinsèques dans les couches d'oxydes anodiques . . . . .	50
3.3.3	Discussion sur la nature des charges . . . . .	54
3.4	Influence des caractéristiques topographiques et électriques sur le dépôt et la diffusion de charges . . . . .	57
3.4.1	Comportement "redresseur" des couches d'oxyde polarisées . . . . .	58
3.4.2	Observation de la présence des canaux préférentiels de fuites à la surface de l'oxyde de tantale . . . . .	63
3.5	Conclusion . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Injection de charges par MFE</b>	<b>67</b>
4.1	Electrification de contact . . . . .	68
4.1.1	Introduction . . . . .	68
4.1.2	Expériences macroscopiques de dépôt de charges par électrification par contact et/ou par application d'un champ . . . . .	68
4.1.3	Cartographie du champ dans une couche mince isolante - In- fluence sur l'état de l'isolant . . . . .	71
4.1.4	Expériences antérieures de dépôt de charges par MFE . . . . .	77
4.2	Etude expérimentale du dépôt de charges par MFE . . . . .	80
4.2.1	Méthode . . . . .	80
4.2.2	Résultats . . . . .	82
4.3	Interprétation des résultats . . . . .	87
4.3.1	Synthèse . . . . .	87
4.3.2	Argumentaire . . . . .	88
4.4	Conclusion . . . . .	96

<b>5</b>	<b>Etude du transport de charges à travers des surfaces isolantes par MFE</b>	<b>99</b>
5.1	Introduction . . . . .	99
5.2	Obtention d'informations sur la dynamique des charges à partir de la décroissance de la force appliquée sur la pointe de MFE . . . . .	101
5.2.1	Lien entre le potentiel de surface $V_\sigma$ et la force mesurée $F_\Omega$ . . . . .	101
5.2.2	Visualisation de la chute de potentiel dans l'isolant - Champ appliqué sur les charges déposées . . . . .	102
5.2.3	Méthode d'acquisition expérimentale de $F_\Omega(x, t)$ . . . . .	103
5.2.4	Justification de l'adoption du modèle du condensateur plan . . . . .	105
5.3	Relaxation des charges intrinsèques dans l'isolant . . . . .	106
5.3.1	Introduction . . . . .	106
5.3.2	Précautions expérimentales - Elimination des artefacts . . . . .	106
5.3.3	Expérience . . . . .	107
5.3.4	Tentative d'interprétation : Libération de charges très mobiles dans l'isolant . . . . .	108
5.3.5	Conclusion . . . . .	112
5.4	Evolution de la force appliquée sur la pointe après dépôt de charges . . . . .	112
5.4.1	Introduction . . . . .	112
5.4.2	Outils d'analyse de la décroissance de $F_\Omega(0, t)$ et de $F_\Omega(x, t)$ . . . . .	113
5.4.3	Reproductibilité des mesures . . . . .	115
5.4.4	Vitesse de disparition des charges en fonction de l'épaisseur de la couche isolante et de la tension de dépôt . . . . .	116
5.4.5	Evolution de la forme de la distribution de charges . . . . .	118
5.4.6	Influence du champ créé par la pointe sur la vitesse de diffusion des charges . . . . .	119
5.5	Interprétation . . . . .	121
5.6	Conclusion . . . . .	130
<b>6</b>	<b>Observation de la dynamique de charges sous champ parallèle à la surface de l'isolant</b>	<b>133</b>
6.1	Dispositif expérimental - production d'un champ parallèle à la surface	137
6.1.1	Dispositif expérimental . . . . .	137
6.1.2	Ordre de grandeur du champ électrique induit par les électrodes	139
6.2	Expériences . . . . .	140
6.2.1	Observation de la diffusion de charges sans champ appliqué . . . . .	141
6.2.2	Transport sous champ . . . . .	142
6.3	Interprétation . . . . .	145
6.3.1	Faits expérimentaux . . . . .	145
6.3.2	Interprétation qualitative . . . . .	146
6.3.3	Outils d'analyse pour une interprétation quantitative des résultats expérimentaux . . . . .	146

---

6.3.4	Analyse de l'élargissement et du déplacement d'un paquet de charges en l'absence de champ parallèle à la surface . . . . .	148
6.3.5	Comportement d'un paquet de charges placé dans un champ électrique parallèle à la surface . . . . .	149
6.4	Conclusion . . . . .	151
	<b>Conclusion</b>	<b>153</b>

# Introduction

L'étude de la dynamique de charges déposées sur des matériaux isolants par Microscopie à Force Électrostatique est l'objet de ce travail de thèse<sup>1</sup>. L'intérêt d'une telle étude est technologique aussi bien que fondamental ;

*Technologique*, car les problèmes liés à la diminution de la taille des composants intervenant dans la microélectronique amènent de plus en plus de groupes de recherche à étudier des matériaux pouvant remplacer l'oxyde de silicium dans les futurs composants électroniques. Ainsi, la diminution de la taille des transistors MOSFET implique aussi une diminution de leur épaisseur. On atteindra bientôt l'épaisseur limite pour l'oxyde de silicium, en-deçà de laquelle une couche de  $SiO_2$  conduit par effet tunnel. Une solution à ce problème est d'employer un matériau de plus forte permittivité que la silice ( $\epsilon_r = 4$ ) comme isolant de grille afin de pouvoir augmenter l'épaisseur de ce dernier. Des isolants comme l'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ,  $\epsilon_r = 8$ ) et l'oxyde de tantale ( $Ta_2O_5$ ,  $\epsilon_r = 25$ ) font partie des matériaux qui pourraient remplacer, à moyen terme, l'oxyde de silicium. Cependant la permittivité ne suffit pas à elle seule à caractériser la qualité d'un matériau isolant<sup>2</sup> : un isolant doit ainsi vérifier un grand nombre de conditions pour que l'on puisse l'intégrer un jour dans un dispositif de micro-électronique : l'isolant doit être homogène sur une surface au moins aussi grande que celle du transistor dans lequel il est intégré. Il doit contenir suffisamment peu de pièges susceptibles de stocker des charges car celles-ci peuvent parfois provoquer des claquages ou, plus simplement, créer des courants de fuite. Il est donc important de pouvoir caractériser la distribution de pièges dans un isolant ainsi que le transport de charges via ces pièges, et ce, à une échelle submicrométrique. On montrera, dans ce mémoire, que le microscope à force électrostatique permet précisément d'effectuer ce type d'étude.

*Fondamental*, malgré le fait que les termes "électrostatique" et "isolants" font immanquablement penser aux cours de 1ère année de l'enseignement supérieur, où la physique est souvent présentée comme un ensemble très cohérent de lois établies principalement au XIX<sup>e</sup> siècle, bâties sur des théories présentant certes quelques failles mais exactes dans quelques cas simples, parmi lesquels figure l'électrostatique des

---

<sup>1</sup>Ce travail a été effectué au sein du Groupe de Physique des Solides du campus de Jussieu à Paris.

<sup>2</sup>L'oxyde de silicium, employé dans l'industrie depuis de nombreuses années, reste encore le matériau de référence en raison de son intégrabilité dans un dispositif électronique - l'industrie du silicium a permis de mettre au point des méthodes de fabrication des circuits peu coûteuses - et très fiables.

*conducteurs*. L'électrostatique des isolants est, elle, remplacée par l'électrostatique des distributions de charges fixes : En effet les phénomènes de chargement des isolants par électrification de contact ou par frottements sont, certes, connus depuis l'antiquité, et il est aujourd'hui admis que les propriétés électrostatiques observées sur le barreaux de nylons, règles en plastique et autres peaux de chats sont toutes liées à des transferts de charges électriques entre les deux matériaux mis en contact ; cependant les mécanismes mis en jeu lors du transfert de charges électriques d'un matériau isolant à l'autre sont encore mal compris.

D'autre part, on ne sait pas plus ce qu'advient des charges après leur transfert. Sont-elles immobilisées indéfiniment dans le matériau isolant ? L'expérience quotidienne<sup>3</sup> montre que des charges présentes à la surface d'un matériau isolant finissent par "disparaître". La disparition de ces charges est souvent due à leur compensation par des charges extérieures au matériau, véhiculées par l'atmosphère ambiante<sup>4</sup> ou par un revêtement du matériau, comme l'eau par exemple. En pratique, les cas où l'on peut s'affranchir de ces phénomènes favorisant la disparition des charges sont rares. Dans le cadre d'une expérience de physique, le matériau chargé est "isolé" dans une cage de Faraday protégeant la surface du matériau des charges extérieures. On contrôle de plus la teneur en eau de l'atmosphère. On peut alors reformuler la question : les charges déposées sur le matériau demeurent-elles indéfiniment, et si non, quels sont les mécanismes qui leur permettent de disparaître ? C'est, principalement, aux deux questions du transfert de charges, puis de leur relaxation, que nous essaierons de donner quelques éclaircissements dans ce mémoire.

L'objectif de ce mémoire est donc double. On s'attachera, d'une part, à décrire les nombreuses procédures expérimentales systématiques employées afin d'obtenir, à l'aide d'un microscope à force électrostatique, des informations sur le comportement électrostatique d'un matériau isolant quelconque<sup>5</sup>. Ces procédures permettent ainsi de caractériser une distribution de charges intrinsèques d'un matériau, que celles-ci soient fixes ou non ; puis de caractériser le transport de charges injectées dans ce même matériau. Le matériau sur lequel notre démonstration s'appuiera dans ce mémoire est l'oxyde anodique d'aluminium, que l'on a choisi ici car il possède à la fois des charges intrinsèques fixes et mobiles, et que l'on peut y injecter des charges extrinsèques. Les procédures expérimentales sont cependant décrites dans un cadre général, transposable à l'étude d'autres matériaux. L'étude de l'oxyde anodique d'aluminium nous a amené à procéder à une étude bibliographique détaillée de ses propriétés. On trouvera un compte-rendu de cette étude au chapitre 3. Cer-

<sup>3</sup>Frotter une règle en plexyglass sur un pull et la présenter devant un mince filet d'eau. Celui-ci est dévié, dans un premier temps de façon très visible, puis, à mesure que la règle perd ses charges, revient dans une position verticale.

<sup>4</sup>Sur les courants de charges circulant en permanence dans l'atmosphère voir, par exemple, les cours de R.P. Feynman [1]

<sup>5</sup>On commencera, pour ce faire, par modéliser l'interaction entre l'appareil employé et une distribution de charges quelconque

---

tains traits caractéristiques de l'alumine anodique sont en fait communs à d'autres matériaux. C'est cette idée qui nous a amené à remarquer, en plusieurs occasions dans ce mémoire, les similitudes des caractéristiques dynamiques ou électrostatiques de différents matériaux ( $SiO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ) avec celles de l'alumine.

Le deuxième objectif de ce mémoire est d'exposer les résultats d'une étude de la dynamique des charges dans un isolant, à travers trois situations différentes :

- Injections de charges par électrification de contact,
- traversée d'un matériau par des charges et
- transport le long d'une surface sous l'influence d'un champ extérieur contrôlable ;

et de confronter les résultats obtenus avec les modèles antérieurs ou élaborés durant ce travail. L'injection de charges par électrification de contact (mise en contact d'un métal avec la surface de l'isolant à charger) est étudiée afin de comprendre si le mécanisme de transfert de charges à l'œuvre atteint, à l'échelle du temps de contact entre le métal et la surface du matériau, un régime stationnaire, transitoire ou bien un état d'équilibre. On abordera à l'occasion de cette étude une autre question : la zone concernée par le transfert de charges dans un isolant se limite-t-elle à la surface de ce matériau ou bien doit-on prendre en compte la totalité de l'épaisseur du matériau ? On verra en particulier que la géométrie du dispositif d'électrification de contact dans le cas du microscope à force atomique nous amène à donner des réponses qui, dans ce cas précis, ne sont pas généralisables à d'autres systèmes d'étude comme, par exemple, les expériences macroscopiques d'électrification de contact.

En revanche l'étude de la relaxation de charges après dépôt est, elle, tout à fait comparable à d'autres types d'études du transport. On discutera les différents mécanismes qui peuvent entrer en jeu dans la relaxation de charges injectées dans une couche isolante, et quels sont, en résonance avec notre première problématique, les moyens de les caractériser.

Le déplacement de paquets de charges soumis à un champ électrique contrôlable à la surface d'un matériau isolant permet, quant à lui, de caractériser finement le mécanisme de transport à l'œuvre. En effet on peut avoir accès non seulement à la mobilité du paquet de charges, mais à ses autres caractéristiques, comme sa largeur ou sa forme.

Nous décrirons dans un premier temps le microscope à force électrostatique que nous avons utilisé (chapitre 1). Il permet de sonder une distribution de charges avec une résolution spatiale latérale de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, et avec une résolution temporelle de l'ordre de la seconde. On décrira ensuite l'interaction existant entre la sonde de cet instrument - une pointe métallisée - et la distribution de charges observées (chapitre 2) ; et ce, afin de préciser les conditions de fonctionnement de cet appareil.

Au chapitre 3 on décrira une manière de caractériser les propriétés électriques statiques d'un isolant, à travers l'exemple de l'oxyde anodique d'aluminium. On verra que les oxydes anodiques d'aluminium possèdent, dans certaines conditions, une polarisation macroscopique intrinsèque, et que celle-ci influence le dépôt de charges

dans ces oxydes. On discutera dans ce même chapitre l'influence des inhomogénéités des surfaces d'oxydes anodiques sur la relaxation de charges déposées sur ces couches. Le dépôt de charges sera ensuite étudié en détail au chapitre 4, où l'on discutera l'importance de la géométrie du contact métal/surface isolante<sup>6</sup>, puis l'influence des différents paramètres de dépôt sur la quantité de charges déposées. Ceci nous permettra de préciser le mécanisme de transfert des charges du métal à l'isolant lors du dépôt.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude par microscopie à force électrostatique de la relaxation de charges déposées et de charges intrinsèques dans une couche isolante. Le réglage de différents paramètres expérimentaux nous permet ainsi d'identifier le moteur du déplacement des charges dans l'isolant, de préciser la nature de ces charges mobiles ainsi que la répartition des pièges permettant le transport de ces charges. On introduit également, dans ce même chapitre, une discussion sur la nature du régime de transport des charges : dispersif ou diffusif. Ces deux régimes de transport sont décrits en détail au chapitre 6. On y décrit également une série d'expériences ayant pour objectif de distinguer clairement ces deux types de transport. Ces expériences sont basées sur un dispositif permettant de forcer les charges déposées sur une couche isolante à se mouvoir dans une direction parallèle à la surface, sous l'influence d'un champ électrique d'intensité contrôlée.

---

<sup>6</sup>Dans le cas d'un microscope à force électrostatique, la pointe mise en contact avec la surface isolante a un rayon de courbure tel qu'il se produit un effet de pointe dans la zone superficielle de l'isolant en contact avec la pointe.

# Chapitre 1

## Le microscope à force électrostatique

Le microscope à force électrostatique est un microscope à sonde locale. Ces instruments ont en commun de permettre de mesurer de faibles grandeurs physiques caractéristiques de l'interaction entre une pointe et une surface (force, courant) avec une résolution latérale pouvant aller jusqu'à l'Angström. Le principe de fonctionnement des microscopes à sonde locale est le suivant : une pointe-sonde, placée à faible distance, balaye la surface du matériau à observer. La grandeur caractérisant l'interaction entre la pointe et la surface, qui dépend très fortement de la distance qui les sépare, est mesurée en chaque point de la surface. La distance pointe-surface, contrôlée par une céramique piézoélectrique, est asservie afin de maintenir la grandeur caractéristique constante. Cette grandeur caractéristique ainsi que l'instrument employé pour la mesurer sont les "variables" distinguant les différents types de microscopes à sonde locale.

Ainsi le microscope à effet tunnel (STM), inventé en 1982 par Binnig et Rohrer ([2]), permet de mesurer un courant tunnel de l'ordre du pico-ampère entre l'apex d'une pointe métallique de dimension atomique et une surface conductrice. Le fait que l'intensité du courant tunnel varie (approximativement) exponentiellement avec la distance entre la pointe et la surface permet de contrôler précisément cette distance à l'aide d'une boucle de rétroaction. La surface est déplacée sous la pointe à l'aide d'une céramique piézoélectrique. Après traitement, on obtient une cartographie de la densité électronique de la surface étudiée. Différentes versions de cet instrument sont maintenant utilisées dans des laboratoires de recherche du monde entier pour caractériser physiquement (voir par exemple les expériences de spectroscopie réalisées sur des surfaces supraconductrices ([3])) ou même chimiquement ([4]) des surfaces conductrices ou même des molécules ([5]) à une échelle variant de la fraction d'Angström au micron.

En 1986 Binnig et Quate ([6]) introduisent le microscope à force atomique (MFA) : la force appliquée par une surface sur une pointe montée sur un levier est évaluée en mesurant la flexion de ce levier. L'ensemble pointe-levier est couramment appelé *can-*

*cantilever*<sup>1</sup>. Là encore, la surface étudiée est montée sur une céramique piézoélectrique permettant de déplacer la surface dans les trois directions de l'espace. Le spectre des expériences rendues possibles par un tel instrument est très vaste et couvre un domaine allant de la biologie aux nanotechnologies.

Si la pointe est maintenue au contact de la surface étudiée (mode "contact"), par exemple lorsqu'il s'agit d'étudier les forces de contact entre la pointe et la surface, on mesure cette déflexion par la déviation d'un faisceau laser se réfléchissant sur le levier (méthode de Pöggendorf). Pour mesurer des forces d'interaction sans contact, comme les forces de Van de Waals, le cantilever est excité mécaniquement à l'aide d'un bimorphe (voir ci-dessous) à une fréquence proche de sa fréquence de résonance de manière à amplifier la réponse du système à une faible sollicitation<sup>2</sup>. C'est le mode résonnant. On choisit alors la distance pointe-surface en fonction de la nature des forces que l'on veut mesurer : ainsi, comme on le discutera en détail au chapitre 2, en augmentant la distance pointe-surface, l'intensité des forces de capillarité ou de van der Waals diminue et devient négligeable par rapport à l'intensité des forces électrostatiques (à longue portée) dues aux charges présentes à la surface ([7]). Le fait d'augmenter la distance pointe surface permet, de plus, de minimiser la perturbation induite par la pointe sur le système observé, qui peut être non négligeable lorsque l'on observe des charges (voir plus bas).

L'amplitude de vibration du cantilever est, elle aussi, choisie en fonction de l'information que l'on veut obtenir : le cas des faibles amplitudes de vibration du système pointe-levier nous intéressera particulièrement par la suite : celui-ci se comporte alors comme un oscillateur harmonique en régime linéaire. L'amplitude de vibration du cantilever est alors reliée au gradient de la force exercée sur la pointe. On peut ainsi obtenir des informations quantitatives sur cette force.

## Le microscope à force électrostatique

De nombreuses déclinaisons du MFA existent aujourd'hui, chacune étant adaptée à la grandeur à mesurer ; le microscope à force électrostatique (MFE), dont la pointe est conductrice<sup>3</sup>, permet de caractériser les propriétés électrostatiques de matériaux : un potentiel appliqué entre la surface (ou son support) et la pointe induit une force d'origine capacitive sur celle-ci. La pointe interagit en outre avec les charges présentes à la surface ou dans le volume du matériau étudié. C'est la mesure de cette force qui permet d'analyser une distribution de charges à l'aide du MFE. La majeure partie des résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus grâce à un MFE élaboré au sein de notre laboratoire. Le principe de fonctionnement général d'un MFE est résumé sur la figure 1.

L'objet de ce chapitre n'est pas de procéder à une description exhaustive des

<sup>1</sup>Cantilever : "Qui est suspendu en porte-à-faux (sans câbles)", *in* "Petit Robert".

<sup>2</sup>Lorsque l'amplitude de vibration est de l'ordre de grandeur de la distance pointe-surface, ce mode est couramment appelé "tapping mode".

<sup>3</sup>Cette propriété peut être obtenue soit en dopant une pointe semi-conductrice de MFA, soit en recouvrant celle-ci d'une couche de Platine-Iridium (l'Iridium permettant une bonne couverture de la pointe grâce à son bon accord de maille avec le nitrure de silicium dont est fait la pointe).

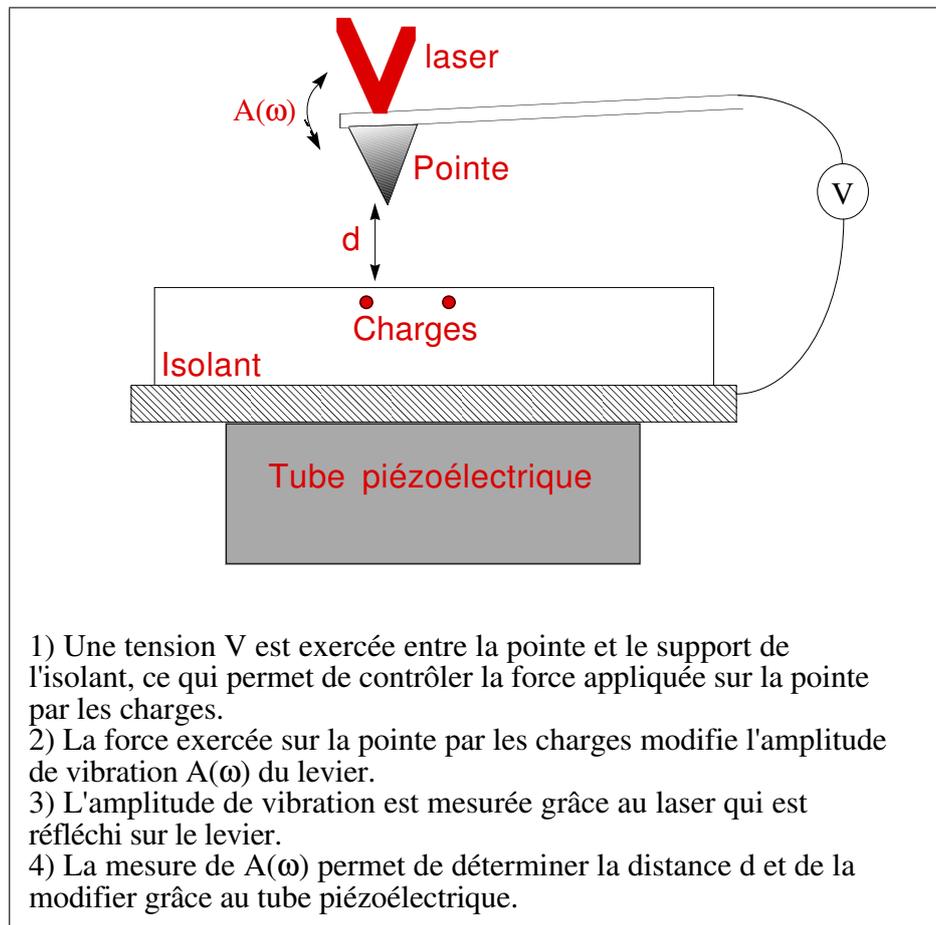


FIG. 1 – Principe de fonctionnement d'un MFE

caractéristiques techniques du microscope à force électrostatique<sup>4</sup> que nous avons utilisé, mais plutôt de montrer que cet appareil permet l'étude de la dynamique de charges déposées sur des couches minces isolantes.

Dans ce but, l'instrument de mesure-sonde doit remplir *a priori* plusieurs conditions :

1. La sonde doit permettre de détecter une faible quantité de charges (de quelques dizaines à plusieurs centaines) avec une résolution spatiale suffisante pour s'affranchir des inhomogénéités de surface des matériaux étudiés.
2. Les temps caractéristiques d'acquisition doivent permettre une analyse de la dynamique des charges.
3. La sonde ne doit pas perturber la distribution de charges observée.
4. Il est important que l'utilisateur puisse maîtriser les paramètres expérimentaux tels que le champ électrique auquel sont soumises les charges, ou, à défaut, puisse en mesurer les valeurs.
5. La sonde doit permettre de travailler dans différentes conditions expérimentales, et de passer de l'une à l'autre rapidement de manière, par exemple, à pouvoir examiner le transport de charges juste après leur dépôt.

<sup>4</sup>On trouvera une description très complète de la partie mécanique du microscope à force électrostatique dans la thèse de Sylvain Hudlet ([8]) dont le travail a en partie consisté en la construction du microscope, ainsi que des dans les références ([7, 9, 10, 11]).

On montrera dans la suite de ce chapitre que le microscope à force électrostatique mis au point dans notre groupe permet de remplir les quatre premières conditions : cet instrument permet de déposer de quelques dizaines à quelques milliers de charges sur une surface isolante puis d'étudier leur dynamique quelques secondes à peine après ce dépôt. Pour des raisons de souplesse, il a été en revanche nécessaire durant ce travail de thèse de refondre complètement l'interface informatique de pilotage et d'acquisition pour remplir la cinquième condition. La nouvelle interface informatique a été installée et programmée par Francis Breton et sera décrite au §1.1.6.

## 1.1 Description du dispositif expérimental

### 1.1.1 Description générale

Si le principe de fonctionnement de cet appareil est commun à tous les microscopes à force électrostatique, certaines de ses caractéristiques en font un instrument à part, présentant notamment une sensibilité de l'ordre du pN. Le dispositif expérimental est présenté schématiquement sur la *figure 2*. Le MFE fonctionne en mode résonnant ; le système pointe-levier est excité mécaniquement à une fréquence proche de sa résonance : une faible variation de la force appliquée sur la pointe se traduit alors par un changement important de l'amplitude de vibration du cantilever. Ce changement est mesuré par interférométrie (voir ci-dessous). L'appareillage électronique de rétroaction corrige la position de la surface sous la pointe en fonction de la valeur mesurée de l'amplitude de vibration du cantilever afin de la maintenir constante et transmet le signal d'erreur au système informatique d'acquisition et de pilotage pour chaque point de la surface.

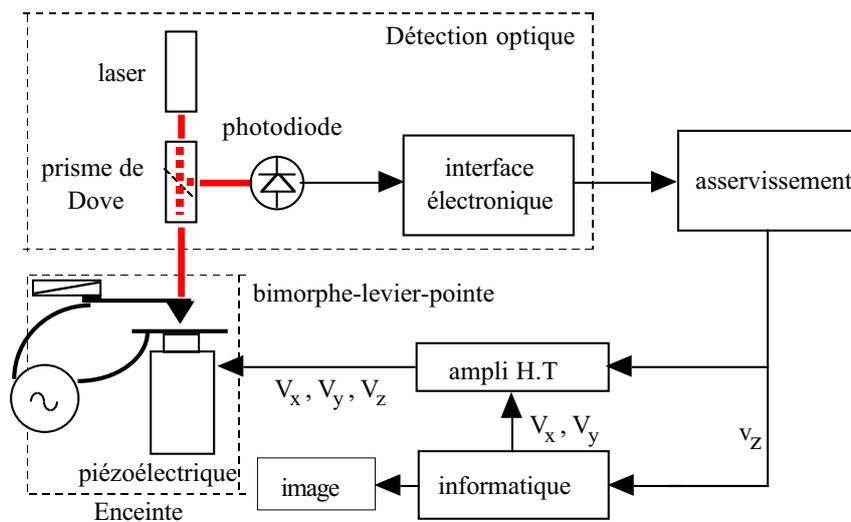


FIG. 2 – Schéma synoptique du microscope à force électrostatique d'après [8]

### 1.1.2 Sonde mécanique

Ainsi que nous l'avons mentionné en introduction, il est important que la pointe-sonde perturbe le moins possible la distribution de charges étudiée. Ceci revient à minimiser l'intensité de la force exercée sur la pointe par les charges que l'on observe. Cependant la force que l'on mesure doit être suffisamment intense pour être mesurée. On obtient un bon compromis entre ces deux impératifs en maintenant la distance entre la pointe et la surface à environ  $50 \text{ nm}$ <sup>5</sup> de la surface.

Dans cette configuration, la faible intensité des forces exercées sur la pointe par les charges a amené les concepteurs du MFE à choisir un mode de fonctionnement dit "résonnant" : le système pointe-levier est excité mécaniquement à une fréquence  $\omega_m$  proche de sa fréquence de résonance  $\omega_l$ . Cette excitation est obtenue à l'aide d'un bimorphe<sup>6</sup> piézo-électrique sur lequel est collé le levier.

En pratique le facteur de qualité du cantilever est à peu près égal à 500 ([8]) : L'amplitude de vibration du bimorphe est de l'ordre de la fraction d'Angström, tandis que celle du levier est de l'ordre du nanomètre. Dans ce régime de fonctionnement, la réponse du cantilever est encore linéaire : L'amplitude de vibration du cantilever est alors décrite par une équation d'oscillateur harmonique (*cf.* §1.2).

### 1.1.3 Sonde optique - Détection hétérodyne

Plusieurs types de sondes sont utilisées pour mesurer la déflexion d'un levier de MFA.

En mode "contact" celle-ci peut être importante. On utilise alors la méthode de

---

<sup>5</sup>Un rapide calcul d'ordre de grandeur permet de constater que, même à cette distance, la force exercée par la pointe sur les charges est importante :

Supposons que l'on observe des charges sur une couche isolante d'épaisseur  $d \approx 100 \text{ nm}$ . En l'absence de différence de potentiel entre la pointe et la contre-électrode sur laquelle est fixée la surface étudiée, les forces "extérieures" à la distribution de charges exercées sur chacune des charges sont les forces exercées par les "images" (*cf.* chapitre 2) de la distribution dans la pointe  $F_P$  et dans la contre-électrode  $F_{CE}$ . La contribution de la contre-électrode étant irréductible, il s'agit de minimiser celle de la pointe. Un ordre de grandeur de cette force image dans la pointe peut être calculé en supposant que la pointe est sphérique, son rayon étant égal à celui de l'apex de la pointe :  $R_t = 20 \text{ nm}$ . Soit  $z$  la distance entre la pointe et la surface. On suppose de plus que les charges sont concentrées en un point de la surface.

Le rapport des intensités de ces deux forces est alors (voir, par exemple, l'ouvrage de *J.D. Jackson* ([12])) :

$$\frac{F_P}{F_{CE}} = \frac{R_t}{z + R_t} \left( \frac{2d}{z + R_t - \frac{R_t^2}{z + R_t}} \right)^2 \approx \frac{(2d)^2 R_t}{z^3} \quad \text{si } z \gg R_t, \quad (1.1)$$

en négligeant l'influence du diélectrique. Les forces exercées sur les charges sont alors égales pour  $z \approx 100 \text{ nm}$ . On voit qu'il est nécessaire de maintenir la plus grande distance possible entre la pointe-sonde et les charges de surface.

<sup>6</sup>Le bimorphe est constitué de deux lames piézoélectriques collées l'une contre l'autre et inversement polarisées. Lorsqu'on applique une tension entre les deux faces du bimorphe, l'une des lames se rétracte tandis que l'autre se dilate, ce qui a pour effet de courber le bimorphe, comme une bilame de fer à repasser.

Pöggendorf : le faisceau d'un diode laser se réfléchissant sur le levier est dévié d'un angle double de l'angle de flexion du levier. En détectant les variations d'intensité lumineuse récoltées par un système de 4 photodiodes, on peut ainsi mesurer directement la torsion du levier parallèlement aux trois directions de l'espace ([13]).

À grande distance ( $z = 50 \text{ nm}$ ) la pointe interagit peu avec la surface : la force exercée sur la pointe passe alors de  $10^{-9} \text{ N}$  à  $10^{-12} \text{ N}$ . Même en mode "résonnant", où l'on ne mesure plus la déflexion du cantilever mais les variations de son amplitude de vibration, celles-ci sont faibles ( $\delta A \leq 1 \text{ nm}$ ). On utilise alors une méthode capacitive, piézorésistive ou bien interférométrique suivant la sensibilité désirée. Nous utilisons une méthode de détection interférométrique hétérodyne conçue par D. Royer et E. Dieulesaint ([14]) sur le principe décrit par Y. Martin et al ([15]).

Cette méthode offre une sensibilité supérieure à toutes les autres méthodes interférométriques : environ  $10^{-5} \text{ \AA}/Hz^{1/2}$ .

Comme dans les expériences classiques d'interférométrie par division d'amplitude, type interféromètre de Michelson, cette méthode permet de mesurer précisément des variations de chemin optique très faibles par rapport à la longueur d'onde utilisée. Le faisceau d'un laser He-Ne ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $\omega_L \approx 0,5 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ ) de 5 mW polarisé est divisé en deux par un cube séparateur. Le faisceau de référence est dirigé directement sur la photodiode après avoir subi deux réflexions dans un prisme de Dove. Le faisceau sonde traverse un modulateur acousto-optique de Bragg qui décale la fréquence du faisceau de  $\omega_L$  à  $\omega_L + \omega_B$  (avec  $\omega_B = 70 \text{ MHz}$ ), puis traverse le cube séparateur B en (a) sans être dévié. Il est alors focalisé sur le levier vibrant puis, après avoir été réfléchi par le levier, est dévié en (b) dans le cube séparateur vers la photodiode où les deux faisceaux interfèrent. Le temps de réponse de la photodiode étant très inférieur à une période du modulateur acousto-optique, la phase du signal est conservée lors de la détection. Le signal proportionnel à la variation de l'amplitude de vibration du levier est inclu dans le faisceau détecté comme une modulation de phase de ce dernier. L'intérêt d'un tel dispositif réside dans le fait que l'on peut

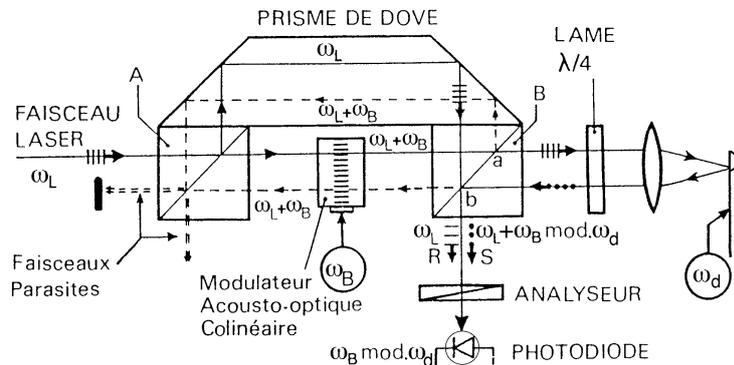


FIG. 3 – Dispositif de détection optique de l'amplitude de vibration du cantilever par interférométrie hétérodyne (d'après [8]).

alors normaliser le signal correspondant à la variation d'amplitude par l'intensité

moyenne du faisceau : la moyenne étant ici prise sur un temps très petit par rapport à la période de vibration du levier. Une partie des bruits mécaniques (de fréquences très faibles par rapport à  $\omega_B$ ) qui altèrent les deux signaux de la même manière sont alors éliminés. Ceci a pour effet d'augmenter de manière importante le rapport signal sur bruit du dispositif et donc la résolution du microscope.

#### 1.1.4 Asservissement

Le signal détecté par la photodiode est injecté dans une boucle d'asservissement réglée sur la fréquence d'oscillation du système pointe-levier. Le signal d'entrée de la boucle est alors proportionnel à l'amplitude de vibration du cantilever. Le contrôle de l'allure du signal d'entrée ainsi qu'une analyse de son spectre en fréquence montrent que le cantilever se comporte bien comme un oscillateur harmonique en régime forcé. La boucle commande la distance pointe-surface via la tension exercée sur la céramique piézo-électrique portant l'échantillon. Une variation de l'amplitude de vibration du levier est ainsi compensée par une modification de la distance pointe-surface. Deux types de réponses de l'amplitude de vibration de la pointe en fonction de la distance pointe-surface ont été enregistrés pour des fréquences d'oscillation du levier respectivement supérieures et inférieures à la fréquence de résonance du système pointe-levier. Les deux comportements sont représentés sur la figure 4 en fonction de la tension  $V_z$  exercée sur le tube piézo-électrique. La réponse du tube piézo-électrique à  $V_z$  n'est pas strictement linéaire, cependant on considérera en première approximation que l'élongation du tube est proportionnelle à  $V_z$  ([7]).

On constate que la correspondance amplitude de vibration/distance pointe-surface

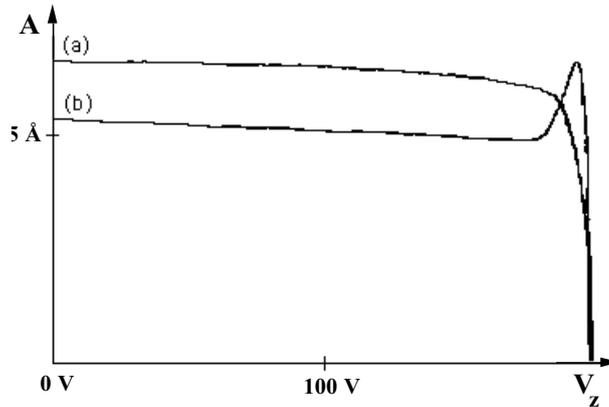


FIG. 4 – Amplitude de vibration de la pointe pour deux fréquences encadrant la fréquence de résonance du cantilever. (a) au dessus de la résonance - (b) au dessous de la résonance (d'après [8])

n'est biunivoque que pour les fréquences supérieures à la fréquence de résonance. C'est pourquoi on adopte toujours des fréquences de fonctionnement supérieures à la fréquence de résonance. L'ensemble des réglages de la boucle se fait manuellement, ce qui confère au dispositif une grande flexibilité et permet d'opérer de manière indépendante sur les paramètres commandés par l'ordinateur.

### 1.1.5 Céramique piézo-électrique

Un tube piézo-électrique segmenté à 4 quadrants (cf. Fig. 5) permet de déplacer l'échantillon observé sous la pointe-sonde dans les trois directions de l'espace. Pour les amplitudes de balayage couramment utilisées, la réponse de la céramique n'est pas linéaire et présente un phénomène d'hystérésis.

Le déplacement du tube parallèlement à la direction  $z$  est contrôlé par la boucle

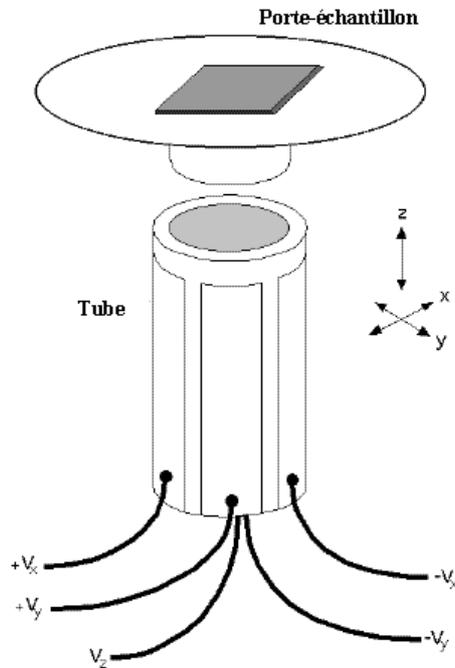


FIG. 5 – Tube piézo-électrique segmenté, (d'après [8])

d'asservissement. Dans ce cas l'étalonnage de la céramique a été réalisé par interférométrie ([8, 16]).

Le déplacement du tube dans les directions  $x$  et  $y$  est piloté par l'interface informatique. L'étalonnage et la compensation du phénomène d'hystérésis sont intégrés au module d'acquisition (voir 1.1.6) car l'ampleur du phénomène d'hystérésis dépend de l'amplitude de balayage du tube dans ces directions, qui est comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques microns.

### 1.1.6 Acquisition - Pilotage

L'interface informatique a été entièrement refondue durant ce travail de thèse ; l'objectif de cette réactualisation était de rendre le MFE plus aisément pilotable et de réaliser des "séquences" de mesures plus complexes que le seul balayage continu d'une surface.

Notre choix s'est porté sur des cartes d'acquisition PCI-6032 et 6703 fabriquées par National Instrument. Ces deux cartes sont commandées depuis un PC par un programme d'acquisition développé à partir du logiciel Labview.

## Les cartes d'acquisition

La carte d'entrée-sortie 6032 permet de générer et d'acquérir des signaux synchrones. Les signaux de sortie sont les rampes commandant le déplacement du tube piézo-électrique selon  $x$  et  $y$ . Dans le même temps, les cartes enregistrent les valeurs des signaux électriques et topographiques. Ces signaux sont codés sur 16 bits.

La procédure de dépôt de charges par MFE (voir 1.3) nécessite la modification momentanée des paramètres de la boucle d'asservissement ainsi que l'utilisation simultanée de plusieurs sorties analogiques de la carte 6032.

La carte 6703 est utilisée pour délivrer des signaux analogiques permanents. Ceux-ci sont utilisés lors de la procédure de dépôt pour en fixer les paramètres ou lors du balayage (application d'un champ commandé par l'ordinateur). Cette carte permettra ultérieurement de commander la température de l'échantillon observé grâce à l'installation d'un dispositif à effet Peltier.

## Pilotage informatique

Il était nécessaire de modifier les programmes d'acquisition initialement écrits en langage C et compilés, ce qui nous empêchait de les corriger.

Le programme d'acquisition a été conçu à l'aide du logiciel Labview, ce qui le rend entièrement configurable : plusieurs améliorations ont ainsi été apportées selon l'évolution des besoins.

Le noyau du programme est la procédure de balayage du tube piézo-électrique qui délivre des rampes de sortie, comprises entre  $-10 V$  et  $+10 V$ , commandant le déplacement du tube selon les axes  $x$  et  $y$  et enregistre simultanément la valeur des signaux électriques et topographiques. Plusieurs modes de visualisation des signaux électriques et topographiques sont disponibles simultanément (affichage ligne à ligne, diagramme de densité), ce qui accélère grandement la procédure de réglage du microscope.

Il est possible à tout moment d'interrompre le balayage pour procéder à un dépôt de charges en tout point de la surface.

## Correction des non-linéarités du tube piézo-électrique

Dans le but d'observer l'étalement et/ou le déplacement de paquets de charges sur des surfaces isolantes, il était nécessaire d'étalonner précisément les déplacements du tube piézo-électrique dans les deux directions  $x$  et  $y$ . L'ampleur du phénomène d'hystérésis dépend de l'amplitude du balayage. Celle-ci est commandée de manière analogique par un potentiomètre externe à l'ordinateur. Nous avons dès lors opté pour l'approche la plus souple possible, sachant que l'on doit pouvoir changer l'amplitude du balayage rapidement.

La visualisation simultanée des signaux enregistrés lors d'un balayage aller-retour permet de constater l'ampleur du phénomène d'hystérésis. On compense empiriquement ce dernier en dissymétrisant légèrement les rampes de balayage : on remplace le signal triangulaire par une succession d'arcs de courbes représentant des fonctions

en  $x^n$  (en pratique  $1 < n < 2$ ) - le meilleur réglage de  $n$  correspondant à un bon recouvrement des signaux "aller" et "retour" du tube piézo-électrique. Cette méthode empirique donne de très bons résultats pour les amplitudes de balayage qui nous intéressent, i.e.  $\Delta x, \Delta y \leq 10\mu m$ .

Nous avons en outre constaté à plusieurs reprises que les axes de balayage  $x$  et  $y$  n'étaient pas orthogonaux. Ce défaut a été corrigé en observant des réseaux de pistes d'or interdigitées fabriqués par Thierry Mélin de l'I.E.M.N. de Lille. On constate sur la figure 1.1.6 (a) ci-dessous que l'angle entre les pistes n'est pas égal à  $90^\circ$  comme il conviendrait. Un mélange des rampes de sortie en  $x$  et  $y$  dans le programme d'acquisition permet de remédier à ce problème comme on peut le voir en (b).

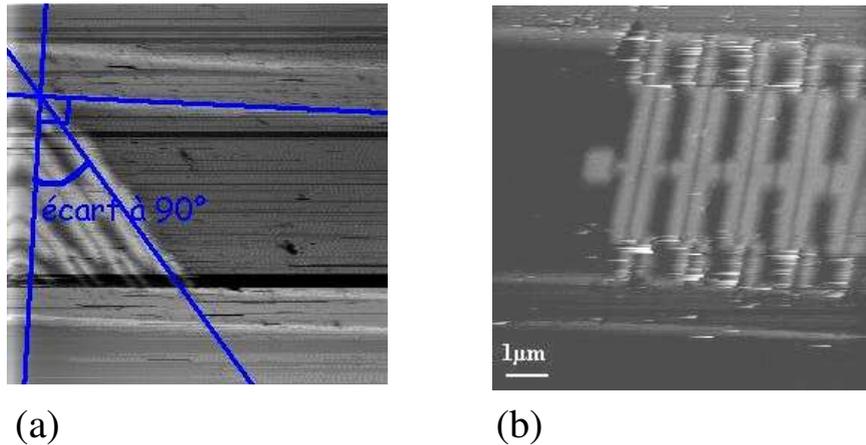


FIG. 6 – Images topographiques d'un réseau de peignes interdigités d'or enfouis dans une couche de  $SiO_2$  obtenues avant (a) et après (b) correction des rampes de balayage en  $x$  et  $y$

### 1.1.7 Dispositifs d'isolation mécanique : enceinte et suspension

Outre le microscope en lui-même, la partie mécanique de l'appareillage permet de réaliser deux opérations :

1. Une bonne isolation mécanique du microscope. Celle-ci est assurée en partie par levage de la table sur laquelle repose le microscope. La suspension est assurée par des sandows qui font office de filtre passe-bas mécanique, de fréquence de coupure proche de 1Hz. Le mode de détection de l'amplitude de vibration du levier par interférométrie hétérodyne permet d'éliminer le reste des fluctuations d'origine mécanique.
2. La surface doit être protégée des polluants d'origine atmosphérique, principalement de l'eau<sup>7</sup>. Pour ce faire le microscope est isolé dans une enceinte dans

<sup>7</sup>Des expériences effectuées par Sylvain Hudlet et Michel Saint-Jean ont permis d'évaluer l'importance du processus de diffusion de charges dû à une hydratation de la surface étudiée. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 3.

laquelle on réalise un vide primaire (la pression est alors d'environ  $1/1000^e$  d'atmosphère) avant de la remplir d'azote sec à la pression  $p = 1 \text{ atm}$ .

## 1.2 Mesures électriques par MFE

### 1.2.1 Application d'une tension alternative pour séparer les signaux topographiques et électriques.

Le MFE que nous utilisons fonctionne sur le principe introduit par Stern et al ([17]) : Ceux-ci ont polarisé dans un premier temps une pointe conductrice de MFA pour modifier la force exercée sur elle par des objets chargés et ont montré que la différence entre deux images obtenues avec deux polarisations différentes de la pointe était imputable à la présence d'objets chargés sur la surface.

Les même auteurs ([18]) ont ensuite amélioré leur dispositif en modulant en permanence la tension appliquée de manière à pouvoir effectuer une mesure différentielle. En pratique la tension appliquée entre la pointe et la contre-électrode porte-échantillon comporte une composante continue et une composante harmonique :

$$V = V_0 + V_\Omega \sin(\Omega t), \quad (1.2)$$

où  $V_0$  et  $V_\Omega$  sont de l'ordre de  $1V$  et  $\Omega \approx 10kHz \ll \omega_d$ . De plus, il faut tenir compte de la différence de potentiel naturelle qui existe entre les matériaux de la pointe et de la contre-électrode. Pour ce faire on ajoute à  $V$  un terme de potentiel de contact ( $V_c$ , dû à la différence entre les niveaux de Fermi des deux matériaux).

En l'absence de charges incorporées dans l'échantillon étudié, l'énergie électromagnétique du condensateur formé par le cantilever et la contre-électrode sur laquelle est fixée l'échantillon peut toujours s'écrire :

$$W = \frac{C(z)}{2} V^2 \quad (1.3)$$

où  $V$  est la tension entre le cantilever et la contre-électrode, et  $C(z)$  la capacité du condensateur ainsi formé. Cette capacité dépend des caractéristiques géométriques du système et en particulier de  $z$ , la distance pointe/surface. La force  $F_z$  s'appliquant alors sur la pointe est<sup>8</sup> :

$$F_z = \frac{\partial_z C(z)}{2} V^2. \quad (1.4)$$

$F_z$  possède trois composantes aux fréquences  $0$ ,  $\Omega$  et  $2\Omega$  :

$$\begin{aligned} F_0 &= \frac{\partial_z C(z)}{2} [(V_0 + V_\sigma)^2 + \frac{V_\Omega^2}{2}], \\ F_\Omega &= \partial_z C(z) V_\Omega (V_0 + V_\sigma), \\ F_{2\Omega} &= \frac{\partial_z C(z) V_\Omega^2}{4}. \end{aligned} \quad (1.5)$$

---

<sup>8</sup>Il faut tenir compte de l'apport d'énergie par le générateur lorsqu'on dérive l'énergie du condensateur à potentiel constant (cf. le cour de Feynman ([1]))

On verra au chapitre 2 que dans certaines conditions, la présence de charges en surface de l'échantillon observé se traduit par une modification du potentiel de contact effectif <sup>9</sup> :

$$V_{c(eff)} = V_c + \frac{\sigma_s d}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}, \quad (1.6)$$

où  $\sigma_s$ ,  $d$  et  $\varepsilon_r$  sont respectivement la densité surfacique de charge sous la pointe, l'épaisseur et la permittivité relative de la couche isolante sur laquelle les charges reposent. Dans ce cas les variations de  $V_c$  reflètent les variations de la densité surfacique de charges sous la pointe.

Les composantes  $F_0$  et  $F_\Omega$  contiennent des informations sur la distance pointe/surface via  $\partial_z C(z)$  ainsi que sur  $V_{c(eff)}$  tandis que la composante  $F_{2\Omega}$  ne contient d'information que sur la distance pointe/surface. Il est possible d'asservir cette dernière composante de manière à la maintenir constante : cela revient à maintenir la distance pointe/surface constante ; on peut ainsi mesurer le relief de la surface<sup>10</sup>.

Il est cependant plus judicieux, pour des raisons de rapidité d'acquisition comme on le verra au paragraphe suivant, de mesurer le relief de la surface en maintenant  $\partial_z F_0$  constante. En choisissant  $V_\Omega > (V_0 + V_c)$ , on peut ainsi minimiser le poids des variations de  $V_{c(eff)}$  dans  $\partial_z F_0$ . Dès lors les variations de  $\partial_z F_0$  reflètent le relief de la surface. Les variations de  $F_\Omega$  correspondent alors aux variations de  $V_{c(eff)}$ .

### 1.2.2 De la mesure de l'amplitude de vibration aux composantes de la force

Comme on l'a déjà mentionné au §1, on ne mesure pas directement la flexion statique du cantilever sous l'action de la force  $F_z$  : celle-ci est trop faible pour être mesurable. Nous utilisons une méthode résonnante : le cantilever est excité à une fréquence  $\omega_d$  proche de sa fréquence de résonance  $\omega_l$  par un bimorphe piézo-électrique. Loin de la surface, le cantilever n'est soumis qu'à la force d'excitation du bimorphe. L'amplitude de vibration du bimorphe est très faible mais le facteur de qualité du cantilever est à peu près égal à 500. Si on note  $Z$  le déplacement du bout de la pointe du cantilever parallèlement à l'axe  $\hat{z}$ ,  $Z$  vérifie l'équation différentielle suivante :

$$m\ddot{Z} + \gamma\dot{Z} + k_0(Z - \bar{z}) = f_b \cos \omega_d t, \quad (1.7)$$

où  $m$  est la masse effective de l'oscillateur harmonique,  $\gamma$  le coefficient de frottement,  $k_0$  la raideur du levier,  $f_b$  la force d'excitation équivalente et  $\bar{z}$  la position moyenne de la pointe en l'absence d'excitation.  $\omega_d$  est la fréquence d'oscillation du cantilever,

<sup>9</sup>Cette égalité peut être établie de manière stricte dans le cas d'une sonde de Kelvin macroscopique

<sup>10</sup>On rappelle que la boucle d'asservissement agit sur la tension  $V_z$  exercée sur le tube piézo-électrique. celle-ci contrôle donc la distance pointe surface : une augmentation de  $V_z$  dilate le tube et rapproche la surface de la pointe. En enregistrant les variations de  $V_z$  on obtient ainsi une image "en creux" du relief de la surface étudiée.

proche de sa fréquence de résonance. On peut réécrire cette équation sous la forme :

$$\ddot{Z} + \frac{\bar{\omega}_0}{Q}\dot{Z} + \bar{\omega}_0^2(Z - \bar{z}) = \frac{f_b}{m} \cos \omega_d t, \quad (1.8)$$

où  $\bar{Q}$  est le facteur de qualité du système et  $\omega_0$  la fréquence propre du cantilever. En supposant que l'amplitude de vibration du levier est harmonique :

$$Z = \bar{z} + A \cos(\omega_d t + \phi), \quad (1.9)$$

on obtient :

$$A = \frac{f_b/m}{\sqrt{(\omega_d^2 - \omega_0^2)^2 + \frac{\omega_d^2 \omega_0^2}{Q^2}}} \quad (1.10)$$

$$\tan \phi = \frac{\omega_d \omega_0}{Q(\omega_d^2 - \omega_0^2)}$$

En rapprochant la pointe de la surface, la force  $F_z$  appliquée sur la pointe due à la surface augmente. On voit sur la figure 4 que l'amplitude de vibration de la pointe ne dépasse pas  $1nm$ . Lorsque la pointe est à plus d'une dizaine de nanomètres de la surface, la force  $F_z$  d'origine électrostatique varie donc peu à l'échelle de l'amplitude de vibration de la pointe<sup>11</sup> ([7]). On peut développer  $F_z$  au premier ordre en  $(Z - \bar{z})$ <sup>12</sup> :

$$F_z(Z) = f(\bar{z}) + \frac{dF_z}{dZ}(Z - \bar{z}). \quad (1.11)$$

Ceci ajoute un terme linéaire en  $Z$  à l'équation différentielle 1.8 et a pour effet de déplacer la fréquence de résonance du cantilever ainsi que sa position d'équilibre :

$$\begin{aligned} \omega_0'^2 &= \omega_0^2 - \frac{1}{m} \frac{dF_z}{dZ} \\ \bar{z}' &= \bar{z} + \frac{f(\bar{z})}{k_0} \end{aligned} \quad (1.12)$$

La solution 1.10 reste valable à condition de prendre en compte la modification de  $\omega_0$  et de  $\bar{z}$ .

Nous n'avons pas encore tenu compte du fait que  $F_z$  possède trois composantes aux fréquences 0,  $\Omega$  et  $2\Omega$ . Le même développement que précédemment peut être utilisé. L'étroitesse du pic de résonance exclut les fréquences  $\Omega$  et  $2\Omega$  : la réponse harmonique à ces fréquences est très faible si bien que l'on peut considérer que l'effet principal induit par la modulation à  $\Omega$  et à  $2\Omega$  de la force appliquée sur la pointe est le déplacement de sa position moyenne "d'équilibre" à ces mêmes fréquences. En enregistrant les composantes de l'amplitude de vibration du cantilever à ces fréquences on obtiendra donc :

$$\begin{aligned} A_\Omega &= \frac{f_\Omega(\bar{z}')}{k_0}, \\ A_{2\Omega} &= \frac{f_{2\Omega}(\bar{z}')}{k_0}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

<sup>11</sup>A plus faible distance, l'approximation proposée ne tient plus pour diverses raisons :

- La force électrostatique varie brusquement près de la surface, il faudrait tenir compte des termes d'ordre supérieur.
- Les forces de capillarité et de Van der Waals ne sont plus négligeables en-deçà d'une dizaine de nanomètres.

Une instabilité mécanique apparaît alors qui plaque la pointe contre la surface.

<sup>12</sup> $\bar{z}$  désigne ici la nouvelle position d'équilibre de la pointe

La réponse à la fréquence  $\omega_d$  inclut la contribution de  $F_0$  par le truchement du déplacement de la fréquence de résonance  $\omega_0'^2 = \omega_0^2 - \frac{1}{m} \frac{dF_0(z')}{dZ}$ .

### 1.2.3 Asservissement et enregistrement

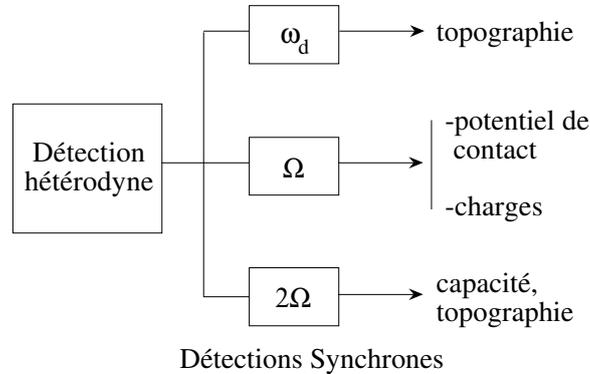


FIG. 7 – Informations obtenues par l’usage de détections synchrones calées aux fréquences  $\omega_d$ ,  $\Omega$  et  $2\Omega$ .

La figure 7 récapitule les mesures rendues possibles par l’usage de détections synchrones réglées sur les fréquences  $\omega_d$ ,  $\Omega$  et  $2\Omega$ . En pratique on fixera  $A_{\omega_d}$  grâce à l’électronique d’asservissement de manière à maintenir la distance pointe/surface constante. L’emploi d’une détection synchrone calée à la fréquence  $\Omega$  permet de déterminer  $F_\Omega$  et donc, d’après l’éq. 1.5, la quantité de charges sous la pointe puisque la distance  $z$  est maintenue constante.

L’usage d’une détection synchrone à  $2\Omega$  peut se révéler utile pour mesurer la topographie de l’échantillon examiné. Cependant le fait de devoir maintenir  $F_{2\Omega}$  constante doit ralentir l’acquisition car le régime permanent est plus long à s’établir dans ce cas que dans le cas où l’on asservit sur le signal à la fréquence  $\omega_d$ . Nous reviendrons sur cette remarque dans le paragraphe sur la résolution temporelle.

## 1.3 Dépôt de charges par MFE

On montrera au chapitre 3 que l’intérêt majeur du microscope à force électrostatique dans notre étude est le fait qu’il permet de déposer des charges et de les observer tout de suite après le dépôt. Nous détaillons ici la procédure de dépôt de charges employée. Le transport des charges déposées au moment du dépôt sera examiné au chapitre 4.

Dans le cas du microscope à force électrostatique, le dépôt de charges se fait par électrification de contact : la pointe du MFE est amenée au contact de la surface isolante que l’on étudie. Lorsque le contact est réalisé, une tension variant du Volt à quelques dizaines de Volts est appliquée pendant quelques dizaines de millisecondes

entre la pointe et la contre-électrode ; puis la pointe est éloignée à une cinquantaine de nanomètres de la surface tout en maintenant la tension de dépôt de manière à éviter les retours de charges dans la pointe.

Cette opération est réalisée par l'interface informatique qui prend le relais de la boucle d'asservissement en fixant une amplitude de consigne quasiment nulle à la pointe. Ceci déplace le point de fonctionnement de la boucle d'asservissement : la pointe est alors rapprochée de la couche isolante jusqu'à ce qu'elle soit maintenue contre la surface. L'amplitude de vibration du levier est alors quasiment nulle. La procédure de dépôt étant intégrée au programme d'acquisition, celle-ci peut commencer quelques secondes après. Remarquons que l'on a montré ([8]) que cette méthode de dépôt n'affectait pas l'état de la pointe.

## 1.4 Résolution temporelle

Lorsqu'il s'agit de caractériser un phénomène statique, comme une distribution de charges statiques ou bien le relief d'une surface isolante, l'acquisition d'une image à deux dimensions est évidemment recommandée.

Cette opération devient plus difficile lorsqu'il s'agit d'étudier la dynamique d'un paquet de charges. Nous avons déjà mentionné le fait que celle-ci possédait des temps caractéristiques allant de quelques dizaines de secondes à plusieurs heures (nous reviendrons sur la description d'une expérience "type" de dépôt de charges puis de leur observation au chapitre 3). Nous présentons ici un récapitulatif des fréquences caractéristiques intervenant dans le fonctionnement du MFE.

Appareil	Fréquence de fonctionnement
Laser	$\omega_L \approx 10^{15} Hz$
Modulateur acousto-optique	$\omega_B \approx 80 MHz$
Cantilever	$\omega_d \approx \omega_l \approx 200 kHz$
Modulation de la tension	$\Omega \approx 10 kHz$

(1.14)

Le temps limitant l'acquisition est ici déterminé par la fréquence  $\Omega$  : Il faut passer un temps de l'ordre de  $\frac{Q}{\Omega}$  au-dessus de chaque point de la surface pour mesurer  $F_\Omega$ . Si l'on veut acquérir la valeur de  $F_\Omega$  pour 256 points placés le long d'une ligne de balayage, la fréquence théorique maximum de balayage est de l'ordre de  $\frac{\Omega}{Q \cdot 256} \approx 0.5 Hz$  (cf. [8]). On voit qu'il est impossible d'étudier la dynamique d'un paquet de charges selon les deux dimensions de la surface, car l'acquisition d'une image à deux dimensions des variations de  $F_\Omega$  prend une centaine de secondes. C'est pour cette même raison que l'asservissement ne se fait pas sur la fréquence  $2\Omega$  : Il faut plusieurs cycles de période  $\frac{1}{2\Omega}$  pour stabiliser la distance pointe/surface, ce qui ralentit l'acquisition du signal électrique. Le mode "Kelvin" où la tension  $V_0$  est ajustée en permanence pour annuler  $F_\Omega$  présente le même problème puisque la vitesse de l'asservissement est limitée par la fréquence  $\Omega$ .

La durée d'une phase d'acquisition est donc de plusieurs minutes et commence environ une seconde après le dépôt de charges : le temps de remontée de la pointe après dépôt puis d'activation de la boucle de rétroaction est de l'ordre de la seconde.

## 1.5 Conclusion

Les propriétés du MFE en font un instrument théoriquement capable de détecter et d'observer la dynamique de quelques milliers de charges à la surface d'une couche isolante. Ces propriétés sont une bonne résolution spatiale et temporelle ainsi qu'une bonne sensibilité. En outre, l'interface informatique et le dispositif d'isolation mécanique (et chimique) du MFE permettent de contrôler un grand nombre de paramètres expérimentaux tels que le champ auquel sont soumises les charges ou le degré d'hygrométrie dans l'enceinte. Les expériences effectuées durant cette thèse l'ont toutes été sous atmosphère d'azote sec de manière à minimiser la pollution des surfaces par l'eau. L'appareillage expérimental permettrait néanmoins d'étudier la diffusion de charges en atmosphère humide. Des expériences montrent que le comportement de charges déposées sur des couches humides est radicalement différent ([9]). La question de la faisabilité d'études de diffusion de charges dans des liquides orientés comme les cristaux liquides peut être soulevée.

# Chapitre 2

## Etude théorique et expérimentale de l'interaction entre une pointe d'EFM et une distribution de charges

### 2.1 Introduction

Nous avons montré au chapitre précédent que l'ordre de grandeur de la force exercée par une distribution de quelques centaines de charges élémentaires sur une pointe de MFE est suffisamment élevé pour que cette force soit *a priori* mesurable : l'ordre de grandeur de la force appliquée par les charges sur la pointe chargée est bien supérieur à la résolution théorique de l'appareil.

De nombreuses expériences sont venues étayer cette affirmation ([19, 7, 18]), parmi lesquelles la plus parlante est sans doute l'expérience d'inversion de contraste : le changement de signe du potentiel de lecture appliqué à la pointe provoque l'inversion de la charge équivalente portée par cette pointe ; l'interaction entre la pointe et les charges de surface change alors de signe, ce qui se traduit par une inversion de contraste spectaculaire sur l'image électrique comme le montrent les images "électriques" représentées sur la figure 1 : ces deux images "électriques" ont été obtenues en observant une distribution de charges positives (haut) et négatives (bas) déposées au préalable sur une surface de  $SiO_2$  avec deux tensions de lecture opposées<sup>1</sup>. On remarque que l'inversion du signe du potentiel de lecture se traduit par une inversion du contraste des images électriques à l'emplacement des charges ( $F \propto QV$ ), tandis que les structures gardant la même signature sur les deux images sont dues à la topographie de la surface via la capacité pointe-surface ( $F \propto CV^2$ ). On pourra par ailleurs profiter de cet exemple pour remarquer que l'interprétation des images obtenues par MFE n'est pas aisée puisqu'on s'appuie ici sur les différences

---

<sup>1</sup>Le réglage de la détection synchrone est fixé de telle manière que ces images représentent les variations de la valeur absolue de la force  $F_\Omega$  exercée sur le levier. Ce qui explique que le changement de la tension de lecture résulte en une inversion du contraste sur les images.

entre deux images électriques pour distinguer les charges de détails liées à la rugosité de la couche isolante observée.

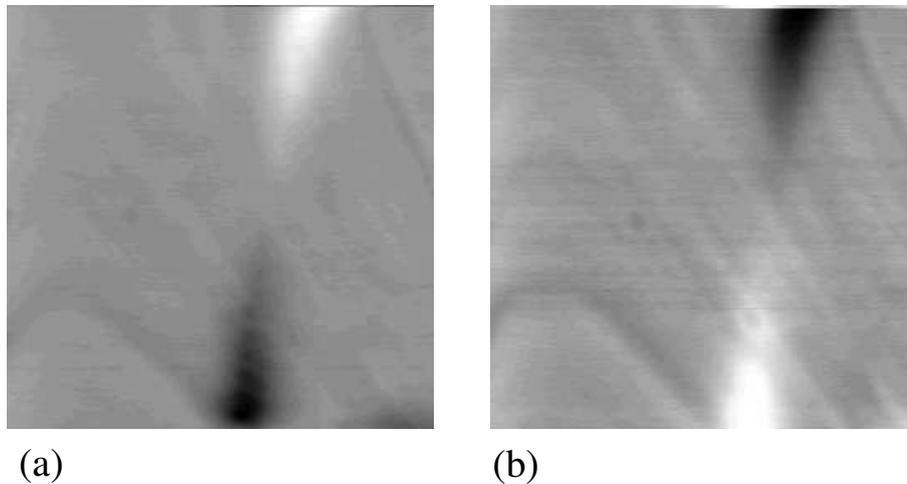


FIG. 1 – Force électrique (via la mesure de  $A_\Omega$ ) après plusieurs dépôts de charges réalisés avec des tensions différentes. La tension de lecture est égale à +5V (a) et -5V (b)

C'est pourquoi, dans un premier temps, avant toute étude concernant la dynamique de charges, nous allons préciser dans ce chapitre, à l'aide de modèles, la réponse du MFE à une distribution statique de charges. Cette opération n'est pas inutile pour deux raisons : d'abord parce que la force exercée par une distribution de charges quelconque sur une pointe microscopique maintenu à un potentiel constant est impossible à calculer analytiquement de manière exacte ; ensuite parce que le MFE ne permet pas de mesurer directement cette force indépendamment des caractéristiques géométriques du dispositif. Or ces caractéristiques géométriques, contrairement à celles de l'équivalent macroscopique du MFE, i.e. la sonde Kelvin, ne sont généralement pas connues avec suffisamment de précision. Ces deux aspects du problème seront traités successivement.

*Il faudra donc toujours garder à l'esprit le fait que l'image d'une distribution de charges par MFE peut ne pas refléter non seulement quantitativement mais aussi qualitativement les caractéristiques réelles de cette distribution si des paramètres expérimentaux comme la tension appliquée entre la pointe et la contre-électrode ou le point de fonctionnement de la boucle d'asservissement du microscope ne sont pas bien choisis.*

Aussi est-il nécessaire de déterminer les conditions expérimentales adaptées à une étude qualitative d'un paquet de charges "statique", puis d'étendre cette étude à l'observation de la dynamique des charges déposées sur des couches minces isolantes.

## 2.2 Conditions aux limites fixées par l'expérimentateur

### Un grand nombre d'instruments différents...

Depuis son apparition en 1987 ([17]), l'usage du microscope à force électrostatique s'est largement répandu. Il existe maintenant un grand nombre d'instruments dont les noms diffèrent suivant la grandeur mesurée (amplitude et/ou phase), le paramètre que l'on souhaite en déduire (mesure de force, de potentiel ou de capacité) ou le procédé employé pour exciter la pointe-sonde (excitation par un bimorphe, un quartz ou par application d'une tension alternative entre le cantilever et une électrode). On trouve ainsi dans la littérature des "scanning surface potential microscope" ([20]), dont le fonctionnement est identique au "scanning maxwell stress microscope" ([21]) ainsi qu'au "Kelvin probe force microscope" (voir par exemple [22]).

### ...pour un même principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de base n'en demeure pas moins commun à tous ces appareils : de manière à mesurer les caractéristiques électrostatiques d'une surface, la pointe-sonde métallisée est maintenue à un potentiel nul (la masse), tandis que la contre-électrode métallique sur laquelle est fixé l'échantillon est portée au potentiel  $V$ .

On distingue alors trois modes de fonctionnement :

1. La différence de potentiel  $V$  est maintenue constante ( $V = V_0$ ) lorsque la pointe balaye la surface. Ce mode est employé lorsqu'on connaît par ailleurs la topographie de la surface étudiée<sup>2</sup>.
2. La différence de potentiel est modulée à la fréquence  $\Omega$  :  $V(t) = V_0 + V_\Omega \sin(\Omega t)$ . Ce mode permet une mesure simultanée de la topographie de la surface étudiée et de la force appliquée par les charges présentes dans celle-ci. *Ce mode de fonctionnement est adapté à une étude de la dynamique de ces charges.*
3. En mode "Sonde de Kelvin" microscopique, la différence de potentiel  $V(t)$  est asservie de manière à maintenir l'intensité de la force exercée sur la pointe à une valeur fixée (généralement nulle, cf. [23]).

Quel que soit le type de MFE employé la différence de potentiel  $V$  est toujours imposée par un générateur de tension entre la pointe-sonde du MFE, la surface étudiée et son substrat métallique. L'ensemble peut être considéré comme un condensateur puisque toutes les lignes de champ partant de la pointe arrivent à la contre-électrode.

---

<sup>2</sup>Une procédure couramment employée consiste à faire un premier balayage en "tapping mode" en maintenant la tension à 0V pour mesurer la topographie de l'échantillon (nous verrons par la suite que cette étape peut se révéler hasardeuse). Un deuxième balayage est ensuite effectué en appliquant une différence de potentiel  $V$  et en maintenant la pointe à une distance de quelques dizaines de nanomètres de la surface de l'échantillon. La pointe reproduit donc, mais à distance, la topographie de la surface mesurée lors du premier balayage. Le défaut de cette procédure est d'accentuer, lors du deuxième balayage, les "fantômes" des charges mesurés durant le premier balayage.

En l'absence de charges sur la surface étudiée, l'énergie de ce condensateur s'écrit à tout instant

$$W = \frac{1}{2}C(z)V^2. \quad (2.1)$$

On note  $z$  la distance séparant la pointe de la surface étudiée (on suppose ici que le condensateur ainsi formé possède la symétrie de révolution autour de l'axe  $z$ ). La force exercée par le substrat métallique et la surface étudiée sur la pointe est alors :

$$F_z = \frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} V^2. \quad (2.2)$$

Cette force est toujours attractive quelles que soient les valeurs de  $V_0$  et de  $V_\Omega$  (si la tension est modulée). L'équation 2.2 montre que l'on peut séparer les termes purement géométriques, contenus dans la capacité  $C(z)$ , du potentiel appliqué. Cette séparation n'est pas toujours possible lorsque des charges sont intercalées entre les deux électrodes. Nous reviendrons sur ce point.

## 2.3 Calcul de la force exercée sur une pointe de MFE

La force s'appliquant à tout instant sur un petit élément de surface  $ds$  de la pointe métallisée se déduit de la pression électrostatique  $p_E$  :

$$p_E = \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0} = \frac{E^2\varepsilon_0}{2}. \quad (2.3)$$

Il faut donc connaître la valeur du champ électrostatique  $E$  en tout point de la surface pour calculer la force totale s'exerçant sur la pointe. En principe, il s'agit donc de résoudre l'équation de Poisson

$$\Delta V + \frac{\rho}{\varepsilon_0} = 0 \quad (2.4)$$

à l'aide des conditions aux limites sur les électrodes (la pointe est au potentiel nul tandis que la contre-électrode est au potentiel  $V$ ) dans un premier temps, puis d'en déduire  $\vec{E}(P) = \frac{\partial V}{\partial \vec{n}}$  (où  $\vec{n}$  définit la normale à la surface de la pointe en  $P$ ).

Des calculs analytiques exacts ont été menés dans le cas d'une pointe de forme hyperbolique (cf. [24] tome II p. 181) et dans celui d'une pointe conique peu éloignée de la contre-électrode ([8, 25, 26, 27])<sup>3</sup>. Cependant ces calculs sont inutilisables car dans ce cas, la forme de la pointe et la surface sont liés par l'excentricité de la famille de coniques à laquelle ils appartiennent : si on décrit la forme de la pointe par une hyperboloïde donnée, on fixe de fait la distance pointe surface ! De plus l'effet de l'adjonction d'une couche diélectrique et de charges entre les deux électrodes ne peut être pris en compte dans ces deux cas. Il faut alors avoir recours à une méthode numérique ou à une simplification des caractéristiques géométriques de la pointe pour calculer  $\vec{E}$ .

<sup>3</sup>Dans le cas général d'une forme de pointe quelconque, la résolution analytique de l'équation de Poisson est impossible.

### 2.3.1 Méthodes numériques en l'absence de charges : interaction pointe-métal

En l'absence de charges entre les deux électrodes, on mentionnera deux méthodes de résolution numérique de l'équation de Laplace : S. Belaidi *et al* ont mené un tel calcul par la méthode des éléments finis ([28]) et par celle des charges équivalentes ([29]). On ne décrira ici que la méthode des charges équivalentes.

La méthode des charges équivalentes consiste à remplacer la pointe par une distribution discrète de charges ponctuelles dont on ajuste la valeur de manière à ce qu'elles induisent un potentiel électrostatique identique à celui qui est induit par la pointe en des points donnés de l'espace. Il s'agit donc de résoudre le système linéaire :  $V_i = (C^{-1})_{ij}Q_j$ , en choisissant les points "tests" où l'on impose le potentiel (par exemple des points de la surface de la pointe) ainsi que la position des charges équivalentes. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle ne converge que pour un choix particulier de la position des charges équivalentes. Dans le cas de la pointe de MFE, un bon choix du site des charges équivalentes est représenté sur la figure 3.3.2 aux cotés du potentiel induit par ces charges. On constate qu'il suffit de 9 charges équivalentes pour reproduire correctement<sup>4</sup> le potentiel créé par la pointe. Nous nous servirons de cette répartition des charges équivalentes pour justifier les approximations introduites dans la modélisation de l'interaction pointe/charges localisées.

Ces deux méthodes peuvent aussi être employées dans le cas où une couche diélectrique est intercalée entre la pointe et la contre-électrode.

Ainsi Gomez-Moñivas *et al.* ([30]) ont utilisé la méthode des charges équivalentes pour étudier l'influence de la forme de la pointe sur la force d'adhésion pointe/surface. La figure 3 montre les équipotentielles calculées numériquement à l'aide de la méthode des charges équivalentes par ces auteurs. On remarque l'allure des équipotentielles au voisinage de l'apex de la pointe : la chute de potentiel est très importante entre la pointe et la surface, tandis qu'elle est beaucoup plus faible à l'intérieur de la couche diélectrique.

En exploitant la linéarité de l'équation de Poisson on pourrait étendre l'usage de cette méthode au cas de charges injectées dans le diélectrique. Ceci est cependant irréalisable sans approximation supplémentaire dans le cas le plus général où le système pointe-charges-contre-électrode ne possède pas la symétrie de révolution autour de l'axe  $z$ . En effet il faudrait pour cela que l'on puisse calculer la distribution des (nombreuses) charges images dans la pointe et dans la contre-électrode d'une charge placée hors de l'axe de révolution de la pointe, celle-ci étant maintenue, ainsi que la contre-électrode, au potentiel nul (cf [24], tome II).

<sup>4</sup> *correctement* : Le potentiel au voisinage de l'apex de la pointe semble reproduire la forme de la pointe et la force exercée sur la pointe déduite de ce calcul est très proche de celle que l'on calculerait par la méthode des éléments finis dans une certaine gamme de distances pointe-surface. On précisera l'étendue de ce domaine dans le courant de ce chapitre ainsi qu'au chapitre 4.

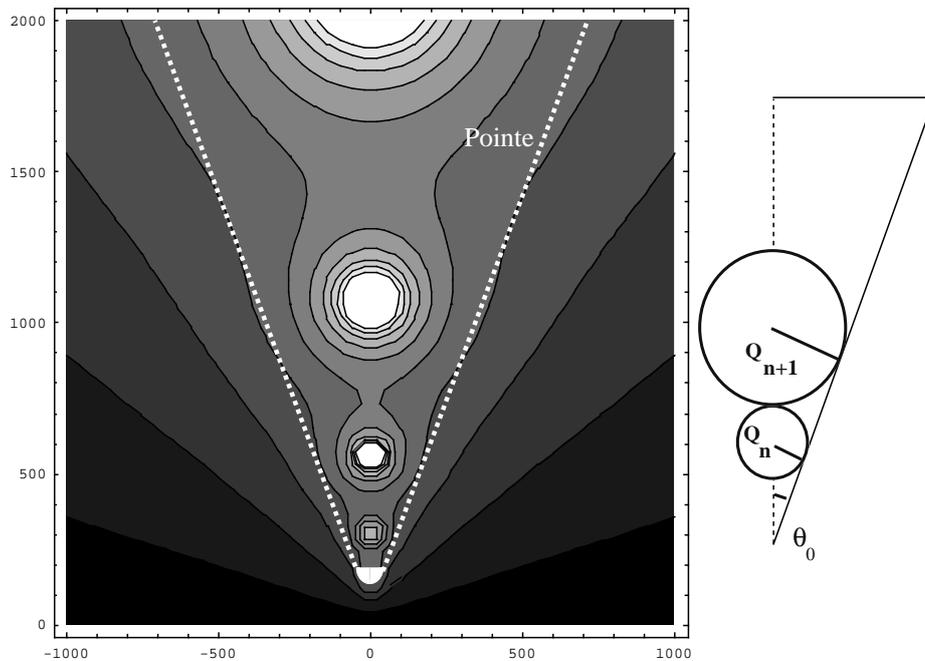


FIG. 2 – Répartition des charges équivalentes dans la pointe et équipotentielles calculées à partir de ces charges.  $\theta_0 = 20^\circ$ ,  $R_{apex} = 20 \text{ nm}$

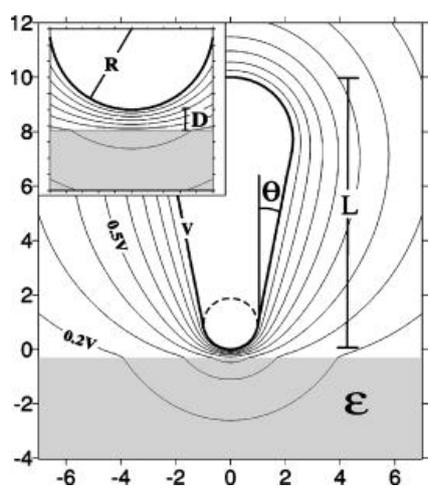


FIG. 3 – Equipotentielles obtenues par la méthode des charges équivalentes (d'après [30]). La différence de potentiel entre la pointe et la contre-électrode est de 1V. On notera, en insert, la grande chute de potentiel au niveau de l'apex de la pointe.

De ce point de vue, la méthode des éléments finis est plus flexible : Gross *et al.* ont appliqué cette méthode à l'étude de l'apparition de défauts dans une hétérostructure d'isolants à faible permittivité modélisant une jonction ([31]).

Ces deux procédures fournissent un abaque pour déterminer la force exercée sur la pointe mais ne sont pas d'un emploi souple et des modèles analytiques semblent préférables : Ces modèles analytiques reposent sur l'utilisation de formes de pointe approchées ou sur des hypothèses simplificatrices. Les modèles numériques servent donc ici à jauger les modèles analytiques et à déterminer leurs domaines de validité.

## 2.3.2 Méthodes analytiques approchées en l'absence de charges

### Résolution exacte de l'équation de Poisson pour une forme de pointe approchée.

Dans le cas du simple système pointe/contre-électrode (sans charge), il existe de nombreux modèles faisant appel à une géométrie simplifiée : depuis la sphère de rayon  $R$ , proche du rayon de l'apex de la pointe, jusqu'au cône ([8, 29]).

La figure 4, extraite de l'article de S. Belaidi *et al.* ([29]), montre le comportement de la force appliquée sur la pointe calculée à partir de différents modèles analytiques en fonction de la distance pointe-surface. La force calculée numériquement a été calculée par la méthode des charges équivalentes. On suppose ici que la pointe est un cône tronqué de hauteur  $H \approx 10\mu m$ , d'angle d'ouverture  $\alpha = 20^\circ$ . La partie inférieure du cône est arrondie : le rayon de courbure de l'apex est  $R \approx 10nm$ .

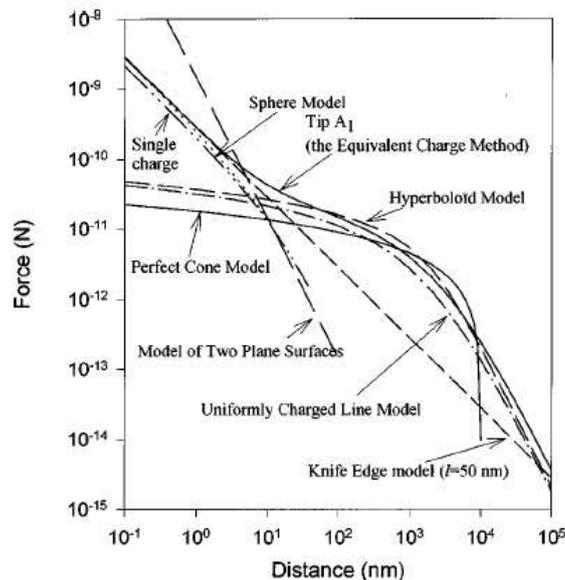


FIG. 4 – Force calculée analytiquement pour différents modèles et numériquement à l'aide des charges équivalentes (d'après [29]).

On voit sur la figure 4 que la pointe peut être modélisée convenablement par une sphère de rayon  $R_s \approx R$  lorsque la distance pointe-surface  $z$  est telle que :  $z \ll R$ . L'interaction pointe-surface est alors dominée par la partie sphérique de la pointe, plus proche de la contre-électrode. En revanche lorsque  $z \gg R$ , la partie conique de la pointe doit être prise en compte. Celle-ci est alors modélisée par un fil uniformément chargé.

### Modèle utilisant des "lignes de champ effectives"

Une autre manière de calculer le champ  $\vec{E}$  en tout point de la pointe consiste à faire une hypothèse sur la forme des lignes de champ joignant la pointe à la contre-

électrode.

On peut ainsi supposer que le tube de champ joignant un élément de surface  $ds$  de la pointe à un élément de surface  $ds$  de la contre-électrode est identique à celui que l'on calculerait si ces deux éléments de surface appartenaient aux deux électrodes d'un condensateur diédrique infini. Ce faisant on néglige les "effets de bord" ainsi que le caractère tridimensionnel du problème<sup>5</sup>. *Les lignes de champ suivent donc ici des arcs de cercle.* Cette approximation, qui a été introduite par Sylvain Hudlet *et al.* ([33]), est en très bon accord avec les calculs numériques comme le montre la figure 2.3.2, et ce, pour une large gamme de distances pointe-surface.

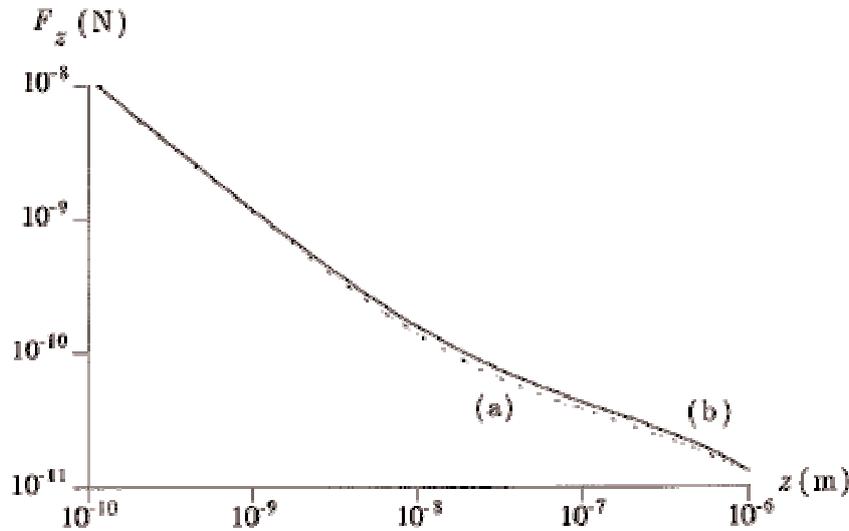


FIG. 5 – Comportement de la force calculée numériquement (a) et analytiquement (b) en utilisant le modèle des lignes de champ effectives (d'après la thèse de Sylvain Hudlet [8]).

La comparaison avec les données expérimentales s'est elle aussi révélée excellente pour un grand domaine de distances pointe/contre-électrode comme ont pu récemment le vérifier Colchero *et al.* ([34]) et Law *et al.* ([35]), à condition de tenir compte de la contribution constante du cantilever à la force (voir aussi Watanabe ([26])). Si on considère la pointe comme un cône tronqué de hauteur  $H$ , d'angle de demi-ouverture  $\theta_0$ , au bout duquel est placée une demi-sphère de rayon  $R$ , l'expression de la force calculée par la méthode des lignes de champ effectives est la suivante :

$$F_{\text{pointe}}(z) = \pi \varepsilon_0 V^2 \left[ \frac{R^2}{z[z+R]} + k^2 \left( \ln \frac{z+R}{H} - 1 + \frac{R/\sin \theta_0}{z+R} \right) \right]. \quad (2.5)$$

<sup>5</sup>Dès lors, comme le remarque Smythe ([32]), ces lignes de champ ne vérifient plus l'équation de Poisson à 3 dimensions.

### 2.3.3 Modèles s'appuyant sur la géométrie du condensateur plan

#### Cas d'un seul condensateur

L'adjonction d'une couche diélectrique contenant des charges dans le cadre des modèles décrits auparavant pose des difficultés de calcul importantes (cette couche impose une condition supplémentaire sur les lignes de champ, qui doivent vérifier une condition de raccordement à l'interface air-diélectrique); c'est pourquoi nous présentons dans un premier temps le modèle du condensateur plan qui peut être résolu exactement, nous justifierons les conditions de son utilisation ultérieurement. Considérons le dispositif représenté sur la figure 6. La pression électrostatique exercée

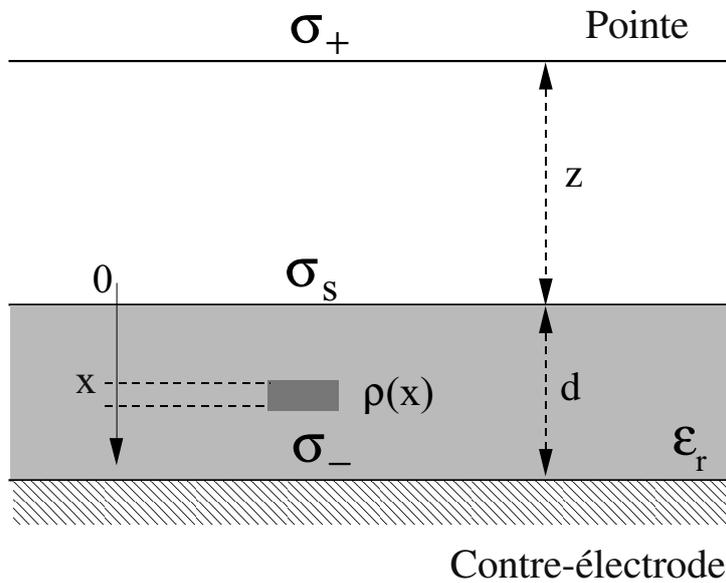


FIG. 6 – Modèle du condensateur plan : l'électrode supérieure représente la pointe. La couche isolante a pour constante diélectrique  $\epsilon_r$ .

sur l'armature supérieure du condensateur (modélisant la pointe) est  $p_E = \frac{\sigma_+^2}{2\epsilon_0}$ . La contre-électrode porte la charge surfacique  $\sigma_-$ . Les charges injectées dans la couche isolante se répartissent en surface ( $\sigma_s$ ) et dans le volume de la couche isolante ( $\rho(x)$ ).

En admettant que les deux plaques du condensateur sont infinies, il n'y a pas d'effet de bord. Le théorème de Gauss nous donne alors :

$$\sigma_+ + \sigma_- + \sigma_s + \int_0^d \rho(x) dx = 0 \quad (2.6)$$

La pression électrostatique est donnée par (2.3). Le calcul de la circulation du champ permet d'écrire :

$$p_E = \frac{\sigma_+^2}{2\epsilon_0} = \frac{\epsilon_0}{2(z + \frac{d}{\epsilon_r})^2} \left( V + \frac{1}{\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \sigma_s d + \int_0^d dx \int_0^x \rho(x') dx' \right] \right)^2, \quad (2.7)$$

qu'on peut réécrire :

$$p_E = \frac{\varepsilon_0}{2\left(z + \frac{d}{\varepsilon_r}\right)^2} \left( V + \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \left[ \sigma_s d + \int_0^d (d-x)\rho(x) dx \right] \right)^2 \quad (2.8)$$

après intégration par partie du dernier terme. On reconnaît ici l'expression que l'on peut calculer à partir de l'équation (2.2) avec un potentiel effectif entre les deux électrodes :  $V_{eff} = V + \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r} (\sigma_s d + \int_0^d (d-x)\rho(x) dx)$ .

L'influence des différents paramètres tels que l'épaisseur de la couche isolante, sa constante diélectrique ou la quantité de charges qu'elle contient apparaît clairement dans ce modèle :

1. La constante diélectrique modifie l'épaisseur effective du condensateur :  $z_{eff} = z + d/\varepsilon_r$ . Plus le diélectrique est polarisable, plus la chute de potentiel est faible dans le diélectrique.
2. L'influence des charges injectées dans la couche diélectrique est entièrement prise en compte dans le terme :

$$V_s = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \left( \sigma_s d + \int_0^d \frac{(d-x)}{d} \rho(x) dx \right) \quad (2.9)$$

où l'ensemble des charges de volume est "projeté" à la surface du diélectrique : les charges les plus proches de la surface ont plus de poids que celles qui sont près de la contre-électrode. La chute de potentiel induite par les charges injectées dans la couche diélectrique est inversement proportionnelle à la constante diélectrique de la couche.

Le modèle de condensateur plan correspond à la configuration de la sonde de Kelvin macroscopique : une électrode vibrante dont la surface est de l'ordre du  $mm^2$  est amenée au voisinage d'une surface chargée. La distance entre l'électrode et la surface peut alors être très petite devant le rayon de courbure effectif de l'électrode, de telle manière que celle-ci peut être considérée comme plane.

A l'échelle microscopique, ce modèle du condensateur plan a été utilisé par Martin *et al.* ([36]) qui introduisent une hauteur effective  $z$  ainsi qu'une aire effective de l'électrode. De plus, comme le remarquent ces auteurs, le modèle de la sphère, valable aux faibles distances, manifeste le même comportement que le condensateur plan aux grandes distances  $z \gg R$ . Law et Rieutord font la même remarque : aux distances intermédiaires ( $R \approx z \ll H$ ) la force subie par la pointe est proportionnelle à  $\frac{1}{z^2}$ .

Ici, le modèle du condensateur plan nous fournit un moyen de prendre en compte les charges présentes sous la pointe ainsi que la constante diélectrique de la couche isolante.

### Extension du modèle du condensateur plan : le modèle de la "douche"

En partant du modèle du condensateur plan, on peut reconstruire la pointe comme une succession de condensateurs plans placés en parallèles, comme le montre la figure 7.

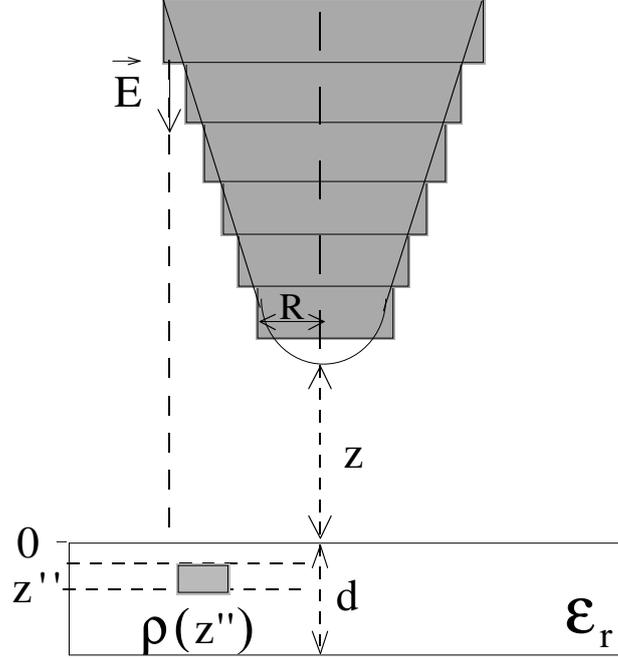


FIG. 7 – Décomposition de la pointe en une association de condensateurs plans disposés en parallèle.

On considère alors les lignes de champ effectives comme verticales, en laissant de côté les effets de bord. La force déduite de ce modèle est, pour une pointe arrondie à l'apex (cf. Fig.7) :

$$\begin{aligned}
 F_{douce} = & \\
 & 2\pi\epsilon_0 \left\{ \overbrace{\tan \theta \frac{R \cos \theta_0 - \tan \theta_0 (z + R(1 - \sin \theta_0))}{z + R(1 - \sin \theta_0)} + \tan^2 \theta_0 \ln \frac{L}{z}}^{\text{partie conique}} \right\} \\
 & + 2\pi\epsilon_0 \left\{ \underbrace{1 + \frac{R^2(1 - \sin \theta_0) - z^2}{z^2 + Rz(1 - \sin \theta_0)} + \ln \frac{z}{R(1 - \sin \theta_0) + z}}_{\text{apex}} \right\} \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

On constate que les modèles déduits d'une approximation sur les lignes de champ (modèles des arcs de cercle et de la douche) montrent le même comportement en fonction de la distance pointe-surface pour des pointes de grande ouverture angulaire tandis que le modèle des lignes de champ effectives en arc de cercle est plus efficace pour les petits angles d'ouverture de la pointe.

## Modèle de la douche en prenant en compte les charges injectées dans une couche diélectrique

L'intérêt du modèle de la douche réside dans le fait que la prise en compte de la présence d'une couche isolante et de charges dans cette couche peut se faire exactement comme pour le condensateur plan, i.e. par le remplacement de la distance pointe-surface  $z$  par la distance effective  $z_{eff.} = z + \frac{d}{\epsilon_r}$  et par la modification de la tension appliquée. En particulier, si la densité superficielle de charges est uniforme sous la projection de la pointe sur la surface, on retrouve l'équation 2.2 :

$$F_{z(douche)} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z_{eff.})}{\partial z_{eff.}} \left( V + \frac{\sigma_{eff.} d}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^2 \quad (2.11)$$

## 2.4 Choix du modèle à employer en fonction de la taille du paquet de charges observé

Nous proposons d'étudier ici l'image formée par MFE de deux types de distributions de charges : les distributions de charges ponctuelles au regard des dimensions de la pointe, et les distributions de charge très étendues.

Ces deux configurations correspondent à des expériences menées sur des systèmes différents. Une distribution de charges déposées par électrisation de contact sur une couche mince isolante a une dimension latérale variant de  $200 \text{ nm}$  à  $500 \text{ nm}$ , tandis que des charges localisées dans des nanostructures peuvent être considérées comme ponctuelles.

### 2.4.1 Force appliquée sur la pointe par un paquet de charges ponctuel

Un paquet de charges peut présenter des dimensions caractéristiques inférieures à celles de la pointe s'il a été injecté dans un nanocristal enfoui dans la couche isolante. On le considère alors comme ponctuel. Dans ce cas, l'interaction de la pointe avec le paquet ne sera très importante qu'au moment où l'apex passera au dessus du paquet. on peut alors utiliser le modèle de la sphère de même rayon que l'apex pour calculer la force exercée sur la pointe, en laissant de côté le fond continu dû à l'interaction entre la partie conique de la pointe et la charge. Cette approximation est tout à fait justifiée si la distance pointe-surface est inférieure ou de l'ordre de grandeur du rayon de l'apex de la pointe, et si l'on considère une couche d'isolant de faible épaisseur. En effet, dans le bilan des forces appliquées sur la pointe, on doit prendre en compte l'image de la charge observée dans la contre-électrode (voir la figure 8). Celle-ci est distante d'environ  $2d$  de la charge. On considère alors que le système charge-charge image est vu comme un dipôle par des charges éloignées de plus de  $2d$ , ce qui permet de négliger la section conique de la pointe.

L'équation de Poisson étant linéaire, on peut alors décomposer le problème de l'interaction entre la pointe et la charge déposées sur une couche diélectrique en

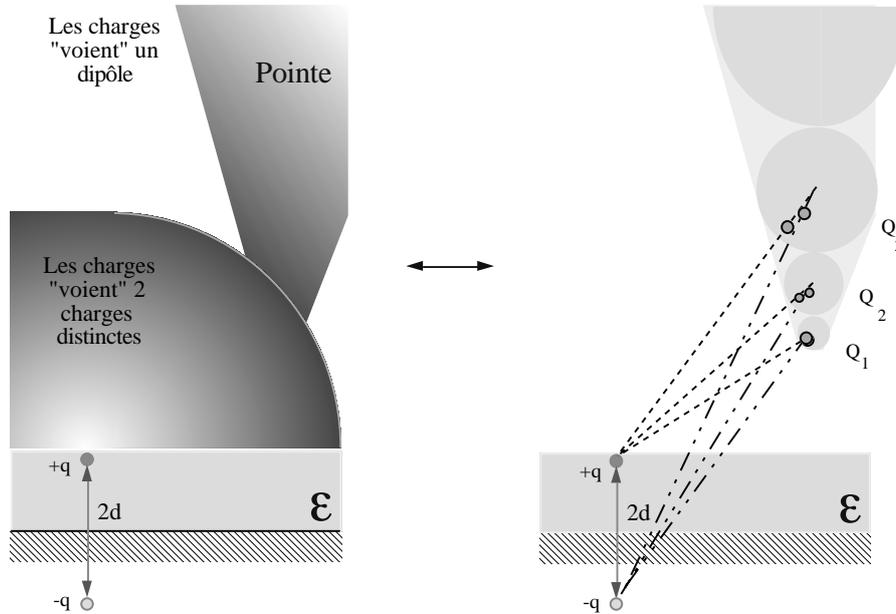


FIG. 8 – Interaction pointe-charge ponctuelle. a) Séparation des zones où l'interaction est tantôt monopolaire, tantôt dipolaire. b) Modélisation de la pointe comme un ensemble de sphères au même potentiel. Les charges  $+q$  et  $-q$  interagissent avec les charges  $Q_1$ ,  $Q_2$ , etc... ainsi qu'avec leurs images dans les sphères équipotentielles.

deux problèmes : une pointe et une contre-électrode maintenues sous une différence de potentiel  $V$  en l'absence de charge et une charge  $q$  en présence de ces deux conducteurs au potentiel nul ([12]). Le premier problème a déjà été discuté auparavant. Le deuxième problème est insoluble analytiquement dans le cas général. On peut néanmoins calculer l'ordre de grandeur de la force exercée par la charge sur la pointe maintenue à la masse en décomposant celle-ci en sphères (modèle représenté sur la figure 8 b). Au premier ordre, l'interaction entre chaque sphère et la charge se réduit à la force exercée par la charge sur sa charge image, en n'oubliant pas de procéder de la même façon pour la charge image ( $-q$ ) dans la contre-électrode<sup>6</sup>.

La figure 9 sur laquelle sont représentées les variations des différentes composantes de la force pointe/charge<sup>7</sup>, permet de valider la coupure à la première sphère que nous avons proposée précédemment : lorsque la pointe est distante d'environ 50 nm, l'intensité relative des forces exercées sur les sphères  $R_1$  et  $R_2$  par le couple charge-charge image est d'environ 1/2, et diminue rapidement avec la distance pointe-surface. Une manière de prendre en compte la force exercée sur les

<sup>6</sup>Rappelons que la position  $y'$  et la valeur  $q'$  de la charge image d'une charge  $q$  située à la distance  $y$  du centre d'une sphère de rayon  $R$  au potentiel nul est ([12]) :

$$\begin{cases} y' = \frac{R^2}{y} \\ q' = -\frac{R}{y}q \end{cases} \quad (2.12)$$

<sup>7</sup>La charge est déposée sur une couche diélectrique de 100 nm d'épaisseur et de permittivité relative égale à 4.

deux premières sphères (on voit que les autres subissent une force négligeable) est de représenter la pointe comme une seule sphère de rayon  $R_1 < R < R_2$  comme l'ont suggéré Laure-Hélène Bize et Michel Saint-Jean ([37]). Nous remarquons de plus que, si les sphères  $R_n$  ne contribuent presque pas au maximum de la force mesurée, elle participent en revanche à l'élargissement de la distribution de charges apparentes comme en témoigne le fait que les courbes représentées sur la figure 9 se croisent à mesure que la pointe est éloignée de la charge observée.

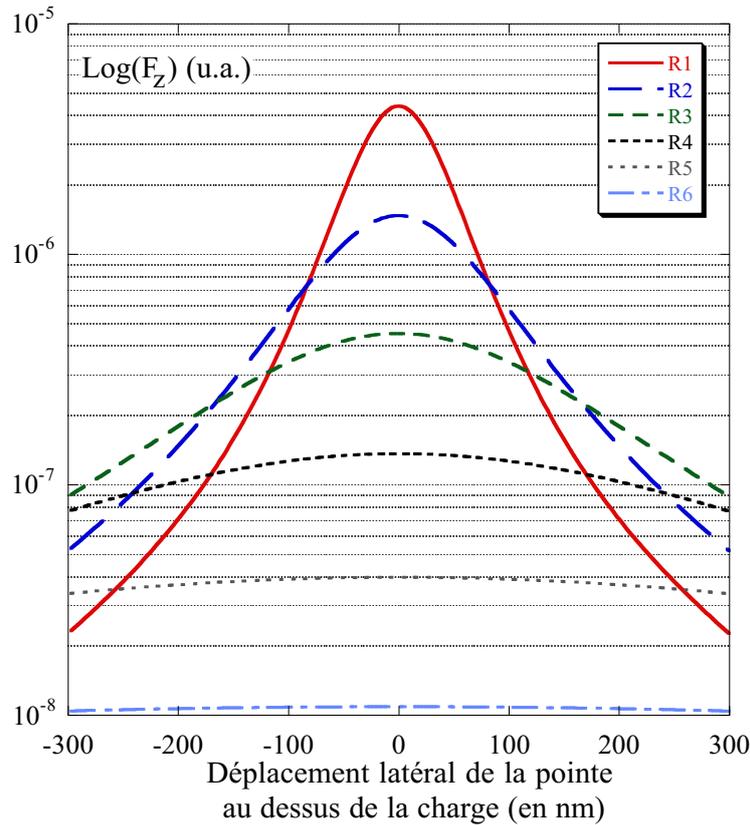


FIG. 9 – Projection sur l'axe  $z$  de la force exercée sur chacune des 6 premières sphères par la charge et son image dans la contre-électrode en fonction du déplacement latéral de la pointe par rapport à celles-ci (en échelle semi-logarithmique). L'épaisseur de la couche diélectrique est de  $100\text{ nm}$ . L'apex de la pointe est à  $50\text{ nm}$  de la surface. La charge est placée en 0.

### 2.4.2 Force appliquée sur la pointe par un paquet de charges étendu

Les dimensions caractéristiques d'un paquet de charges déposées par électrification de contact sur une couche mince isolante sont de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Il est alors impossible de considérer ce paquet comme ponctuel, le rayon de l'apex de la pointe étant d'environ  $20\text{ nm}$ . A l'opposé, il est aussi difficile de considérer que sa taille est très grande devant les dimensions de la pointe : d'après le §2.3.3, si l'on considère que la pointe a une hauteur  $H$  de  $10\text{ }\mu\text{m}$  pour un petit angle

d'ouverture ( $\theta_0 \approx 10^\circ$ ), la projection de la pointe sur la surface a une dimension caractéristique de l'ordre de  $H \tan \theta \approx 2000 \text{ nm}$ . Nous utiliserons néanmoins le modèle de la douche pour décrire qualitativement l'interaction pointe/charge étendue, en prenant en compte la grande extension spatiale de la pointe sous la forme d'un terme de convolution (ou "fonction d'appareil") du signal, dont le seul effet est de "lisser" le signal mesuré.

Nous adopterons par la suite cette description pour les distributions de charge très étendues de manière à caractériser qualitativement l'influence des paramètres de mesure du MFE (comme le point de fonctionnement ou les valeurs des tensions de lecture  $V_0$  et  $V_\Omega$ ) sur les images obtenues par MFE.

## 2.5 Influence des paramètres de mesure sur l'image obtenue

Nous traitons d'abord le cas d'une distribution de charges "ponctuelle" afin de pouvoir adopter une description de l'interaction entre la pointe et la surface en termes de charges images. Ceci nous permettra de bien estimer l'importance des différents phénomènes en jeu et d'évaluer l'importance des différents paramètres expérimentaux sur l'image obtenue.

Nous décrivons ensuite le cas de l'observation d'un paquet de charges étendues, qui correspond à la situation que nous rencontrons expérimentalement.

### 2.5.1 Compétition charges-charges images

Le fait que l'on ne puisse pas imposer la charge présente à la surface de la pointe-sonde mais la différence de potentiel entre celle-ci et la contre-électrode oblige, comme le remarquent Stern et al ([17]), à prendre en compte les charges images des charges déposées dans la modélisation de la force appliquée sur la pointe.

Considérons le cas d'une charge ponctuelle déposée sur une couche diélectrique. On a vu au §2.4 que l'on pouvait modéliser la pointe comme une sphère métallique avec une bonne approximation. Une étude approfondie du système charges-charges images nous a permis de montrer qu'au premier ordre en perturbation ([38]), on remplace le système charge-conducteur par les 4 charges représentées sur la figure 10 : outre la charge  $q$  déposée sur la couche diélectrique, le modèle inclut sa charge image  $q_i$  dans la sphère conductrice, une charge  $Q_t$  au centre de la sphère pour maintenir celle-ci au potentiel fixé par l'expérimentateur, et l'image  $Q_d$  de cette charge dans le diélectrique (ou dans le métal) qui permet de rendre compte de l'attraction constante exercée sur la pointe par la contre-électrode.

Le mode de fonctionnement le plus simple du MFE consiste à maintenir constante la tension appliquée entre la pointe et la contre-électrode, ce qui revient ici à fixer la valeur des charges  $Q_t$  et  $Q_d$  sur la figure 10. En supposant que l'on puisse alors

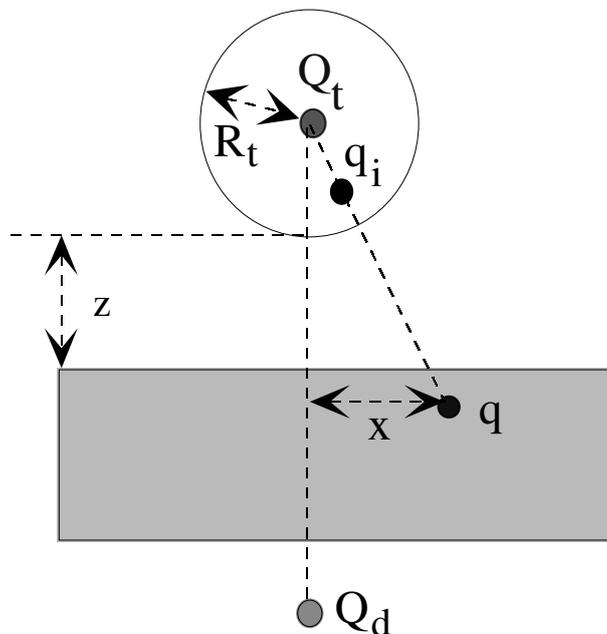


FIG. 10 – Charges équivalentes utilisées pour rendre compte de l'interaction entre une charge ponctuelle et la pointe.

effectuer un balayage de la pointe à hauteur  $z$  constante au-dessus de la charge  $q$  selon la direction  $\vec{x}$ , la force induite par la charge  $q$  sur la pointe a deux composantes  $F_{qq'}$  et  $F_{qQ_t}$ . Sur la figure 11 est représentée la force exercée sur la pointe calculée à partir de ce modèle pour deux hauteurs différentes. Loin de la charge  $q$ , le poids relatif de la force exercée sur la charge image  $q_i$  est négligeable (figure 11 (a)) tandis qu'il devient important lorsque la pointe est proche de la charge observée (figure 11 (b)). La forme du "profil" de la force exercée sur la pointe dépend alors fortement des signes de  $q$  et de  $Q_t$  comme on peut le voir sur cette même figure : l'interaction  $q/q_i$  est toujours attractive, tandis que l'interaction  $q/Q_t$  dépend du signe respectif de ces deux charges. De manière générale, ceci permet de dégager un critère d'évaluation du poids des charges images dans les images observées par MFE : l'inversion de contraste provoquée par le changement de signe de la tension de lecture (et donc de  $Q_t$  ici) que nous avons évoquée en introduction à ce chapitre est altérée par les charges images.

On peut d'ores et déjà souligner l'importance de la tension de lecture sur la mesure réalisée par MFE : une charge ponctuelle peut ainsi posséder une "structure" apparente sur une image de MFE, non imputable à une inhomogénéité de la distribution de charge, observable ici pour une tension de lecture de 1V. Pour une tension de lecture de  $-1V$ , la même charge apparaîtrait comme plus grande car l'amplitude du signal est plus importante. Ce fait a été relevé expérimentalement par Stern *et al.* ([17]) sur une distribution étendue de charges. Il semblerait préférable de fixer la tension de lecture à  $0V^8$  comme le montre la figure 11 (a), où le profil de la force

<sup>8</sup>Nous ne tenons pas compte ici du potentiel de contact existant entre la pointe et la contre-

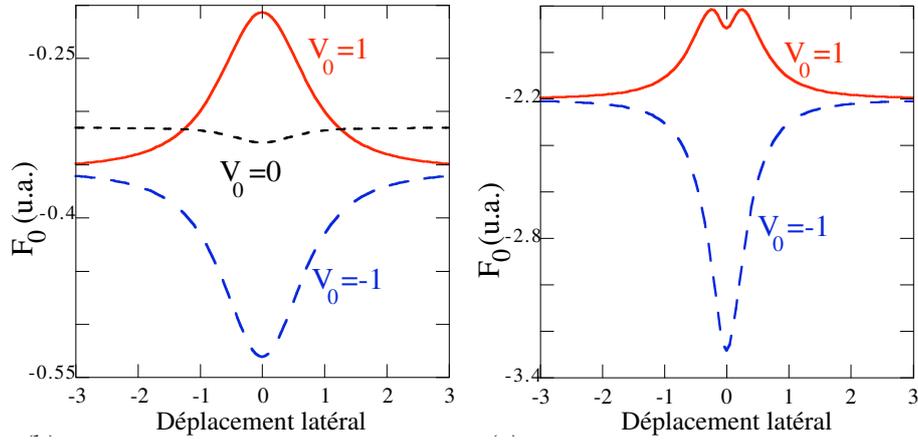


FIG. 11 – Force parallèle à l'axe  $z$  exercée sur la pointe par la charge  $q$  pour différentes tensions de lecture. L'unité de déplacement latéral correspond à  $0.5 * R$ . a)  $z = R$  b)  $z = 0.2 R$

exercée sur la pointe pour  $V = 0V$  est régulière. On remarque cependant que la force résultante est faible et qu'il conviendrait de rapprocher la pointe de la surface pour que cette force devienne importante. Ce faisant, les forces de Van der Waals et de capillarité peuvent ne plus être négligeables.

## 2.5.2 Prise en compte de l'asservissement de la distance pointe-surface

Le cas exposé précédemment est un modèle basé sur l'hypothèse que la distance pointe-surface est maintenue à une valeur constante durant le balayage de la surface par la pointe. Ce cas peut être rencontré en "lift-mode" par exemple, lorsque la pointe reproduit à grande distance le relief de la surface enregistré lors d'un précédent balayage au contact ou à faible distance de la surface.

On a évoqué au chapitre 1 un autre moyen de maintenir cette distance pointe-surface constante en modulant la tension appliquée entre la pointe et la contre-électrode. Le microscope à force électrostatique permet de mesurer des variations d'amplitude de vibration d'un cantilever. Ces variations sont reliées aux forces exercées sur la pointe située à l'extrémité du cantilever. Au chapitre 1 nous avons vu que l'amplitude  $A_{\omega_d}$  était liée, en régime linéaire, à  $\frac{\partial F_{\omega_d}}{\partial z}$  : en pratique on fixe l'amplitude  $A_{\omega_d}$  à l'aide de la boucle d'asservissement, ce qui revient le plus souvent, comme on le verra, à fixer la distance pointe-surface.

Cependant la forme de  $\frac{\partial F_{\omega_d}}{\partial z}$  peut varier en fonction du déplacement latéral de la pointe au-dessus de l'échantillon. Ainsi la figure 12 montre l'allure de  $\frac{\partial F_{\omega_d}}{\partial z}$  calculée à partir du modèle décrit au §2.5.1 pour deux positions de la pointe par rapport à une charge ponctuelle déposée sur la couche isolante balayée. La tension de lecture est constante  $V = V_0 = 1V$ . Lorsque la pointe passe au-dessus de la charge, la boucle

---

électrode. L'influence de celui-ci se traduirait par un décalage de la tension de lecture nécessaire pour annuler  $Q_t$

d'asservissement modifie la distance pointe-surface pour maintenir  $\frac{\partial F_{\omega_d}}{\partial z}$  constante, et cela en l'absence de variation réelle du relief de la couche isolante. Il en découle que le relief apparent de la surface dépend de l'état de charge de cette surface.

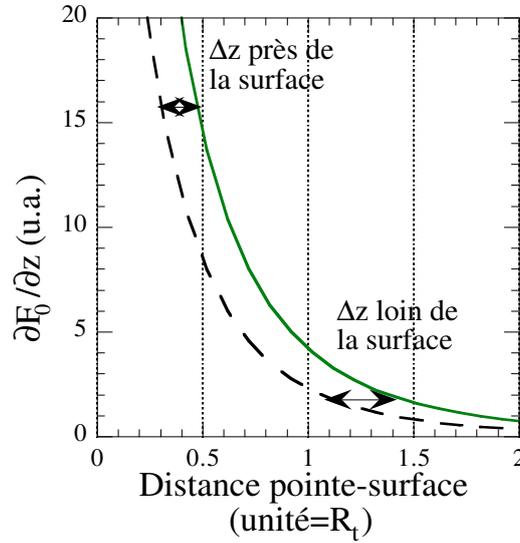


FIG. 12 –  $\frac{\partial F_{\omega_d}}{\partial z}$  en fonction de  $z$  pour deux positions de la pointe : a) pointe éloignée de la charge (pointillés). b) pointe située au-dessus de la charge (trait plein). Les variations des hauteurs apparentes pour deux valeurs différentes de  $\frac{\partial F_{\omega_d}}{\partial z}$  sont représentées par des flèches.

Nous avons vu au §2.5.1 que l'on peut minimiser l'intensité de l'interaction pointe-charge en fixant  $Q_t = 0$ . C'est ce que l'on fait lorsqu'on veut déterminer le relief de la surface. En mode "tapping" non résonant<sup>9</sup>, la pointe balaye la surface à une hauteur moyenne du même ordre de grandeur que son amplitude d'oscillation et la réponse de la pointe n'est plus linéaire. On peut cependant rapprocher le comportement qualitatif de la relation entre  $A_{\omega_d}$  et  $F_{\omega_d}$  de celui calculé pour le régime linéaire. La figure 13 (a) représente la hauteur apparente d'une surface calculée pour différents points de fonctionnement de la boucle d'asservissement. La correspondance entre le point de fonctionnement et la distance pointe/surface est indiquée sur la même figure. On constate que la charge influence d'autant plus la hauteur apparente que la pointe est initialement éloignée de la surface.

Ce comportement contre-intuitif, expliqué schématiquement sur la figure 12, a été observé par Guillemot *et al.* ([39]) en observant des îlots de silicium chargés comme le montre la figure 13 (b). Encore une fois, ceci fournit un critère pour détecter la présence d'éventuelles charges sur une image topographique : les détails du relief ayant des charges pour origine semblent ressortir d'autant mieux que la pointe est éloignée de la surface.

<sup>9</sup>La pointe entre alors régulièrement en contact avec la surface balayée. Les forces dominantes sont les forces de contact et de capillarité.

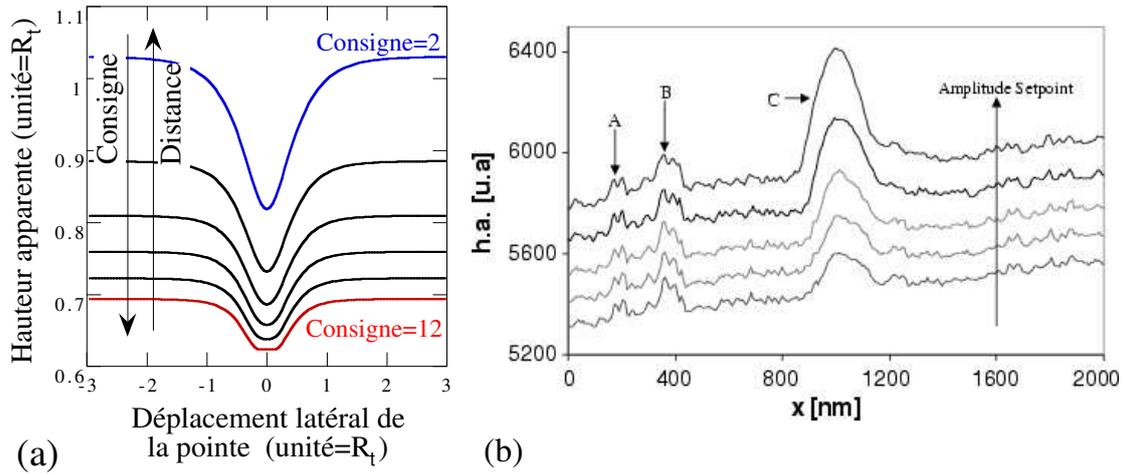


FIG. 13 – a) Hauteur apparente calculée à partir du modèle exposé aux §2.5.1 et 2.5.2 pour 6 distances différentes entre la pointe et la surface. b) Variation de la tension  $V_z$  exercée aux bornes du tube piézoélectrique pour différents points de fonctionnement du MFE (d'après [39])

La modulation de la tension appliquée entre la pointe et la contre-électrode ne permet pas de s'affranchir de ce type de problème mais mélange au contraire les effets liés aux charges images et à l'asservissement. La signature expérimentale d'une variation de la hauteur apparente déterminée à partir du signal  $A_{\omega_d}$  (ou signal topographique) est cependant visible sur le signal électrique. En effet l'apparition d'un fantôme de la charge sur le signal topographique modifie le signal électrique puisque la distance pointe-surface varie alors, ce qui a pour effet d'amplifier l'effet de la charge image sur le signal électrique.

### 2.5.3 Problèmes liés au transport de la charge ponctuelle dans la profondeur de l'isolant

L'analyse de la dynamique des charges dans un isolant est rendue difficile par le fait que l'interaction électrostatique est à longue portée : le champ produit par une distribution de charges en un point dépend de sa densité volumique et de l'angle solide sous lequel cette charge est vue d'après la loi de Coulomb :  $\vec{E} \propto \frac{q}{r^2} \vec{u}_r$ .

Si l'on considère, comme on l'a fait précédemment, le cas d'un paquet de charges mobile à la surface d'une couche isolante, le déplacement de celui-ci le long d'une direction parallèle à la surface sera facilement détecté, de même qu'un élargissement du paquet, la distance pointe/charge demeurant constante durant ces processus. Cependant on peut montrer que dans le cas d'une interaction coulombienne, le processus de diffusion du paquet de charges à travers une couche isolante semi-infinie aurait la même signature expérimentale que son étalement à la surface ([40]). Toutefois dans le cas d'une couche d'épaisseur finie, la force appliquée sur la pointe est dominée par les interactions entre  $q$  et  $q_i$  d'une part et entre  $q$  et  $Q_t$  d'autre part (cf. figure 10). Ces deux forces ne dépendent pas de la distance pointe surface de la

même manière (*cf.* éq. 2.12), ce qui permet en principe de distinguer un processus d'étalement d'un processus de diffusion en profondeur.

Lorsque la pointe est très éloignée de la surface, la charge image  $q_i$  décroît rapidement et les forces dominantes exercées sur la pointe sont celles exercées par  $q$  et son image  $q'$  dans la contre-électrode. On peut alors considérer l'ensemble de ces deux charges comme un dipôle. L'interaction avec la pointe dépend du moment dipolaire  $p = 2q(d - z')$  où  $d$  est l'épaisseur de la couche isolante et  $z'$  la profondeur de pénétration du paquet.

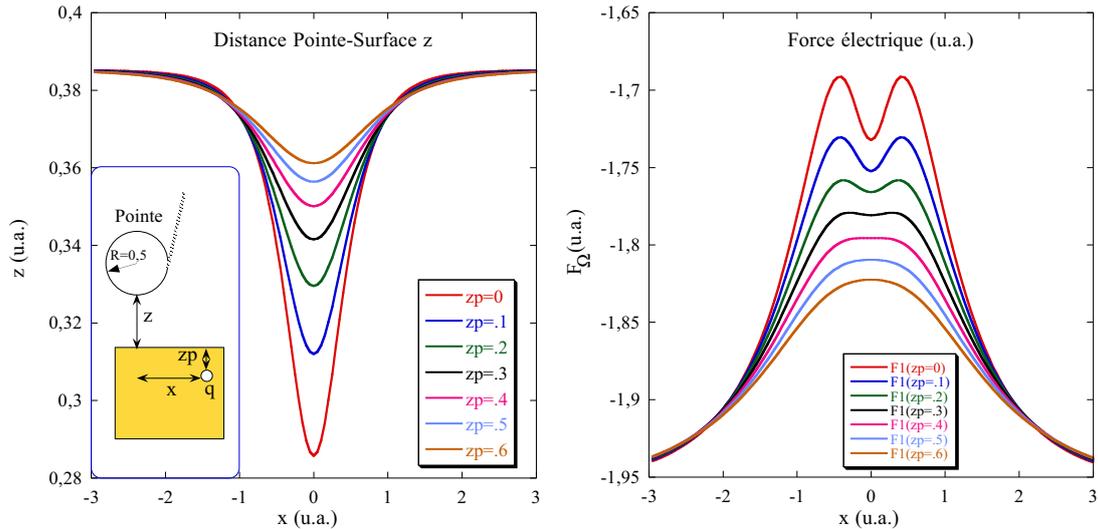


FIG. 14 – Hauteur apparente et Force électrique ( $F_{\Omega}$ ) modélisées pour une charge positive s'enfonçant dans une couche isolante à amplitude de vibration constante. L'unité de longueur est l'épaisseur de la couche isolante. La tension de lecture  $V_0$  est fixée à  $4V$ , ainsi que la tension alternative  $V_{\Omega}$ . La consigne est égale à 6.

Dans le domaine intermédiaire où l'épaisseur de la couche isolante est du même ordre de grandeur que la distance pointe-surface et que le rayon de courbure de la pointe à l'apex<sup>10</sup>, le phénomène de diffusion d'une charge "ponctuelle" en profondeur dans l'isolant peut induire une modification importante de la forme apparente du signal enregistré. Ainsi sur la figure 14 sont représentées la hauteur apparente de la pointe ainsi que la force électrique modélisée pour une charge s'enfonçant dans une couche isolante. On constate que le "fantôme" induit par la charge sur le signal topographique (gauche) diminue, tandis que la structure à deux pics de la force électrique (droite) disparaît elle-aussi. Ce type de signal pourrait être incorrectement interprété comme étant dû à une distribution initialement inhomogène de charges qui, en diffusant, s'homogénéiserait. La variation relative de la hauteur de la pointe peut ne pas être enregistrée convenablement et la mauvaise interprétation

<sup>10</sup>Rappelons que le rayon de courbure de la sphère dans le modèle présenté ici n'est pas toujours strictement égal au rayon de l'apex, car la sphère rend compte de l'interaction de toute la pointe avec la charge. Une valeur de  $R$  de l'ordre de  $100\text{ nm}$  a ainsi été déterminée par Laure-Hélène Bize ([37]).

de signaux "à hauteur constante" peut donc conduire à un modèle de diffusion des charges qualitativement faux.

### 2.5.4 Application à l'observation de distributions de charges étendues

Nous considérons ici que la tension appliquée entre la pointe et la contre-électrode est modulée à la fréquence  $\Omega$  de manière à modéliser les résultats expérimentaux obtenus avec le MFE fonctionnant au sein de notre groupe. Il s'agit de déterminer la signature des "fantômes" de charges précédemment évoqués pour les charges ponctuelles. Si pour ces dernières l'apparition de structures dues aux charges images et à l'asservissement peut être facilement détectée en évaluant la taille apparente des structures (puisque l'on connaît approximativement la résolution spatiale du microscope), il est en revanche difficile de distinguer directement un effet de charge image couplé à l'asservissement d'une inhomogénéité réelle du paquet de charges observé dans le cas d'un paquet de charges étendu.

Le modèle employé pour décrire la force appliquée sur la pointe par une distribution de charges étendue utilise des lignes de champ effectives et une chute de potentiel effective dans la couche isolante :  $V_{eff} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\sigma_s d + \int_0^d (d-x) \rho(x) dx)$ .

Plusieurs hypothèses sont implicitement admises en adoptant ce modèle :

- On considère que la largeur du paquet de charges est très supérieure à la largeur de la projection de la pointe sur la couche isolante (voir plus haut) de manière à découpler les termes géométriques des termes dûs aux charges (*cf.* éq. 2.11).
- Les charges sont projetées à la surface de la couche isolante : une modification de la largeur apparente du paquet de charges reflète alors réellement un étalement du paquet d'après ce modèle.

En utilisant une forme simplifiée de la pointe (un cône tronqué), la force électrique  $F_\Omega \propto A_\Omega$  s'exprime analytiquement en fonction de  $\frac{\partial F_{\omega_d}}{\partial z}$ , dont la valeur est fixée par la boucle d'asservissement. En effet on a dans ce cas :

$$\begin{aligned} F_{z_{eff.}} &= 2\pi\varepsilon_0 \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{R}{z_{eff.}} \right)^2 + \tan\theta_0 \frac{R - z_{eff.} \tan\theta_0}{z_{eff.}} + \tan^2\theta_0 \ln \frac{H}{z_{eff.}} \right\} [V_0 + V_\Omega \sin(\Omega t) + V_{eff.}] \\ \partial_{z_{eff.}} F_{\Omega_d} &= -2\pi\varepsilon_0 \left\{ \frac{R^2}{z_{eff.}^3} + \tan\theta_0 \frac{R + z_{eff.} \tan\theta_0}{z_{eff.}^2} \right\} [(V_0 + V_{eff.})^2 + \frac{V_\Omega}{2}] \\ &\text{pour } R < z_{eff.} \ll H. \end{aligned} \tag{2.13}$$

Ici  $z_{eff.}$  est solution d'une équation du 2<sup>nd</sup> degré ayant pour paramètres  $\frac{\partial F_{\omega_d}}{\partial z_{eff.}}$ , valeur de la consigne, et les tensions de lecture  $V_0$  et  $V_\Omega$ , ce qui permet d'obtenir le relief apparent en fonction de ces paramètres. On obtient le signal électrique en réinjectant la valeur calculée de  $z_{eff.}$  dans l'expression de la force dont on aura sélectionné la composante à la fréquence  $\Omega$ <sup>11</sup>.

<sup>11</sup>Celle-ci s'écrit de la même manière que  $F_{z_{eff.}}$  :

$$F_\Omega = 2\pi\varepsilon_0 \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{R}{z_{eff.}} \right)^2 + \tan\theta_0 \frac{R - z_{eff.} \tan\theta_0}{z_{eff.}} + \tan^2\theta_0 \ln \frac{H}{z_{eff.}} \right\} [V_0 + V_{eff.}] V_\Omega$$

Ceci permet de modéliser conjointement les signaux topographiques et électriques. On remarque, comme le montre la figure 15, que l'apparition de structures ne peut être expliquée par une convolution d'une quelconque fonction d'appareil avec la forme du paquet et ne se produit que lorsque la charge est bien visible sur le signal topographique. On remarque de plus que l'apparition d'un creux dans le profil du signal électrique est liée à la quantité de charges présentes sous la pointe. En effet la figure 15 (a) montre la modélisation de la force exercée sur la pointe par un paquet de charge de densité surfacique évoluant linéairement avec le temps :

$$\sigma_s = \Sigma_s(1 - t)e^{-x^2}, \quad (2.14)$$

où  $\Sigma_s$  représente la densité surfacique maximale de charge à l'instant  $t = 0$ .

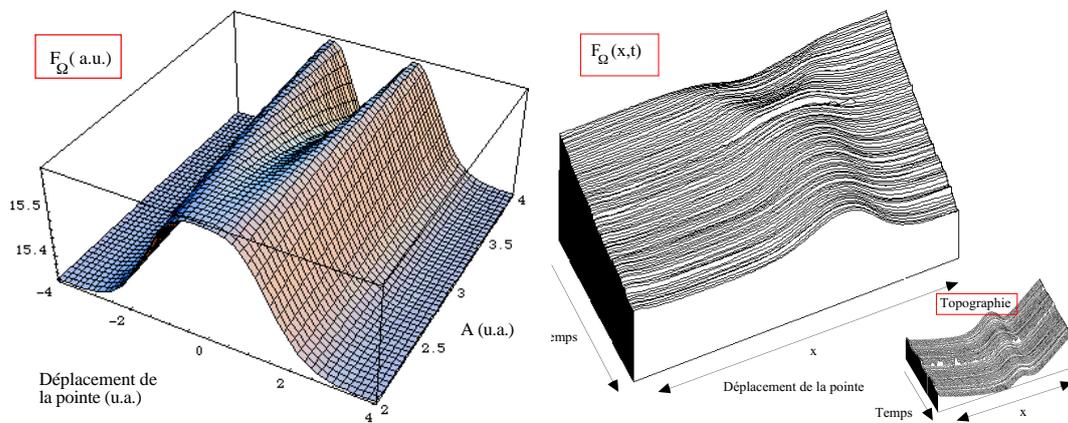


FIG. 15 – a) Modélisation de la décroissance d'un paquet de charges gaussien. b) Evolution temporelle de la force électrique au-dessus d'un segment de  $3\mu m$ . La charge a été déposée par électrification de contact à 20V. En insert, le signal topographique est perturbé par la charge déposée.

La figure 15 (b) montre une mesure expérimentale de la disparition d'un paquet de charges. Le temps d'acquisition est de plusieurs minutes. Les deux figures présentent la même structure à deux pics semblant fusionner au bout d'un certain temps. L'accord qualitatif du modèle avec l'expérience est donc plutôt bon. On remarque qu'un "fantôme" du paquet de charges est visible sur l'image topographique. Ce fantôme ne peut être confondu avec une altération de la surface car il se résorbe au cours du temps. Une différence entre les courbes théoriques et expérimentales réside dans la dérive du signal électrique au cours du temps : la ligne de base de l'image électrique semble décroître elle-aussi. Nous attribuons ce phénomène à un réglage inadapté des paramètres de la boucle de rétroaction.

Afin de montrer que le modèle que nous employons donne de bons résultats quantitatifs, nous avons testé son comportement vis-à-vis d'un changement de la tension de lecture  $V_0$  ; nous avons ensuite confronté les résultats obtenus grâce à notre modèle avec les résultats de l'expérience correspondante effectuée sur un paquet de charges

statique<sup>12</sup>. Les courbes expérimentales et modélisées sont représentées sur la figure 16. L'accord excellent entre les deux types de résultats (obtenus dans le cas des données issues du modèle à partir de données moyennes sur la forme de la pointe et d'un ajustement du potentiel de contact) justifie l'emploi de notre modèle, et particulièrement la séparation opérée dans l'expression de la force électrique entre les caractéristiques géométriques de la pointe et les charges observées (*cf.* éq. 2.11).

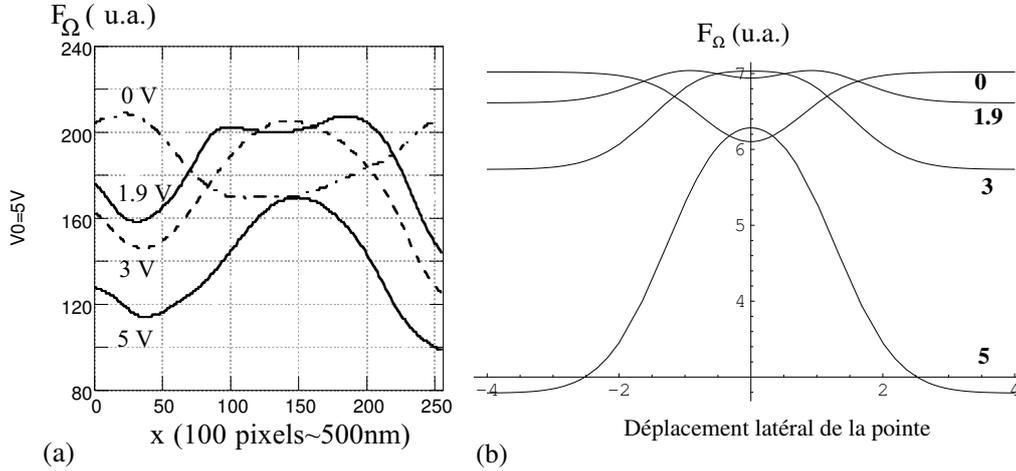


FIG. 16 – a) Profil expérimental de la force électrique obtenue pour différentes valeurs de la tension de lecture  $V_0$ . b) Profil de la force électrique modélisé pour différentes valeurs de la tension de lecture.

Ainsi, après avoir validé ce modèle, nous pouvons enfin chercher dans quelles conditions expérimentales nous devons travailler pour obtenir l'image la plus fidèle possible d'un paquet de charges. Les expériences précédentes montrent que le degré d'intrication des images topographiques et électriques est fonction du paramètre  $\frac{V_0 + V_{eff.}}{V_{\Omega}}$  : si celui-ci est petit, il n'apparaît pas de fantôme sur la topographie, et la forme apparente du paquet de charges sur l'image électrique est fidèle à la forme réelle du paquet comme on peut le constater sur la figure 16 (a) pour la tension de lecture 0 V. Pour étayer cette affirmation nous montrons sur la figure 17 les courbes de variation de la hauteur apparente et de la force électrique en fonction du paramètre  $V_0 + V_{eff.}$  pour les deux types de fonctionnement du MFE que nous avons examinés : un mode de fonctionnement "idéal" à hauteur constante, et l'autre à amplitude constante. Cette figure résume bien la différence entre les comportements observés : le mode de fonctionnement idéal ne présente pas de surprise, tandis que pour le mode de fonctionnement à amplitude constante, la hauteur apparente varie notablement lorsque la tension de lecture est modifiée et la force électrique n'a de comportement linéaire que pour les petites valeurs de  $\frac{V_0 + V_{eff.}}{V_{\Omega}}$ .

<sup>12</sup>Il s'agit d'un paquet de charges déposées sur une couche épaisse d'alumine : après une courte période de décroissance du paquet de charges, celles-ci semblent se stabiliser à la surface. Nous étudierons ce phénomène au chapitre 4.

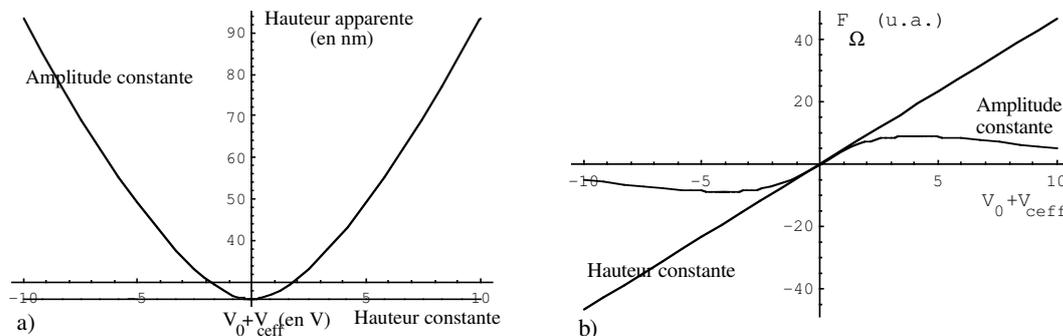


FIG. 17 – Différences entre les deux modes de fonctionnement, hauteur constante et amplitude constante, modélisées pour : a) la distance pointe-surface (hauteur apparente) et b) la force électrique.

On dégage ainsi un critère d'obtention d'images électriques reflétant fidèlement la forme des paquets de charges observés : il faut régler les paramètres expérimentaux de manière à minimiser le facteur  $\frac{V_0 + V_{ceff}}{V_{\Omega}}$ .

## 2.6 Conclusion : du bon réglage des paramètres expérimentaux

On a rappelé dans ce chapitre les mécanismes d'interaction entre une pointe et une distribution de charges donnée et l'on en a déduit des modèles permettant de décrire les images de paquets de charges obtenues par MFE.

On a souligné l'importance de deux types de facteurs intervenant dans l'obtention d'une image électrique par MFE :

- L'interaction pointe charge n'est pas réductible à une interaction charge-charge. Cet aspect est particulièrement visible aux petites distances.
- Le signal d'asservissement du MFE étant d'origine capacitive, les caractéristiques géométriques du système pointe-charge sont mélangées avec les propriétés des distributions de charges observées. Il en résulte une intrication des signaux topographiques et électriques.

On peut néanmoins circonscrire les domaines où ces phénomènes peuvent interférer avec une bonne lecture des images obtenues. Ceci nécessite un choix correct de la consigne, ou point de fonctionnement de l'appareil, fixant la valeur de l'amplitude de vibration du cantilever, ainsi que des composantes statiques et alternatives de la tension de lecture.

# Chapitre 3

## Étude locale des propriétés électriques d'une surface isolante : l'exemple des couches d'oxydes anodiques

### 3.1 Introduction

Nous avons jusqu'ici décrit les mécanismes permettant d'obtenir des informations sur la topographie de la surface et sur les caractéristiques électriques d'un matériau grâce au microscope à force électrostatique.

Nous présentons dans ce chapitre les protocoles expérimentaux systématiquement employés pour obtenir de telles informations en nous appuyant, en guise d'illustration, sur l'exemple de l'étude statique de couches minces d'oxydes anodiques d'aluminium et de tantale.

Notre choix s'est porté ici sur les oxydes anodiques d'aluminium et de tantale pour deux raisons :

- En premier lieu, la présente étude est préliminaire à l'étude de la dynamique des charges injectées dans des couches minces d'oxyde ; les résultats présentés dans ce chapitre seront indispensables à l'interprétation des expériences de transport de charges réalisées sur ces mêmes couches.
- La deuxième raison est le nombre important de leurs caractéristiques (structurales et électriques) que l'on peut fixer durant leur synthèse. Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, les couches minces d'oxyde anodique possèdent un moment dipolaire électrique permanent perpendiculaire à leur surface. Leur surface, comme celle de beaucoup d'autres solides, présente des rugosités à l'échelle du micromètre. Ces deux facteurs justifient a priori une étude par MFE ;

Nous présenterons d'abord le procédé d'élaboration des oxydes anodiques, puis rappelons les propriétés chimiques, structurales et électriques de ces isolants telles

qu'elles sont présentées dans la littérature.

Dans un second temps on décrira les résultats de l'étude menée sur les couches anodiques d'aluminium et de tantale par microscopie à force électrostatique; ces résultats seront interprétés et nous permettrons de proposer un modèle décrivant la distribution des charges dans les oxydes anodiques. Cette étude comporte deux volets :

- une étude des propriétés électriques statiques des couches isolantes d'une part : on a ainsi mis en évidence les variations de la quantité de charges incorporées dans les couches lors de leur élaboration ;
- une étude de l'influence de ces propriétés statiques sur la dynamique de charges injectées par MFE d'autre part. On décrira ainsi les influences respectives de la polarisation permanente mise en évidence et de l'inhomogénéité des surfaces des couches isolantes anodiques sur le dépôt et la diffusion de charges.

## 3.2 Les oxydes anodiques d'aluminium et de tantale

Le champ des applications industrielles des oxydes anodiques est très vaste : on retrouve les oxydes d'aluminium obtenus par oxydation anodique aussi bien comme couche protectrice dans des ustensiles de cuisine, que comme diélectrique dans des condensateurs. A l'heure actuelle, les oxydes anodiques d'aluminium et de tantale sont des candidats intéressants pour remplacer les couches de silice isolante<sup>1</sup> dans les futurs transistors de faibles dimensions<sup>2</sup> en raison de leur forte constante diélectrique ( $\epsilon_r = 8$  pour l'alumine,  $\epsilon_r = 25$  pour l'oxyde de tantale).

Sur le plan fondamental, on remarquera que les mécanismes microscopiques d'élaboration des oxydes anodiques ne sont pas encore parfaitement maîtrisés; la distribution du potentiel électrique à travers les couches, responsable de la circulation du courant, comme le mécanisme précis de circulation des ions à travers les couches, ne sont pas bien connus ([41]).

### 3.2.1 Dispositif expérimental et déroulement de la synthèse

Le dispositif est constitué d'une cellule d'électrolyse. La plaque métallique à oxyder est placée à l'anode (la surface de la plaque est d'environ  $2 \text{ cm}^2$ ). L'électrolyte est une solution aqueuse de pentaborate d'ammonium ( $NH_4^+$ ,  $B_5O_8^-$ ). La cathode

<sup>1</sup>Comme on l'a déjà mentionné en introduction, la réduction des dimensions latérales des transistors doit être compensée par une réduction de l'épaisseur de la couche isolante dans les dispositifs de type CMOS. Aux faibles épaisseurs, la couche de  $SiO_2$  laisse passer un courant tunnel. Il faut donc remplacer la couche de  $SiO_2$  par une couche isolante de constante diélectrique plus élevée.

<sup>2</sup>Avec d'autres diélectriques à forte permittivité fabriqués par d'autres procédés

est un fil de platine enroulé autour de la plaque métallique de manière à maintenir un champ électrique homogène à la surface de celle-ci. Les électrodes sont branchées à un générateur permettant d'imposer une tension ou un courant fixe au circuit ainsi formé. Un ampèremètre et un voltmètre complètent le dispositif.

Les méthodes de préparation des surfaces avant oxydation diffèrent d'un métal à l'autre, le but restant d'obtenir une surface métallique polie et débarrassée des impuretés de toutes sortes, particulièrement des polluants d'origine organique<sup>3</sup>. Une couche d'oxyde natif demeure néanmoins, d'une épaisseur de l'ordre de 1 nm, car l'aluminium réagit rapidement avec l'eau contenue dans l'atmosphère ambiante suivant la réaction ([41]) :  $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$ . Cette couche demeure pendant l'oxydation anodique et possède des caractéristiques différentes (densité, résistance au courant) de celles de la couche formée par oxydation anodique.

La synthèse se déroule en deux étapes : une première étape durant laquelle le courant de conduction dans l'électrolyte est maintenu à une valeur constante ; c'est le régime *galvanostatique*. Durant la deuxième étape, la chute de potentiel dans la couche d'oxyde est maintenue constante ; c'est le régime *potentiostatique*.

Pendant la première étape, un courant de l'ordre de  $1 mA.cm^{-2}$  est imposé entre l'anode et la cathode. La tension entre les bornes des électrodes croît alors linéairement en fonction du temps, à la vitesse d'environ  $30 V.min^{-1}$ . Ceci correspond à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se construit peu à peu à chacune de ses interfaces avec l'électrolyte d'une part et avec son substrat métallique d'autre part. Ainsi, dans le cas de l'oxydation de l'aluminium :

- à l'interface métal/oxyde des ions  $Al^{3+}$  sont injectés dans l'oxyde et se déplacent vers l'interface oxyde/électrolyte, sous l'action du champ électrique créé par le générateur de courant.
- à l'interface oxyde/électrolyte, des ions  $O^{2-}$  sont injectés dans l'oxyde et sont dirigés vers l'interface métal/oxyde.

De la recombinaison de ces ions aux deux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte résulte la formation de la couche d'oxyde anodique.

On montre dans le paragraphe suivant que la tension entre les deux électrodes est proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde. Durant la phase galvanostatique, l'épaisseur de la couche d'oxyde croît donc linéairement en fonction du temps. Une fois que la tension de formation  $V_f$  correspondant à l'épaisseur d'oxyde désirée est atteinte, on peut arrêter la synthèse, ou passer au régime potentiostatique. Dans ce cas, la tension est maintenue à une valeur constante par le générateur tandis que le courant décroît régulièrement, ainsi que le montre la figure 1. Cette dernière

---

<sup>3</sup>Pour l'aluminium, la préparation consiste en un polissage électrochimique suivi d'un nettoyage à l'acétone et à l'éthanol ; pour le tantale, des nettoyages successifs dans  $H_2SO_4$  (5 vol.),  $HNO_3$  (2 vol.), puis  $HF$  (2 vol.) .

étape correspond à une "finition" de la couche d'oxyde puisque le courant décroît peu à peu. Nous montrons par la suite que la quantité de charges incorporées dans la couche isolante varie beaucoup durant la phase potentiostatique, ce qui peut expliquer l'arrêt progressif de la synthèse.

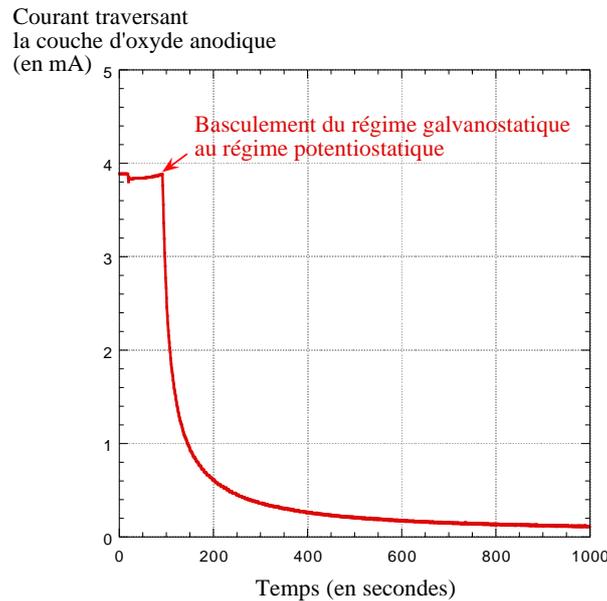


FIG. 1 – Evolution du courant dans la couche d'oxyde anodique lors de la synthèse d'une couche d'alumine à la tension de 40V.

Les couches d'oxyde ainsi obtenues sont rincées puis placées dans l'enceinte du MFE sous vide primaire pour éviter l'accumulation de polluants à leur surface.

### 3.2.2 Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde et étalonnage

Durant la phase galvanostatique, on montre que la tension existant entre les deux électrodes est proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde. L'électrolyte et les électrodes possèdent une conductivité très supérieure à celle de la couche d'oxyde ; la chute de potentiel entre les deux électrodes a lieu en majeure partie dans la couche d'oxyde. Si l'efficacité<sup>4</sup> de la réaction d'oxydo-réduction est importante, ce qui est le cas pour l'oxydation de l'aluminium ( $e = 80\%$ ) et pour le tantale ( $e \approx 100\%$ )([37]), peu de charges s'accumulent dans la couche d'oxyde<sup>5</sup>. La loi d'Ohm permet alors d'écrire la chute de potentiel  $V$  en fonction de la conductivité de la couche d'oxyde  $\sigma_{ox.}$ , de son épaisseur  $d$  et du courant imposé  $j$  :

$$V = \int_0^d \sigma_{ox.} j dx = \sigma_{ox.} j d. \quad (3.1)$$

La conductivité  $\sigma_{ox.}$  englobe les contributions ioniques et électroniques au courant. On vérifie a posteriori la validité de cette loi dans le régime galvanostatique en mesurant la relation entre la tension de fabrication et l'épaisseur. L'épaisseur est

<sup>4</sup>L'efficacité est ici définie comme étant égale à la fraction du courant impliquée dans la réaction d'oxydo-réduction responsable de la formation de l'oxyde.

<sup>5</sup>Ceci est vrai durant la phase galvanostatique.

mesurée en dosant, à l'aide d'une réaction nucléaire, la quantité d' $^{16}O$  présents dans la couche d'oxyde ([42, 37, 11]). Celle-ci est en effet proportionnelle à la densité de la couche d'oxyde, qu'on suppose uniforme<sup>6</sup>, ainsi qu'à l'épaisseur de cette couche. Les expériences de dosage de la quantité d' $^{16}O$  ont été menées sur l'accélérateur Van de Graff du laboratoire par Laure-Hélène Bize, Annie Grossman et Camille Ortega<sup>7</sup>. Ces expériences confirment le fait que l'épaisseur de la couche d'oxyde croît comme une fonction affine de la tension durant la phase galvanostatique. Les mesures ont permis de calculer un taux de croissance des couches d'oxyde d'aluminium de  $1,25 \text{ nm/V}$  et de  $1,5 \text{ nm/V}$  pour les couches d'oxyde de tantale.

On a en outre mesuré la variation d'épaisseur de la couche d'oxyde durant la phase potentiostatique : cet accroissement est de l'ordre de 10% après décroissance du courant de formation d'un facteur 100.

### 3.2.3 Structures dans les oxydes anodiques

De nombreuses études sur les couches isolantes obtenues par oxydation anodique du tantale et de l'aluminium ont été menées depuis plusieurs dizaines d'années ([41, 42, 43, 44, 45]) : Les couches d'oxyde anodique possèdent des structures variées dépendant de la méthode de synthèse employée. Ainsi, on distingue deux types de couches d'oxyde anodique formés à partir d'un métal pur : les couches compactes (ou "*barrier-type*") et les couches poreuses ([46]). Lors de la synthèse, l'un de ces deux types de couche est formé suivant le type d'électrolyte utilisé, en particulier suivant son acidité, ou le courant de formation imposé ([41]).

Nous rappelons dans cette partie les principales caractéristiques des oxydes d'aluminium et de tantale obtenus par oxydation anodique dans des conditions expérimentales comparables à celles que nous avons employées. Nous nous limiterons à une description des *oxydes compacts* car ce sont les seuls qui aient été employés dans le cadre de cette étude sur la dynamique des charges.

---

<sup>6</sup>Les mesures montrent en fait un décalage de la courbe reliant la tension de formation à la quantité d'oxygène détectée. Ce décalage est dû au fait que la densité de la couche d'oxyde natif n'est pas identique à celle de l'oxyde anodique. Cependant l'épaisseur de la couche d'oxyde natif est très faible par rapport à celle de l'oxyde anodique ([37]).

<sup>7</sup>Il s'agit d'exploiter la réaction ([42]) :  $^{16}O + d \rightarrow p_1 + ^{17}O^*$ , où  $O$ ,  $p_1$  et  $d$  désignent respectivement l'élément oxygène, le proton issu de la réaction et le noyau de deutérium (deuton) issu du faisceau sonde. Les deutons sont produits par l'accélérateur de type van de Graff utilisé au laboratoire. En pénétrant dans la couche d'oxyde, les deutons sont progressivement ralentis au fur et à mesure de leur progression dans la couche. Si le ralentissement n'est pas trop grand, la section efficace de réaction reste constante, car présentant un plateau aux énergies employées ( $E_c \approx 900 \text{ keV}$ ). En pratique, si la couche ne dépasse pas  $400 \text{ nm}$  d'épaisseur, la quantité de protons réémis dans une direction donnée est bien proportionnelle à l'épaisseur de la couche.

## Composition chimique

L'oxydation anodique de l'aluminium donne des couches composées pour la majeure partie d'alumine ( $Al_2O_3$ ). La synthèse s'opère simultanément aux deux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte. Il en résulte une structure en "bicouche" de ces oxydes ([47, 46, 48]), comme le montre la figure 2 reproduisant un cliché obtenu par Thompson *et al.* ([46]). Ce cliché, réalisé par microscopie électronique en transmission, représente la tranche d'une couche d'alumine anodique. Avant la synthèse, des atomes de Xénon ont été implantés dans la couche d'oxyde natif afin de la "marquer". On voit clairement que la couche d'alumine (sombre) s'est construite des deux cotés de la couche native. L'alumine anodique possède donc bien une structure en bicouche : les deux couches, de composition chimique légèrement différente, sont séparées par la couche d'oxyde natif qui est perméable aux ions ([42]). La densité des deux couches est très proche de celle de l'alumine pure ( $\rho = 3,10 \pm 0,15 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  d'après ([48, 46])). L'oxydation anodique du tantale produit le même type de structure en "bicouche" ([49]).

Dans le cas de l'alumine, des mesures par RBS<sup>8</sup> montrent que la couche en contact avec le métal, occupant environ 40% de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde ([48]), est composée d'oxyde très stoechiométrique. La composition chimique de cette couche est en moyenne celle de l'alumine pure ( $Al_2O_3$ ).

En revanche la couche superficielle, formée du côté de l'électrolyte durant la synthèse, contient, en plus des constituants de l'oxyde en proportions presque stoechiométriques, des constituants de l'électrolyte incorporés lors de la synthèse. Ces constituants peuvent pénétrer dans la couche sous l'influence du champ électrique (cas des petits ions) ou bien être englobés par l'oxyde lors de la synthèse ([45]). C'est le cas des ions borates de l'électrolyte que nous employons. Ceci signifie en particulier que leur répartition dans la couche superficielle de l'oxyde est homogène et dépend peu du champ de formation, comme le confirment les mesures par SIMS<sup>9</sup> obtenues par Ozawa *et al.*

Ces mesures complètent celles réalisées par RBS par Skeldon *et al.* : ces derniers donnent une composition moyenne de la couche d'oxyde d'aluminium superficielle :  $Al_2O_{3,07 \pm 0,03}B_{0,06 \pm 0,01}$ . Les spectres de SIMS montrent que la densité de bore dans la couche superficielle est uniforme dans la couche ([47]). Elle est d'environ 1 atome de bore pour 100 atomes d'aluminium.

Une étude réalisée par XPS durant ce travail de thèse a montré que la proportion d'atomes de bore de l'électrolyte incorporés lors de la phase potentiostatique augmentait d'un facteur  $\frac{8}{5}$ . Nous reviendrons à cette remarque lors de la discussion sur l'origine des charges dans les couches anodiques (cf. §3.3.3).

---

<sup>8</sup>Rutherford BackScattering

<sup>9</sup>Secondary Ion Mass Spectroscopy

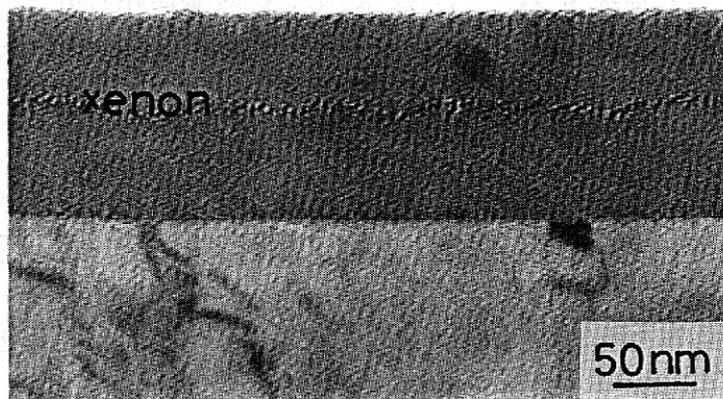


FIG. 2 – Image réalisée par Microscopie Electronique en Transmission de la section d'une couche d'oxyde anodique d'aluminium. Des atomes de Xénon, passifs lors de la synthèse, ont été implantés dans la couche d'oxyde natif et marquent la séparation entre les deux couches d'alumine de compositions légèrement différentes ; en clair, le substrat d'aluminium portant la couche (d'après Thompson et al ([46])).

### Structure cristallographique

L'analyse aux rayons X des surfaces d'oxydes anodiques d'aluminium et de tantale ne révèle pas d'ordre à grande distance dans ces couches ([46]). On peut donc penser que les oxydes anodiques sont uniformément amorphes. Thompson *et al.* mentionnent cependant la possibilité que l'alumine soit cristallisée par endroits sous la forme de microcristallites de  $\gamma$ -alumine englobées dans une matrice amorphe où toutes les impuretés chimiques ont été rejetées (ici, principalement des ions  $H^+$ ,  $OH^-$  et de l'eau ([46])). A l'appui de cette hypothèse, Despić et Parkuthik remarquent que la proportion d'atomes d'aluminium placés dans des sites tétraédriques dépend de l'électrolyte utilisé : Ces auteurs citent les résultats de Popova qui confirment la prépondérance des sites tétraédriques, les seuls présents dans la  $\gamma$ -alumine, dans les couches obtenues en utilisant du pentaborate d'ammonium comme électrolyte ([50])<sup>10</sup>.

L'analyse de la structure de la partie superficielle de couches minces d'alumine que nous avons menée par XPS nous a en outre montré que les nombres d'oxydation des atomes de bore incorporés dans la partie superficielle de l'oxyde correspondent à la formule  $B_2O_3$ . Cependant la concentration en Bore dans la couche est trop faible pour que des zones cristallines de  $B_2O_3$  se soient développées dans la couche.

L'analyse des résultats obtenus par Shimizu *et al.* ([49]) sur les couches anodiques d'oxyde de tantale montre que là encore des ions de l'électrolyte sont incorporés lors de la synthèse<sup>11</sup>. L'incorporation d'anions lors de la synthèse peut entraîner l'apparition de contraintes qui se résorbent par l'apparition de craquelures séparant

<sup>10</sup>Ces mesures ont été réalisées par diffraction d'électrons.

<sup>11</sup>Un fait également relevé par C. Channelière. ([51])

des zones cristallines. Vermileya ([52]) a observé ce phénomène sur des couches de  $Ta_2O_5$  élaborées en milieu acide (dans une solution de  $H_2SO_4$ ).

### Caractéristiques électriques

De nombreuses méthodes de synthèse d'oxydes métalliques permettent d'obtenir des oxydes chargés ([53, 54, 41, 55]). Les charges sont généralement considérées comme des défauts puisqu'elles peuvent a priori entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde. Despić et Parkhutik ([41]) remarquent cependant le fait que la méthode d'oxydation anodique produit des oxydes notablement plus chargés que les autres méthodes de synthèse<sup>12</sup>, en soulignant l'intérêt de cette méthode pour fabriquer des électrets<sup>13</sup>.

Zudova et Zudov ([44, 43]) ont les premiers montré la présence de charges négatives dans la couche synthétisée à l'interface oxyde/électrolyte par des expériences de TSD<sup>14</sup> : le chauffage de la couche provoque le dépiégeage des charges qui sont évacuées vers les électrodes métalliques les plus proches (ici, l'électrode de tantale ou d'aluminium).

De nombreuses expériences ont confirmé les résultats obtenus par Zudova et Zudov : des charges négatives peuplent la partie superficielle de la couche anodique avec une densité dépendant de l'électrolyte employé lors de l'élaboration ([58]) : la densité volumique de charges mesurées est de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  charges. Nous discuterons l'origine de ces charges après avoir décrit les méthodes employées pour les détecter.

## 3.3 Caractérisation électrostatique de la surface d'une couche mince d'oxyde anodique

En vue d'étudier le transport de charges dans des couches minces d'oxydes anodiques, il est nécessaire de connaître le plus précisément possible le champ électrique initial qui y règne. Ce champ peut être induit par la présence de charges incorporées dans l'isolant lors de la synthèse de la couche d'oxyde.

Nous montrons ici l'évolution de la quantité de charges incorporées durant la

---

<sup>12</sup>Montero souligne lui aussi l'intérêt de telles couches pour l'élaboration de transducteurs électrostatiques ([56]). Pour une revue des applications des électrets, *i.e.* des matériaux cristallins (comme les ferroélectriques) ou amorphes qui possèdent un moment dipolaire permanent, voir le chapitre 7 de ([57])

<sup>13</sup>Soulignons qu'il est préférable de faire la distinction entre la polarisation créée lors de la synthèse et celle que l'on peut obtenir par polarisation de l'isolant (avec ou sans injection de charges) dans une jonction MIM. Nous discuterons ultérieurement ce dernier mode de polarisation d'une couche isolante.

<sup>14</sup>Thermally Stimulated Discharge

synthèse des couches d'oxydes anodiques, puis nous étudions leur répartition en surface et dans le volume de ces couches, et montrons leur influence sur le dépôt de charges réalisé par MFE.

### 3.3.1 Evolution de la quantité de charges incorporées durant la synthèse de couches anodiques

Le potentiel de surface de plusieurs couches d'oxydes anodiques a été mesuré par MFE<sup>15</sup> et par sonde Kelvin macroscopique conjointement avec Camille Ortega ([59]). On distingue ici les oxydes fabriqués en régime galvanostatique uniquement (oxydes dits "non finis") des oxydes obtenus en régime galvanostatique puis potentiostatique (oxydes dits "finis").

Tension de formation	Epaisseur	$V_s$
40 V	50 nm	$-0,5V \pm 0,1 V$
100 V	113 nm	$-3,0 \pm 0,7 V$
200 V	226 nm	$-5,2 \pm 0,7 V$
300 V	339 nm	$-9,0 \pm 0,7 V$

TAB. 3.1 – Mesure du potentiel de surface pour 4 couches "non finies" d'oxyde anodique d'aluminium.

#### Phase galvanostatique

Le tableau 3.1 recense les potentiels de surface mesuré pour des oxydes "non finis" de différentes épaisseurs. En tenant compte du potentiel de contact existant entre la pointe (en platine) et la contre-électrode (en aluminium)<sup>16</sup>, le potentiel de surface  $V_s$  s'écrit :

$$V_s = V_c + \int_0^d (d - z) \frac{\rho(z)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} dz, \quad (3.2)$$

où  $d$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde,  $z$  la distance entre les charge de densité  $\rho(z)$  et la surface de l'oxyde. En particulier, si les charges sont uniquement présentes à la surface de l'oxyde avec une densité superficielle  $\sigma_s$ , l'équation précédente devient :

$$V_s = V_c + \frac{\sigma_s d}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}, \quad (3.3)$$

où, à  $\sigma_s$  constante, le potentiel de surface est une fonction affine de l'épaisseur de la couche d'oxyde. La figure 3 montre qu'un ajustement des données du tableau 3.1 selon une loi linéaire est plausible. Le potentiel de contact déterminé par cette méthode

<sup>15</sup>Le MFE est utilisé en mode "Kelvin" pour la mesure du potentiel de surface de manière à s'affranchir des difficultés d'interprétation liées à l'asservissement : le potentiel statique  $V_0$  de lecture est systématiquement réglé de manière à annuler  $F_\Omega$ . Le potentiel de lecture compense alors exactement le potentiel de surface  $V_s$  (cf. chapitre 2)

<sup>16</sup>Nous rappellerons l'origine du potentiel de contact au Chapitre 4

est alors de  $0,9 V$  et la densité superficielle effective est  $\sigma_s = 1,3 \cdot 10^{12} \text{charges/cm}^2$ .

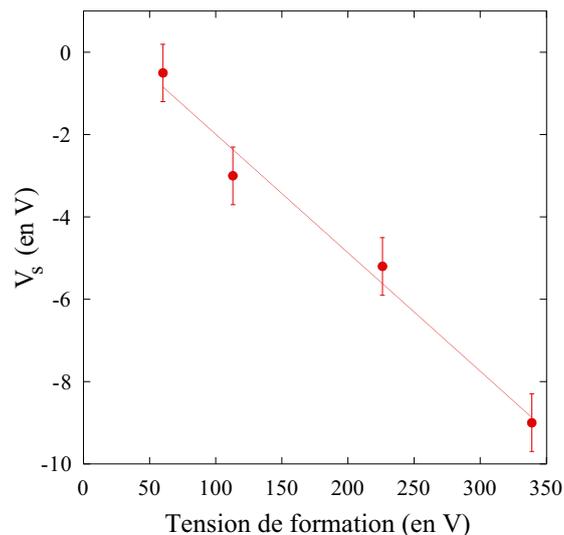


FIG. 3 – Potentiel de surface  $V_s$  mesuré en fonction de la tension de formation  $V_f$  de la couche d'oxyde anodique d'aluminium.

### Phase potentiostatique

Tension de formation	$V_s$ potentio.	$V_s$ galvano.
40 V	-0,5V	-1,5V
200 V	-7	-14V

TAB. 3.2 – Mesure du potentiel de surface de couches d'alumine anodiques à différents stades de leur formation.

Le tableau 3.2 montre l'évolution de la tension de surface induite par les charges de surface de couche d'oxyde anodique d'aluminium de différentes épaisseurs. Ces tensions ont été mesurées par MFE ( $V_f = 40V$ ) et par sonde Kelvin macroscopique ( $V_f = 200V$ ) durant la phase potentiostatique. En tenant compte du potentiel de contact entre les électrodes de platine et d'aluminium ( $V_c = -1V$ ), les charges injectées durant la phase potentiostatique accroissent la quantité de charges totale d'un facteur compris entre 1,66 ( $V_f = 40V$ ) et 1,87 ( $V_f = 200V$ ).

### 3.3.2 Répartition des charges intrinsèques dans les couches d'oxydes anodiques

#### Répartition en surface

On a vu que le potentiel de surface moyen induit par les charges négatives incorporées dans les couches d'oxyde anodique d'aluminium peut atteindre quelques volts. C'est aussi le cas pour les couches d'oxyde de tantale comme le montre le tableau

3.3. Nous avons étudié par MFE la répartition superficielle de ces charges sur des

Tension de formation	Épaisseur	$V_s$	type de sonde
50 V	72 nm	$-2,0V \pm 0,5 V$	MFE
66V	$\approx 100nm$	$-1,0 \pm 0,5 V$	MFE
100 V	149 nm	$-4,0 \pm 0,5 V$	MFE
150 V	226 nm	$-4,5V$	Sonde Kelvin
200 V	306 nm	$-6,2 \pm 1,0 V$	Sonde Kelvin
300 V	380 nm	$-7,0V$	Sonde Kelvin

TAB. 3.3 – Mesure du potentiel de surface pour 6 couches "non finies" d'oxyde anodique de tantale.

oxydes anodiques d'aluminium et de tantale. Pour un même échantillon placé sous atmosphère d'azote sec, le potentiel moyen de surface mesuré en différents points d'une même surface distants de *plusieurs millimètres* varie au maximum de  $0,5 V$ . A une plus petite échelle, la figure 4 montre que les variations de  $V_s$  à l'échelle du micron sont de l'ordre de  $0,1 V$  quelle que soit la composition de la couche, alumine ou hémipentoxyde de tantale, ou son degré de finition. Ces résultats montrent que les charges incorporées lors de l'élaboration des oxydes sont réparties uniformément en surface, ce qui accrédite l'idée de l'absence de canaux de pénétration préférentielle de charges ioniques lors de la synthèse, le mécanisme de pénétration des charges dans la couche d'oxyde favorisant la formation de surfaces planes.

Le contraste observé sur les images représentant les surfaces de  $Ta_2O_5$  (cf. figure 4) montre cependant que les couches ne sont pas homogènes à l'échelle micrométrique. Il n'est pas possible de déduire de ces images si les contraintes s'exerçant dans les couches sont responsables de l'apparition de ces domaines ou bien si les inhomogénéités de surface proviennent du relief du substrat de tantale que nous n'avons pas étudié.

### Répartition en volume

Les charges présentes à l'interface métal/oxyde sont mesurées grâce à l'expérience suivante réalisée par C. Ortega. Les deux côtés d'une fine feuille d'aluminium (épaisseur  $\approx 50 \mu m$ ) sont oxydés en utilisant le procédé décrit précédemment. D'un côté de la feuille, une partie de la couche anodique est attaquée à la soude, jusqu'à ce que le substrat d'aluminium soit atteint. Cette partie est ensuite attaquée à l'acide chlorhydrique qui dissout rapidement l'aluminium mais très lentement l'alumine. La couche apparente est alors l'interface oxyde/métal, de l'autre côté de la deuxième couche d'oxyde (voir la figure 5). On obtient ainsi une couche "autosupportée"<sup>17</sup>. La surface correspondant à l'interface électrolyte/oxyde est métallisée pour que l'on puisse

<sup>17</sup>Pour améliorer leur résistance mécanique, les couches d'oxyde autosupportées sont fabriquées relativement épaisses.

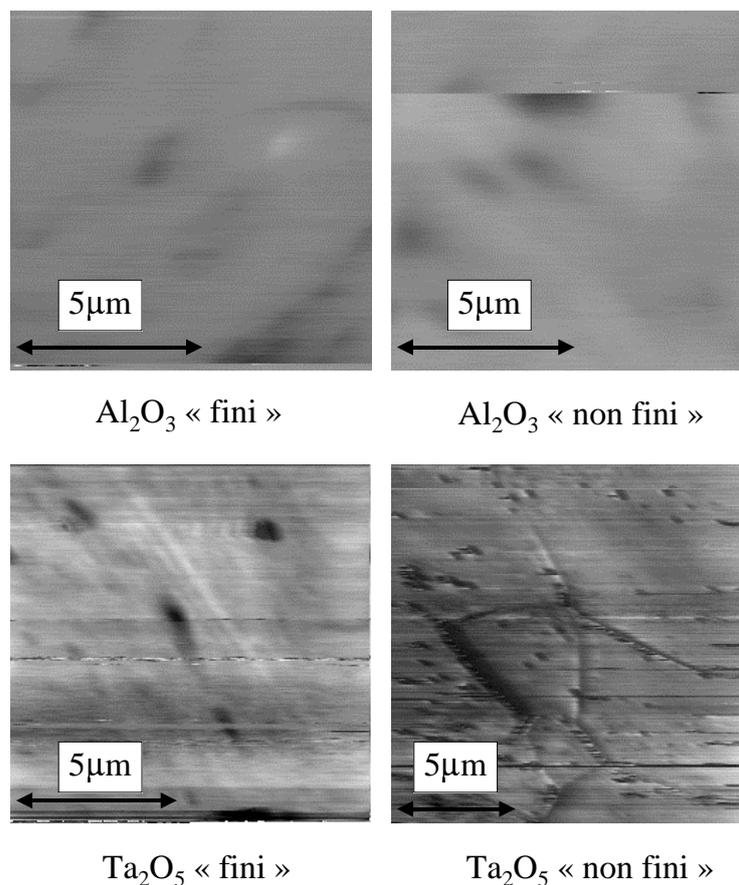


FIG. 4 – Cartographies des fluctuations du potentiel de surface  $V_s$  de différents types de couches anodiques. Les régions de fort contraste correspondent à des écarts de  $\pm 0,1 V$  par rapport à la valeur moyenne de  $V_s$ .

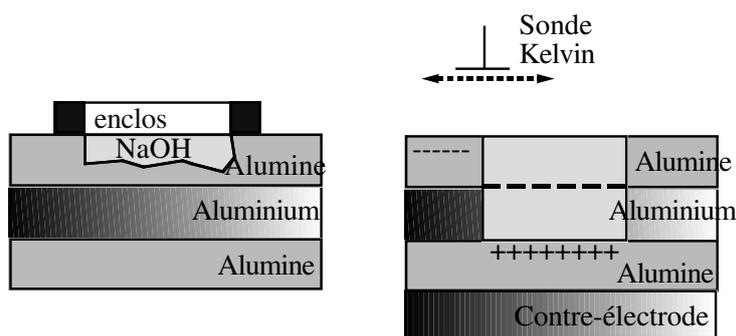


FIG. 5 – Méthode employée pour sonder les charges à l'interface métal-oxyde d'une couche d'alumine.

mesurer la quantité de charges présentes à l'interface métal/oxyde. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau 3.4.

D'après le tableau 3.4, des charges positives sont incorporées dans les couches

$V_f$ $Al_2O_3$	Métal/Oxyde	Oxyde/Electrolyte
200 V	+5,2 V	-6 V
300 V	+10,2 V	-9 V

TAB. 3.4 – Potentiel de surface  $V_s$  mesuré de chaque coté de couches autosupportées fabriquées à différentes tensions de formation  $V_f$ .

anodiques à l'interface Métal/Oxyde, en même nombre que les charges négatives à l'interface Oxyde/Electrolyte. La quantité de charges mesurée de chaque côté de la couche d'oxyde est compatible avec deux couches superficielles, l'une de charges négatives, l'autre de charges positives, situées respectivement aux interfaces Electrolyte/Oxyde et Oxyde/Métal. Il est en effet difficile de penser que ces charges puissent être situées au centre de la couche : l'interaction avec la sonde serait alors dipolaire ; il faudrait une quantité de charges négatives et positives très élevée, produisant un champ supérieur au champ de claquage de l'oxyde au centre de la couche, pour rendre compte du potentiel mesuré. On peut donc affirmer que la majeure partie des charges incorporées dans la couche d'oxyde sont localisées dans ces zones superficielles, l'épaisseur de ces zones devant être petite par rapport à celle des couches d'oxyde que nous avons étudiées. Cette hypothèse est en accord avec de nombreuses mesures expérimentales comme on le montre au §3.3.3.

Les résultats du §3.3.1 confirment cette hypothèse : la dépendance linéaire du potentiel de surface en fonction de l'épaisseur permet de mesurer une densité superficielle de charge effective  $\sigma_s$ . Zudov et Zudova ont montré qu'on observait un écart à la linéarité du comportement de  $V_s$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde lorsque celle ci était inférieure à 25 nm. On en déduit que cette épaisseur est approximativement celle des zones chargées dans les couches d'oxyde.

### Schéma récapitulatif

La figure 6 montre un modèle récapitulatif, déduit de l'analyse que nous venons de faire, de la structure interne d'une couche d'oxyde anodique d'aluminium. L'oxyde de tantale possède la même structure d'après Shimizu *et al.* ([49]).

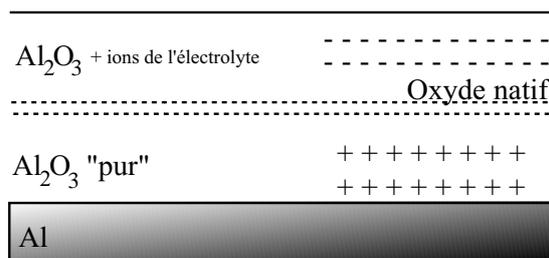


FIG. 6 – Schéma de la structure de l'oxyde anodique d'aluminium.

### 3.3.3 Discussion sur la nature des charges

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail permettent de construire un scénario cohérent expliquant la présence des charges dans les couches d'oxyde anodique. Nous commencerons toutefois par commenter les différentes hypothèses qui ont été avancées par le passé pour expliquer la présence des charges négatives dans la partie superficielle des couches anodiques. Nous expliquerons par ailleurs les raisons qui nous ont amené à rejeter certaines d'entre elles à partir des résultats que nous avons obtenus durant cette étude.

1. Zudova et Zudov ([43, 44]) proposent que le potentiel de surface mesuré soit, pour partie, d'origine dipolaire ; d'après leurs mesures, la polarisation d'orientation serait supprimée à haute température (600K). Cette hypothèse est cohérente avec les résultats exposés au §3.3.2( *i.e.* un même nombre de charges aux deux interfaces) mais l'orientation des dipôles est opposée à celle qu'ils devraient posséder sous l'influence du champ de formation de la couche. Cette hypothèse n'explique pas non plus les variations du moment dipolaire d'un facteur 10 qui sont observées lorsqu'on change l'électrolyte lors de la fabrication des couches.
2. L'hypothèse de l'incorporation d'ions qui restent chargés dans la couche permet de rendre compte de cette dernière observation. D'après Montero ([56]), un ion négatif sur 1000 gardant sa charge lors de son incorporation suffit à expliquer la charge négative observée. Les charges positives observées à l'interface métal/oxyde prouvent néanmoins que l'incorporation d'ions borate de l'électrolyte ne peut expliquer à elle seule le phénomène. En fait, il est probable que ces ions ne soient qu'une signature du phénomène d'incorporation des charges, la majeure partie des charges incorporées ne provenant pas d'ions borate. En témoignent les expériences réalisées par Hickmott ([58]) qui montrent que la quantité de charges incorporées est divisée par 10 en utilisant du borate-glycol plutôt qu'une solution aqueuse de pentaborate d'ammonium.
3. On peut alors lier l'incorporation de charges à l'hydratation des couches d'oxydes. Dans les électrolytes aqueux, différents types d'espèces hydratées peuvent être obtenus. En particulier de l'alumine hydratée ( $Al(OH)_2$ ) se forme à l'interface Electrolyte/Oxyde ([50]). Certains auteurs proposent même que l'hydratation soit rendue plus facile par le fait que la structure de type "Boehmite" soit facile à obtenir à partir de sites tétraédriques hydratés ([60]).

Il s'avère néanmoins que la concentration en atomes d'hydrogène mesurée à la surface des couches d'oxydes est quatre fois plus faible que celle des ions ([58]). Des expériences d'ERDA<sup>18</sup> réalisées par François Abel sur nos échantillons ont permis d'évaluer la concentration en atome d'hydrogène ainsi que leur mobilité. Les résultats obtenus confirment le fait que la concentration en Hydrogène des couches est trop faible pour expliquer la présence des charges. Des mesures réalisées par Camille Ortega sur l'incorporation d'eau lourde dans les couches

<sup>18</sup>Elastic Recoil Detection Analysis

confirment également cette analyse ([59]) : en admettant que chaque molécule d'eau puisse être associée à une charge incorporée, on trouve une polarisation inférieure d'un facteur 10 à celle qui est mesurée. De plus, les mesures que nous avons obtenues par XPS n'ont pas permis de détecter une hydratation significative, bien qu'une erreur puisse survenir dans l'interprétation de ces mesures<sup>19</sup>. Il est donc très peu probable que l'hydratation des oxydes soit responsable de leur polarisation.

Notre description est la suivante ([59]) : le fait que les charges s'accumulent durant la phase potentiostatique (la quantité de charges est multipliée par 1,8 pendant cette phase) alors que le courant de formation décroît, incite à relier le mécanisme de ralentissement de la formation à celui de l'accumulation de charges. En effet la chute de potentiel induite par les charges à la fin de la phase potentiostatique (lorsque  $j \approx 0 \text{ mA/cm}^2$ ) est suffisamment importante pour compenser le champ exercé par le générateur. Si la chute de potentiel induite par les charges dans l'isolant atteint la valeur du potentiel de formation, le champ électrique injectant les charges aux deux interfaces (cf. figure 6) diminue suffisamment pour que l'injection soit considérablement ralentie. Il en résulte que la couche n'est plus alimentée en ions, et cesse donc de croître.

L'accumulation des charges ne peut alors être comprise que si la résistivité spécifique aux charges responsables de la polarisation augmente durant la phase potentiostatique. Nous proposons que la résistivité ionique augmente du fait que la partie centrale de l'oxyde se compactionne. L'augmentation locale du champ qui en résulte pourrait s'accompagner de claquages localisés dans la partie centrale de la couche ([47, 58]), entraînant la formation de canaux de conduction préférentiels dans la couche.

Nous proposons ici de séparer l'apport de charges dans la couche, dont l'eau est manifestement responsable, de la capacité de l'oxyde à les stocker. Cette capacité est offerte par l'incorporation d'un grand nombre d'ions de l'électrolyte, qui, même s'ils perdent leur charge lors de l'incorporation, se comportent comme des pièges vis-à-vis des électrons injectés ultérieurement. De plus, l'incorporation d'ions entraîne un changement de la densité du milieu. Il en résulte l'apparition de contraintes mécaniques dans les couches ([61, 62]). Cet effet est renforcé lorsque des ions des deux signes sont incorporés dans les couches ([52]).

Les études que nous avons menées sur la vitesse de disparition de charges en fonction de l'épaisseur de ces dernières montrent, comme les résultats de Zudov et Zudova ([43]) et de Fleming ([63]), que les charges sont localisées dans une région d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur de chaque côté de la couche d'oxyde. On peut ainsi diviser l'oxyde en trois zones, deux zones chargées à chaque interface et une zone centrale, non chargée et plus compacte.

<sup>19</sup>Les pics caractérisant la présence de  $O_{1s}$ ,  $Al_2O_3$  et  $AlOOH$  (Boehmite) sont très proches.

Durant la phase potentiostatique, on observe plus de claquages dans les couches d'oxyde que durant la phase galvanostatique ([64]). La tension s'exerçant sur les couches étant inférieure à la valeur provoquant un claquage, on peut imaginer que la chute de potentiel n'est pas homogène dans la couche. Le champ produit par les charges dans la partie centrale de la couche peut en revanche atteindre une valeur suffisante pour induire le claquage. De plus, la tension de claquage diminue avec le courant de formation de l'oxyde ([65]) dans les mêmes conditions de fabrication que celles que nous employons. Il semble donc que les défauts qui facilitent le claquage apparaissent durant la phase potentiostatique, lorsque le courant décroît.

Les mesures XPS que nous avons effectuées montrent que la quantité d'atomes de Bore incorporés à l'interface Oxyde/Electrolyte après la phase potentiostatique est 1,6 fois plus grande qu'après la phase galvanostatique. La quantité de charges (en densité superficielle "effective", donc légèrement sous-évaluée) augmente à peu près dans le même rapport durant la phase potentiostatique (de 1,66 à 1,87). Cette corrélation montre que le bore joue ici le rôle de "traceur" de la quantité de charges incorporées.

Le fait que le choix de l'électrolyte influence grandement la quantité de charges stockées dans les couches d'oxydes anodiques montre le rôle primordial de l'eau dans le processus de l'incorporation des charges (cf. §2 de la présente discussion). Lorsque le courant ionique décroît le processus d'injection de charges dominant à l'interface Oxyde/Electrolyte peut devenir l'injection d'électrons par dissociation de l'eau ( $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_{2g} + 2H^{+aq.} + 2e^-$ ). Cette réaction de dissociation ne peut évidemment pas avoir lieu dans le borate de glycol, ce qui empêche le piègeage de nouvelles charges.

Le fait (observé expérimentalement par Zudova et Zudov ([43]) et par C. Ortega<sup>20</sup>) que les charges disparaissent lorsque les couches sont chauffées, nous renseigne sur la stabilité des charges incorporées dans les couches anodiques. On peut mentionner plusieurs hypothèses sur l'origine de cette faible stabilité :

- Le fait que ces charges disparaissent totalement à 600 K peut s'expliquer si on a affaire à des électrons piégés dans des pièges peu profonds. La température de 600 K correspond à une énergie d'activation de 50 meV environ, qui correspondrait ici à la profondeur des pièges. Cette énergie leur permettrait de rejoindre la bande de conduction de l'isolant et d'être ainsi évacués vers l'électrode métallique la plus proche. Les pièges seraient alors de même nature dans les oxydes de tantale et d'aluminium, ce qui est peu probable.
- La désorption de l'eau en surface doit certainement se produire durant le recuit à 600 K. On a néanmoins vu auparavant que les charges ne sont certainement

<sup>20</sup>Et certainement par beaucoup d'autres : la plupart des articles mentionnent le fait, sans l'expliquer, que les couches anodiques sont systématiquement chauffées après fabrication (cf. ([63, 47])

pas localisées au voisinage de telles molécules, celles ci étant trop peu nombreuses.

- Un fait remarquable est que le point de fusion d'un cristal pur de  $B_2O_3$  est à  $450^\circ C$ . Dès lors on peut imaginer une réorganisation structurale dans l'isolant amenant au dépiégeage des charges et à leur diffusion par la formation de pièges supplémentaires.
- Cette hypothèse de la formation de pièges supplémentaires est renforcée par des expériences réalisées par Hickmott ([58]) et Fleming ([63]). Ces auteurs ont fabriqué des jonctions Métal/Isolant/Métal (MIM) à partir d'oxydes anodiques d'aluminium (Hickmott) et de tantale (Fleming), après les avoir recuits. Les charges avaient donc été évacuées, mais les pièges n'avaient pas forcément été supprimés. Selon Fleming le recuit augmente la densité de pièges par diffusion de lacunes Oxygène dans le volume de l'isolant. Cette augmentation de la densité de pièges favoriserait la diffusion des charges dans le volume de l'isolant. Cette hypothèse est compatible avec les résultats obtenus par Waxman et Zaininger (rapportés par Goodman ([55])) qui observent le même phénomène sur des couches d'oxydes obtenues par une méthode différente. Des charges sont observées dans des couches d'oxyde d'aluminium obtenues par croissance sous plasma : comme pour les couches d'oxyde anodique, ces charges sont négatives à la surface de l'oxyde, positives à l'interface métal/oxyde, et disparaissent lors d'un recuit à  $300^\circ C$ . On remarque que, dans les couches d'oxydes obtenues par ce mode de croissance, de fortes contraintes mécaniques s'exercent aussi.

Il est donc probable que lors du recuit de couches d'oxyde anodique la relaxation des contraintes mécaniques par migration des atomes ou de lacunes provoque le départ des charges électroniques.

On a donc d'un côté, incorporation de "sites" permettant de piéger des charges lors de la synthèse, et de l'autre côté, piégeage des charges dans ces sites. Le fait que la densité de charges soit relativement sensible à une élévation de la température, incite à penser que la description des charges, ici des électrons, en terme de bandes dans un réseau figé n'est pas adéquate mais qu'une description en termes de pièges decorrélés est plus plausible.

### **3.4 Influence des caractéristiques topographiques et électriques sur le dépôt et la diffusion de charges**

Nous montrons ici que la distribution initiale de charges n'est pas sans conséquence sur le dépôt de charges qui peut-être envisagé par la suite. Ainsi les deux expériences que nous décrivons ici ont été réalisées à l'aide du microscope à force électrostatique. La procédure suivie pour déposer des charges est celle qui a été décrite au chapitre 1 : la pointe du MFE est amenée au contact de la surface isolante à charger, tandis

qu'une tension de dépôt  $V_d^{21}$  est exercée entre elle et le substrat métallique de la couche isolante (le système forme alors l'équivalent d'une jonction MIM polarisée). Nous décrirons plus précisément le mécanisme de transfert de charges au chapitre suivant. Nous montrons que les couches d'oxydes qui ont été étudiées dans ce chapitre présentent, lors du dépôt de charges, des comportements qualitativement très différents.

### 3.4.1 Comportement "redresseur" des couches d'oxyde polarisées

#### Procédure de dépôts multiples

Le MFE permet de réaliser à quelques secondes d'intervalle plusieurs dépôts de charges en différents points d'une même zone de l'isolant. Ceci permet de s'affranchir des inhomogénéités de la surface à l'échelle millimétrique et de les observer à l'échelle submicrométrique. On a ainsi vu dans ce chapitre que le MFE permet de contrôler l'homogénéité de la densité superficielle de charge à cette échelle.

En pratique, plusieurs dépôts (une vingtaine) sont effectués successivement le long d'un segment sur la surface. Les dépôts sont distants d'environ 400nm de manière à être indépendants les uns des autres. On se place dans les conditions ad-hoc pour que la force  $F_\Omega$  mesurée soit proportionnelle à la quantité de charges transférées (*cf.* Chapitre 2). Après chaque dépôt la force électrique s'exerçant sur la pointe est enregistrée puis la pointe est déplacée au-dessus d'un nouveau point de la surface.

#### Expérience de dépôts multiples sur $Al_2O_3$ polarisé ou non

Le fait que les couches d'oxyde anodiques possèdent une polarisation propre altère leur comportement lors du dépôt de charges par MFE<sup>22</sup>. En effet des différences importantes de comportement vis à vis du dépôt de charges par MFE ont été observées entre des couches d'oxydes anodiques d'aluminium "non finies" et "finies". Nous attribuons cette différence à la plus forte quantité de charges *initialement incorporées* dans les couches "finies".

Nous avons étudié systématiquement la quantité de charges déposées en faisant varier, pour chacune de ces couches, la tension de dépôt selon la procédure de dépôts multiples décrite précédemment. La figure 7 représente ainsi la force exercée sur une pointe de MFE juste après dépôt pour plusieurs tensions de dépôt variant entre  $-20V$  et  $+20V$  par pas de  $2V$ . Les tensions de dépôt  $-20V$ ,  $0V$  et  $20V$  sont repérées sur la figure. La figure 7 (a) correspond à une couche d'alumine anodique

<sup>21</sup>La pointe étant systématiquement maintenue à la masse, c'est la contre-électrode qui est portée au potentiel  $V_d$ .

<sup>22</sup>La présence de charges de polarisation modifie le potentiel électrostatique à travers la couche isolant.

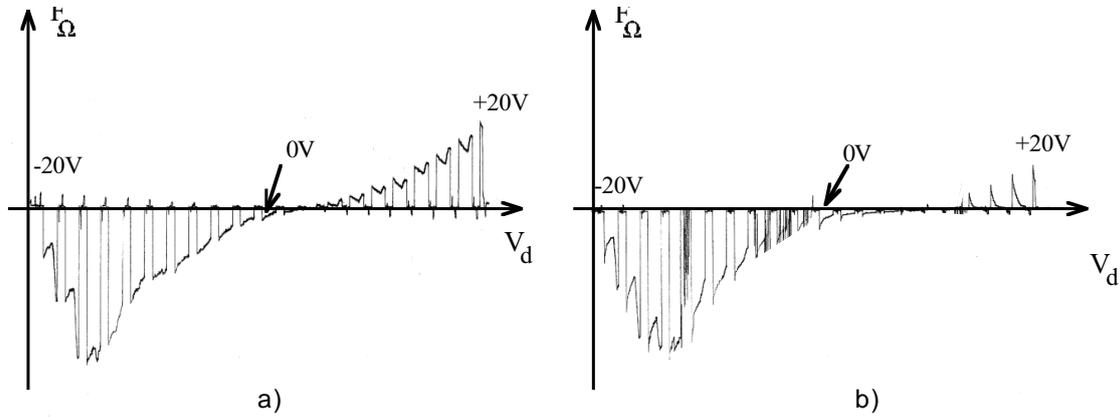


FIG. 7 – Comparaison entre les dépôts multiples sur des couches d'alumine "non finies" (à gauche) et des couches "finies" (à droite)

"non finie" de 60 nm d'épaisseur, tandis que la figure 7 (b) correspond à une couche d'alumine "finie" de même épaisseur<sup>23</sup>.

### Interprétation

La différence de comportement des deux types de couches d'oxyde vis-à-vis du dépôt de charges est patente sur la figure 7. Tandis que le dépôt de charges des deux signes est possible sur les échantillons "non finis", il existe une gamme de tension positives (entre 0V et 10V) pour lesquelles on ne peut déposer de charges négatives sur les couches d'oxyde anodique "finies". L'apparition de ce seuil est caractéristique des couches "finies". On remarque, en revanche, que le comportement de deux types de couches est semblable pour les tensions de dépôt négatives.

La différence majeure existant entre les couches "finies" et non "finies" est la quantité de charges incorporées lors de la synthèse. Cette quantité de charges modifie la configuration électronique d'équilibre dans les couches. Celles-ci sont représentées sur les figures 8 (a) et (b).

*Avant dépôt* : En supposant que la couche anodique est à l'équilibre avant le dépôt de charges par MFE, on peut définir une énergie de Fermi pour les électrons présents dans la couche. C'est l'écart à cet état d'équilibre qui est mesuré après dépôt.

L'alumine amorphe possède deux types de pièges électroniques : l'un, lié au désordre, forme un prolongement de la bande de conduction dans le gap de l'isolant (états d'Anderson), tandis que l'autre est lié aux impuretés incorporées dans la couche ; les pièges de ce type sont situés dans le gap (voir par exemple les articles de G. Blaise ([66]), d'Ozawa *et al.* ([47]), ou de Fleming *et al.* ([63])).

<sup>23</sup>L'épaisseur de la couche "finie" est en fait de l'ordre de 66nm. Cette différence est minime et ne joue pas de rôle dans notre discussion.

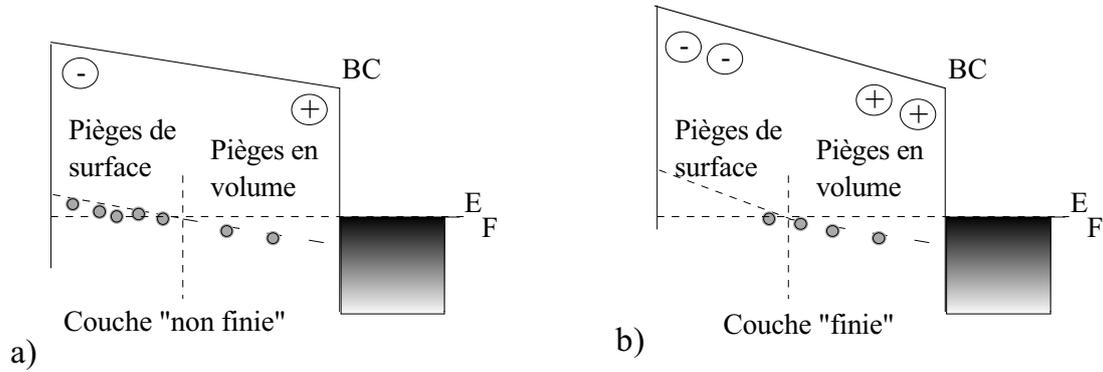


FIG. 8 – Structure électronique à l'équilibre des couches "non finies" (a) et "finies" (b).

La grande valeur du gap de l'alumine (généralement mesurée à  $8\text{ eV}$ ), ainsi que la faible vitesse de diffusion des charges déposées, suggèrent que le mécanisme de transport de charges à l'œuvre implique les pièges profonds, i.e. les pièges liés aux impuretés (voir la discussion sur le transport de charges dans les chapitres suivants et dans [11]). Les charges de polarisation produisant le champ électrique permanent dans les couches semblent être stables ([11]) après le dépôt : le potentiel de surface est revenu avant dépôt à sa valeur quelques minutes après le dépôt pour les couches minces. C'est pourquoi on considère, comme le suggèrent Parkhutik et Shershulskii ([62]), que ces charges ne sont pas perturbées lors du dépôt et restent fixes durant le processus de diffusion des charges déposées. L'existence de pièges dans l'alumine à quelques dixièmes d'eV sous le niveau de Fermi de l'aluminium est attestée dans la littérature ([55, 67]).

*Equilibre ou régime stationnaire lors du dépôt :* Lors du dépôt, la pointe reste au contact avec la surface d'alumine pendant  $100\text{ ms}$ . Pour des tensions relativement faibles (inférieures à  $20\text{ V}$  pour des échantillons plus épais), on a observé auparavant que la quantité de charges déposées n'évolue pas pendant une gamme de temps de dépôt allant de la ms à la seconde. C'est pourquoi il a été proposé par Sylvain Hudlet *et al.* ([8]) que la distribution de charges mesurées correspondait à une distribution d'équilibre du système formé par la pointe métallique et les pièges de surface de la couche d'alumine ([11]). Nous élargissons ici cette hypothèse en proposant que pour les faibles tensions de dépôt, il existe effectivement un état de "quasi-équilibre" entre les états de la pointe et les pièges de l'isolant. En revanche, la baisse brusque du nombre de charges déposées pour les plus fortes tensions n'est explicable qu'en prenant en compte la circulation de charges provenant de la contre-électrode. On se place alors plutôt dans le cadre d'un régime de courant quasi-stationnaire.

*Transfert de charges lors du dépôt :* La configuration électronique lors du dépôt, avant transfert de charges, est représentée sur la figure 9.

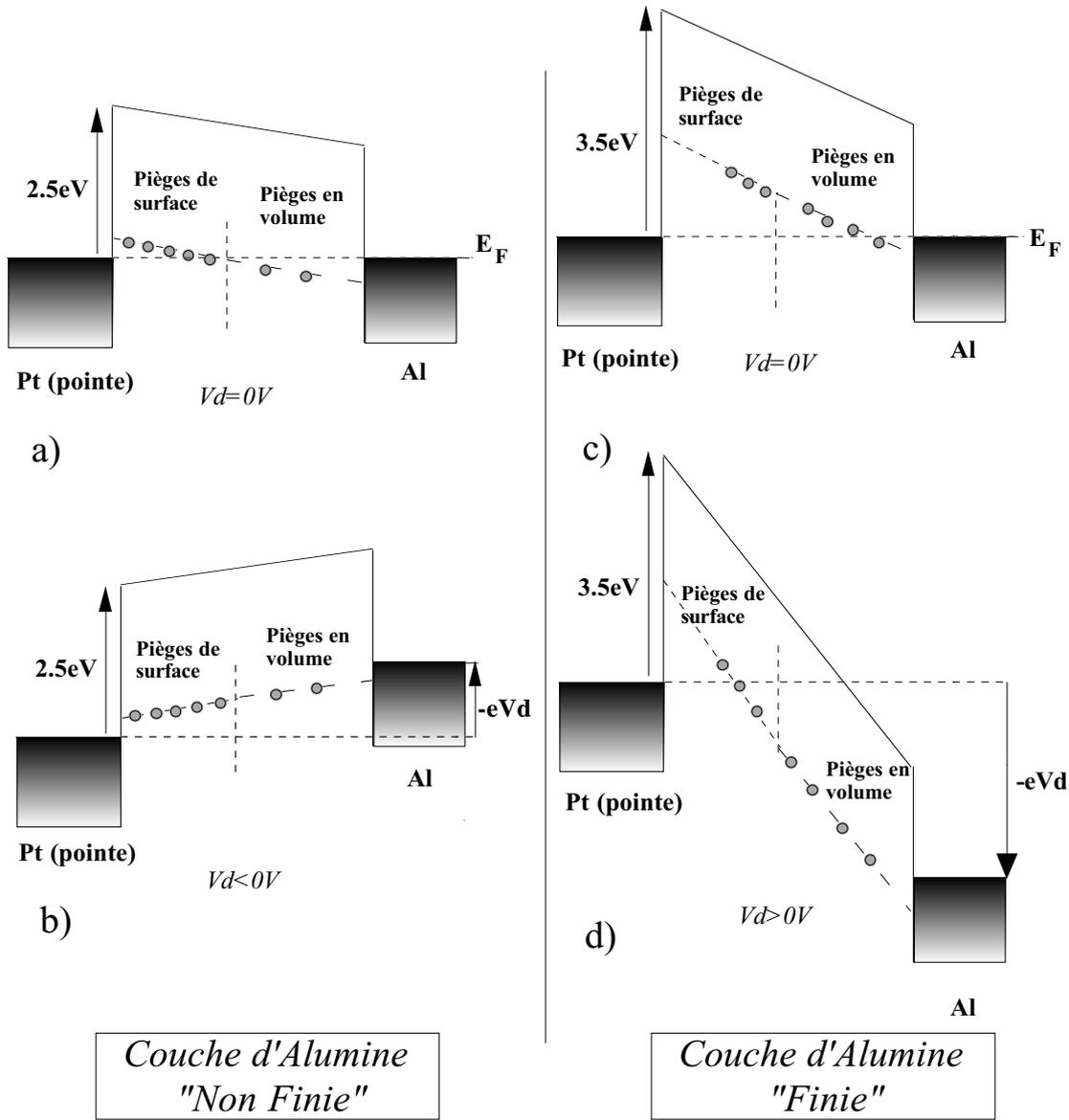


FIG. 9 – Structures électroniques, lors du dépôt de charges, des couches "non finies" ((a) et (b)) et "finies" ((c) et (d)) pour différentes tensions de dépôt.

Dans le cas des oxydes "non finis" on constate que des électrons susceptibles de se mouvoir lors du dépôt sont présents dans les pièges accessibles aux électrons de la pointe (par effet tunnel). Si la tension de dépôt est nulle ou positive, ces électrons sont transférés dans le volume de l'isolant (fig. 9 (a)) et laissent des pièges accessibles aux électrons de la pointe, on a alors "déposé" des charges négatives (le bilan de charges montrant un excès d'électrons dans la couche), tandis que si la tension de dépôt est négative (fig. 9 (b)) ces électrons peuvent passer dans la pointe par effet tunnel. On a alors "déposé" des charges positives.

Le fait que le potentiel de la surface d'une couche "finie" soit supérieur de 1 V par rapport à celui des couches "non finies" ne modifie pas ce raisonnement pour les tensions de dépôt négatives. Il en résulte une grande similitude de comportement des couches des deux types pour les tensions de dépôt négatives. En revanche, pour de

faibles tensions de dépôt positives ( $\bar{V}_d < 10 V$ ), le dépôt de charges n'a pas lieu dans le cas des couches "finies". La figure 9 (d) montre effectivement que peu de charges se meuvent dans la zone superficielle, initialement peu peuplée, et que les pièges de surface ont une énergie trop élevée pour que les électrons de la pointe puissent y être transférées par effet tunnel.

A l'appui de ce dernier argument, on peut mentionner le fait que le transfert devient possible lorsque  $V_d > 10 V$ , c'est-à-dire lorsque les pièges de la partie superficielle de la couche sont au niveau de l'énergie de Fermi du Platine. Dans ce schéma de bande plate, un raisonnement basé sur une règle de trois donne alors la valeur de l'abaissement de l'énergie du premier piège peuplé dans la couche ( $\approx 1 V$ ) et la distance séparant la surface de la couche de ce piège (environ  $3 nm$ ). La tension seuil de  $10 V$  est donc celle qui est nécessaire pour compenser l'élévation du potentiel de surface due aux charges de polarisation.

Pour les tensions de dépôt élevées ( $V_d \geq 16V$ ), le transfert de charges n'implique plus seulement les états de surface mais aussi le reste de l'isolant et la contre-électrode. Les charges positives déposées ( $V_d < 16V$ ) sont compensées par des électrons provenant de la contre-électrode. Pour  $V_d > 16V$ , les électrons injectés transitent dans les pièges de surface et sont dirigés vers la contre-électrode. Il s'agit alors d'un régime de courant stationnaire.

### Lien avec les expériences réalisées par le passé

Ce comportement redresseur des couches d'oxyde d'aluminium polarisées est aussi observé dans les oxydes de tantale. Il doit en outre être rapproché de l'asymétrie des courbes I-V observées sur des jonctions métal-isolant-métal d'oxyde où l'isolant est tantôt de l'alumine ([47, 68]) tantôt de l'oxyde de tantale ([63, 69]). Ces auteurs ont procédé à des expériences de caractérisation I-V de ces jonctions après avoir procédé à des recuits, donc après en avoir éliminé les charges de polarisation. Restent néanmoins deux facteurs qui rapprochent leurs expériences des nôtres :

- La polarisation des jonctions du fait de l'utilisation d'électrodes de natures différentes : à l'équilibre, ces jonctions sont naturellement polarisées. Cette explication est invoquée par Fleming pour expliquer le comportement redresseur des couches d'oxyde de tantale (cf. [63, 69, 70]). Liu montre qu'on recupère la symétrie des courbes I-V après traitement des surfaces à l'hydrogène, ce qui accrédite la corrélation qui a été établie entre les atomes d'oxygène et la présence de pièges.
- La présence des pièges de surface, même en l'absence de charges de polarisation, est prise en compte dans des mesures capacitives via l'introduction d'une capacité interfaciale ([71, 68]). Ces pièges sont peuplés lorsque la jonction est polarisée, ce qui se traduit par un comportement de type hystérésis des courbes I-V ainsi obtenues. Il semble ainsi que l'on puisse "repolariser" les couches d'oxyde en les soumettant à une différence de potentiel négative très

forte. Dans le cadre de notre description, cela revient à injecter des charges dans les états responsables de la polarisation intrinsèque des couches, états qui avaient été vidés au préalable lors d'un recuit de la couche. Hickmott souligne le fait qu'en établissant la différence des caractéristiques I-V de couches polarisées et non polarisées, on peut observer la caractéristique I-V liée aux seules charges de polarisation ([58]). Hickmott montre ainsi que ces charges se mettent en mouvement pour une différence de potentiel égale à 10 V dans des couches d'alumine anodique de même épaisseur que les nôtres. Ceci tend à prouver que certaines charges de polarisation sont mobiles et qu'elles correspondent à des niveaux d'énergie précis puisqu'on peut mettre en évidence l'existence d'une tension seuil pour leur mise en mouvement. Il est en revanche difficile d'affirmer si ces charges de polarisation sont bel et bien les mêmes que celles qui sont injectées dans l'isolant durant la fabrication de la couche.

### 3.4.2 Observation de la présence des canaux préférentiels de fuites à la surface de l'oxyde de tantale

Parmi les nombreux problèmes qui se posent lors de l'élaboration de couches diélectriques destinées à être intégrées dans des dispositifs électroniques, celui de l'inhomogénéité de leurs surfaces est primordial : en effet cette inhomogénéité affecte directement leurs caractéristiques électriques (résistivité, champ de claquage). La plupart des oxydes se caractérisent par une densité différente de celle du matériau à partir duquel on les fait croître. Il en résulte l'apparition de contraintes mécaniques<sup>24</sup> lors de la croissance de la couche d'oxyde. Dans le cas des oxydes anodiques, la relaxation de ces contraintes peut provoquer l'apparition d'inhomogénéités sous la forme de joints de grains, parois etc. Thompson *et al.* ([46]) ont ainsi proposé que les impuretés incorporées lors de la synthèse étaient rejetées dans des parois séparant des zones chimiquement plus pures de l'oxyde.

La résolution spatiale offerte par la MFE ainsi que sa capacité à effectuer des dépôts de charges localisés offrent la possibilité d'étudier l'influence de ces inhomogénéités sur la diffusion de charges déposées sur une surface d'oxyde anodique de tantale.

On effectue au préalable une caractérisation de la topographie d'une couche d'oxyde de tantale anodique. La figure 10 montre la topographie d'une couche "non finie" d'oxyde de tantale de 100 nm d'épaisseur. Celle-ci présente des irrégularités qui évoquent des joints de microcristallites.

La surface est un conglomérat de microcristallites de  $Ta_2O_5$ . On choisit d'injecter des charges en deux points de la surface représentée sur la figure 10 : l'un, proche de la frontière séparant deux microcristallites, l'autre, au milieu d'un microcristallite. Après chaque dépôt, la pointe balaye un segment entourant le dépôt de charges pendant plusieurs secondes afin qu'on puisse observer la dynamique de ces

<sup>24</sup>Généralement corrélées avec l'apparition de charges à l'interface matériau/oxyde.

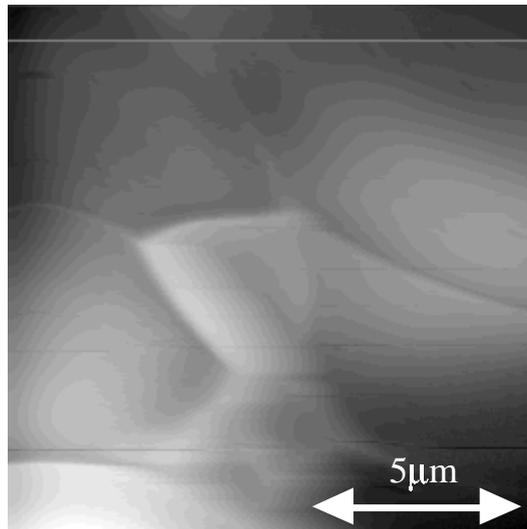


FIG. 10 – Topographie d’une couche d’oxyde de tantale de 100nm d’épaisseur avant dépôt. L’image électrique correspondante est représentée sur la figure 4 ( $Ta_2O_5$  ”non fini”)

charges.

On procède à un premier dépôt de charges au voisinage du joint (figure 11 (a)) : on voit le paquet de charges disparaître en une trentaine de seconde. Un deuxième dépôt est ensuite effectué loin du joint séparant les cristallites (figure 11 (b)) : on n’observe pas de fuite des charges ainsi déposées. On procède enfin à un troisième dépôt au même endroit que le premier (figure 11 (c)). Les charges déposées fuient aussi rapidement que celles que l’on a déposées lors du premier dépôt. On observe par ailleurs que les charges déposées lors du premier dépôt fuient lentement.

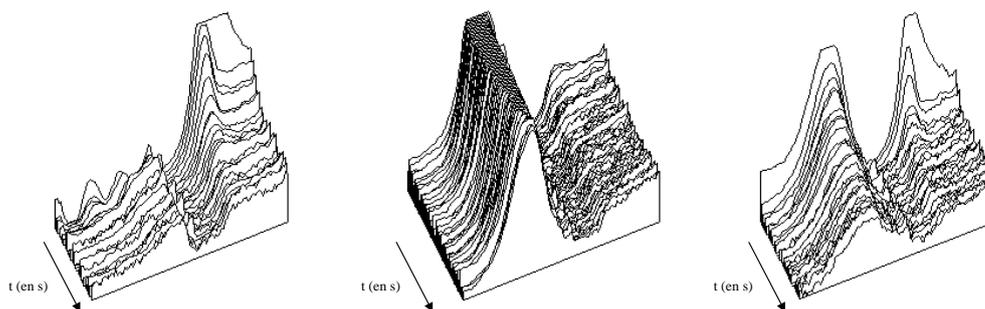


FIG. 11 – Décroissance de  $F_\Omega$  enregistrée pour 3 dépôts successifs et identiques. Le 1<sup>er</sup> et le 3<sup>ème</sup> dépôts ont été effectués à proximité (à environ 50nm) d’un joint de grain. Le 2<sup>ème</sup> dépôt a été effectué au milieu d’un microcristallite de  $Ta_2O_5$ .

Ces résultats suggèrent que la proximité d’un joint de grain influence notablement la vitesse de diffusion des charges déposées. Tandis que les charges déposées lors du deuxième dépôt demeurent quelques minutes, les charges déposées lors des 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> dépôts (réalisés au même endroit de la surface de l’échantillon) dispa-

raissent en quelques dizaines de secondes. Il semble donc que la présence de joints de grains modifie la vitesse de disparition des charges à travers la couche isolante. On s'est de plus assuré de la reproductibilité du processus de diffusion à cet endroit en déposant une même quantité de charges au même endroit de la surface à quelques minutes d'intervalle et en constatant que le processus de diffusion était le même.

Ce fait expérimental impose donc les plus grandes précautions lorsqu'on évoque la vitesse de fuite de charges à travers une couche isolante puisque l'inhomogénéité de la surface de ces couches joue un rôle non négligeable dans ce phénomène. Ainsi, il est difficile de comparer des expériences macroscopiques avec celles que nous décrirons par la suite puisque l'intérêt principal du MFE est de fournir un moyen de s'affranchir des inhomogénéités de surface. Du point de vue des applications technologiques des isolants, l'expérience simple que nous venons de décrire montre bien la nécessité de maîtriser une méthode de fabrication assurant l'homogénéité des couches à une certaine échelle. Les problèmes se posant actuellement sont orientés vers l'obtention de couches homogènes où les contraintes mécaniques sont supprimées *via* l'adjonction d'une couche isolante de raccordement.

## 3.5 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre les différents types d'expériences que l'on peut effectuer avec un MFE pour caractériser les propriétés électrostatiques d'une couche isolante. Nous avons focalisé notre attention sur des couches d'oxyde anodique car celles-ci nous seront utiles par la suite (on peut cependant étendre ce type d'étude à un grand nombre de matériaux différents). Les propriétés électrostatiques des couches anodiques ont été reliées aux propriétés structurales et électroniques de ces matériaux que l'on a pu déterminer entre autres par MFE. On a ainsi pu montrer l'influence de la polarisation permanente d'une couche anodique sur le dépôt de charges. De plus, l'analyse approfondie de la littérature et les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de proposer un modèle cohérent de la répartition des charges dans les oxydes anodiques. Les caractéristiques topographiques obtenues par MFE ont ensuite été mises en corrélation avec les propriétés électriques du matériau. Ce dernier type d'expérience présente un intérêt certain dans le cadre des études menées actuellement en vue d'améliorer les propriétés des matériaux destinés à la microélectronique.



# Chapitre 4

## Injection de charges par MFE

Le but de ce chapitre est de décrire des expériences de dépôt de charges par MFE sur des couches minces isolantes, et d'en extraire des informations sur l'injection de charges à l'interface métal/isolant ainsi que sur le mode d'injection, puis de progression, de ces charges dans la couche isolante.

On pourrait s'attendre à ce que la quantité de charges déposées (ou "injectées") lors de l'électrification par contact sur de telles couches dépende beaucoup de leur structure, dont on a vu au chapitre précédent qu'elle est relativement complexe dans le cas des oxydes anodiques d'aluminium. Cependant de nombreuses expériences d'électrification par contact de différents oxydes donnent des résultats similaires : différents matériaux isolants se comportent de la même manière lorsqu'on les charge à l'aide d'une pointe de microscope à force électrostatique (*cf.* Cunningham ([72]) et Hudlet ([8])). Nous donnons une interprétation de ce phénomène dans la première partie de ce chapitre consacrée à la description des expériences antérieures d'électrification par contact et à un rappel des questions encore ouvertes sur l'injection de charges par électrification de contact.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description de nos expériences de dépôt de charges sur les couches d'alumine. On y détaille la raison pour laquelle ces oxydes ont été choisis. Lors de l'injection de charges, deux paramètres expérimentaux permettent de contrôler la quantité de charges déposées : la tension de dépôt  $V_d$  ainsi que le temps de dépôt  $t_d$ . L'étude de la quantité de charges déposées, et de leur répartition, en fonction de ces deux paramètres, permettent, comme on en a donné un exemple au chapitre précédent, de caractériser les pièges dans lesquels les charges sont injectées ainsi que le mode de transport des charges dans la région d'injection.

La troisième partie est consacrée à l'interprétation des résultats de nos expériences dans le cadre d'un modèle de bande de l'isolant. Elle est bâtie autour de deux questions principales :

1. Quel est le paramètre qui contrôle réellement le transfert de charges entre un métal et un isolant ? S'agit-il de la différence de potentiel appliquée ou bien du champ électrique résultant ?

2. Le processus de transfert de charges entre le métal et l'isolant atteint-il un équilibre ou peut-on distinguer une évolution de la quantité de charges transférées en fonction du temps durant lequel le métal et l'isolant sont en contact ?

## 4.1 Electrification de contact

### 4.1.1 Introduction

Lorsque la pointe du MFE est amenée au contact d'une couche isolante sur laquelle les charges vont être déposées, l'ensemble pointe/isolant/contre-électrode forme l'équivalent d'une jonction Métal/Isolant/Métal (MIM) pendant quelques secondes. Des charges sont alors transférées entre la pointe et la surface de l'isolant. Cette injection ainsi que la progression des charges dans la couche isolante sont des processus de transport. Nous nous proposons dans ce chapitre d'exposer les résultats d'expériences de dépôt de charges réalisées par MFE et de montrer en quoi celles-ci permettent d'accéder à des informations portant sur la partie superficielle de l'isolant étudié. Les informations recherchées sont ici de deux types : il s'agit de caractériser la distribution spatiale et énergétique des pièges dans la couche superficielle ainsi que le mode de transport adopté par les charges dans cette couche.

Dans cette première partie, nous décrivons les résultats obtenus antérieurement dans le cadre d'expériences d'électrification de contact macroscopiques, ainsi que les interprétations qui en ont été données. Nous soulignons ensuite les différences existant entre les dispositifs macroscopiques et microscopiques. En guise d'illustration, on détaille ensuite la disposition des lignes de champ électrique créées par une pointe de MFE dans une couche mince isolante. Enfin nous décrivons les expériences de dépôt de charges par MFE réalisées antérieurement sur des couches isolantes épaisses.

### 4.1.2 Expériences macroscopiques de dépôt de charges par électrification par contact et/ou par application d'un champ

Le problème de l'électrification des matériaux est l'un des plus vieux problèmes de la physique ([73, 74]). Dans l'article de référence sur le sujet paru en 1980, J. Lowell et A. Rose-Innes ([75]) s'appuient sur le problème du transfert de charges entre deux métaux, dont résulte l'existence d'un potentiel de contact entre ces derniers, pour expliquer celui du transfert de charges entre un métal et un isolant, puis entre deux isolants. L'existence d'un niveau de Fermi, donc d'un état d'équilibre dans les matériaux isolants, n'est pas l'hypothèse la plus faible qui est formulée dans cet article : dans un isolant amorphe, comportant un grand nombre de pièges de différentes énergies, on peut s'attendre à un comportement de type vitreux des

charges injectées, comme en témoignent les nombreuses études sur les verres de Coulomb<sup>1</sup>. Le fait que les expériences macroscopiques soient difficilement reproductibles est certainement en partie lié au caractère "hors d'équilibre" des charges déposées.

Les expériences macroscopiques d'électrification par contact n'ont pas permis de trancher la question de la mise à l'équilibre des charges transférées (ou arrachées) dans l'isolant. Les hypothèses les plus couramment énoncées sont soit une mise à l'équilibre rapide avec le métal ( $\leq 1\text{ ms}$ ) d'une zone de surface présentant une forte densité de pièges ([75, 77]), soit son chargement progressif ([78]) nécessitant éventuellement plusieurs contacts successifs avant d'atteindre la saturation ([79]). Le principal problème auquel étaient confrontés les expérimentateurs était la détermination de la taille du contact entre le métal et l'isolant. La surface de contact peut changer d'un dépôt à l'autre, ou même par "vieillessement" du contact durant une phase de dépôt.

Les expériences macroscopiques d'électrification ont néanmoins permis d'évaluer la profondeur de pénétration des charges injectées dans l'isolant, celle-ci pouvant varier entre 30 nm ([80]) et  $1\ \mu\text{m}$  ([81]) d'un matériau isolant à l'autre. Dans le cadre de la description des isolants en termes de matériaux à large bande interdite, il est maintenant couramment admis que le transfert de charges est majoritairement d'origine électronique et que les charges transférées dans un isolant sont piégées dans des états localisés situés dans la bande interdite de l'isolant ([75]). Le transfert de ces charges du métal (au niveau de Fermi) vers ces pièges peut avoir lieu par effet Schottky (ou saut par dessus la barrière de potentiel à l'interface métal-isolant) activé thermiquement ou par effet tunnel. Lowell<sup>2</sup> et Lundström d'une part ([82, 83]) et Wolf *et al.* d'autre part<sup>3</sup> penchent pour cette deuxième hypothèse dans le cas des isolants à large bande interdite du fait de la trop grande valeur de l'énergie d'activation du premier mécanisme.

On remarquera que les calculs menés par Lundström et Lowell prennent en compte l'existence d'une barrière tunnel entre les états délocalisés du métal et les états localisés de l'isolant. Un tel couplage doit exister aussi entre les états de la bande de valence et de la bande de conduction de l'isolant d'une part et les états de la bande de conduction du métal d'autre part. Ce couplage induit une hybridation entre ces états, qui doit donc modifier leur énergie. La théorie montre qu'il apparaît alors des états localisés en surface dans le gap d'un isolant "parfait", i.e. sans piège dans le gap (ce sont les MIGS, pour Metal Induced Gap States, *cf.*

<sup>1</sup>Voir par exemple l'étude expérimentale de Fleming *et al.* ([76]) portant sur l'injection de charges dans une couche de  $Ta_2O_5$  dans une jonction MIM.

<sup>2</sup>Lowell établit un modèle simple à partir de pièges situés à proximité d'une barrière de potentiel et calcule la probabilité pour un électron piégé de traverser cette barrière et de passer dans le métal. Cette probabilité dépend d'une intégrale de transfert. Pour faciliter le calcul, l'intégrale de recouvrement est supposée nulle.

<sup>3</sup>[84], discussion basée sur des calculs Monte Carlo

[85, 86, 87]). Ces états permettraient un transfert de charges entre le métal et l'isolant. Les MIGS pourraient servir d'intermédiaire (de "marchepied") à l'injection de charges (transfert d'électrons) dans les pièges. En revanche les MIGS disparaissent lorsque le contact est rompu. Que deviennent les charges peuplant les MIGS dans ces conditions ? Si le mécanisme est adiabatique, on peut supposer qu'une certaine fraction de ces charges se retrouve dans la bande de conduction de l'isolant après le retrait de l'électrode métallique les ayant injectées. La mobilité des électrons dans ces bandes est alors suffisamment élevée pour que ceux-ci soient rapidement<sup>4</sup> évacués vers la contre-électrode ou capturés par des pièges du volume de l'isolant.

Un tel mécanisme est suggéré par Yu et al. ([79]) pour expliquer le fait que la quantité de charges transférées n'arrive pas à saturation lors d'un premier dépôt mais nécessite plusieurs contacts répétitifs au même endroit : les états intermédiaires sont donc implicitement des MIGS qui stockent les charges jusqu'à rupture du contact.

Ceci permet de souligner la différence existant entre les expériences consistant à maintenir le contact entre le métal et l'isolant pendant une durée  $t_c$  variable et celles qui consistent à pratiquer un grand nombre de contacts successifs de même durée en un point d'un isolant.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons effectué des expériences de dépôt de charge par MFE en faisant varier la durée du temps de contact entre la pointe et la surface isolante, qu'on appellera par la suite temps de dépôt  $t_d$ .

### **Injection de charges dans une jonction MIM**

De nombreuses études expérimentales ont été consacrées aux jonctions MIM : Celles-ci sont actuellement le système expérimental le plus employé pour caractériser le transport dans les couches isolantes, en régime transitoire ou permanent (*cf.* Hesto ([88]) ainsi que Lampert et Mark ([89]) pour de nombreux exemples). Dans le cadre de cette étude, il est possible de mesurer les effets de la polarisation, due aux charges injectées dans l'isolant, sur les propriétés de conduction de ces mêmes isolants et d'en tirer des informations sur la quantité de charges piégées ainsi que sur leur position. En considérant un système équivalent à la jonction  $Pt - Al_2O_3 - Al$  ([90]) ou très proche ( $Au - Al_2O_3 - Al$ , [58]), on peut charger la jonction à l'interface Métal/Isolant, puis mesurer les effets de cette polarisation sur les caractéristiques I-V de la jonction.

Il faut cependant que l'on se rappelle que les jonctions MIM sont généralement à l'équilibre avant qu'on ne les polarise, ce qui n'est pas le cas dans les expériences macroscopiques ou microscopiques d'électrification par contact, où la jonction métal/isolant est formée en même temps qu'on la polarise. Dans le cas usuel de la jonction MIM à l'équilibre, on peut définir un niveau de Fermi commun aux deux métaux

<sup>4</sup>i.e. la disparition des charges n'est pas visible à l'échelle de temps à laquelle nous avons accès si le mécanisme ne s'accompagne pas de piègeages-dépiégeages dans le volume de l'isolant.

et à l'isolant ([75]). Si, initialement, les énergies de Fermi ne sont pas identiques, il se produit un transfert de charges aux deux interfaces métal/isolant dont résulte l'ajustement des énergies de Fermi ([88]). Les propriétés de conduction de l'isolant sont alors très influencées par la nature du contact métal/isolant<sup>5</sup>, qui provoque le phénomène de "courbure des bandes" aux interfaces. Lorsque la pointe du MFE est amenée au contact de la surface de l'isolant, ce transfert de charges n'a évidemment pas encore eu lieu.

### 4.1.3 Cartographie du champ dans une couche mince isolante - Influence sur l'état de l'isolant

#### Effets géométriques dans un système microscopique.

On ne peut réduire le système pointe/isolant/contre-électrode à un système à une dimension lorsque la pointe est en contact avec la surface de l'isolant. Dans une jonction MIM usuelle, la surface des électrodes est très supérieure au carré de l'épaisseur de la couche isolante ; ceci permet de négliger dans un premier temps les effets de bords. Dans ce cas, la jonction sera modélisée comme une structure à 1D.

Dans le cas du système considéré ici, le rayon de l'apex de la pointe peut être très inférieur à l'épaisseur de la couche isolante. La géométrie de la pointe joue alors un rôle important durant le dépôt de charges. De fait, on constate que l'étendue des paquets de charges obtenus par électrification par contact sur des isolants homogènes est beaucoup plus grande que la taille du contact établi provisoirement entre la pointe et l'isolant, et ce, même en prenant en compte l'élargissement apparent du paquet de charges dû aux interactions pointe-charges (*cf.* chapitre 2). Il apparaît donc nécessaire de caractériser les processus de transfert de charges dans les 3 dimensions d'espace<sup>6</sup>.

On discutera l'allure des lignes de champ électrique dans l'isolant dans les deux configurations suivantes : pointe relevée (observation) et pointe au contact (dépôt), afin de caractériser le champ électrique responsable de l'injection et de la progression des charges dans l'isolant dans ces deux configurations. On décrit ici le champ créé par la pointe dans l'isolant lorsqu'elle est maintenue à distance de la surface pour souligner les différences qualitatives entre les lignes de champ dans les deux configurations. Par ailleurs la configuration "pointe relevée" sera évidemment utile au chapitre suivant où sera décrite la dynamique des charges après dépôt.

<sup>5</sup>A l'interface métal/isolant, le signe de la différence initiale entre les énergies de Fermi détermine la nature du contact, bloquant (ou Schottky) si des électrons sont transférés vers le métal, ohmique si des électrons sont injectés dans l'isolant ([88]).

<sup>6</sup>Ces 3 dimensions sont réduites à 2 dimensions du fait de la symétrie cylindrique du système pointe/isolant/contre-électrode.

## Deux configurations expérimentales distinctes : pointe au contact et pointe relevée

Le champ électrique induit dans la couche isolante par une différence de potentiel entre la pointe du MFE et la contre-électrode peut être le moteur du transport de charges dans certaines circonstances. C'est le cas lorsque des charges sont transférées de la pointe vers l'isolant par électrisation de contact<sup>7</sup> (ou lorsque l'on examine une surface en atmosphère humide ; la pointe est alors relevée)<sup>8</sup>. Il est donc important de connaître précisément la direction et la valeur de  $\vec{E}$  dans ces deux configurations.

Nous considérons ici que la couche mince isolante est un diélectrique linéaire, homogène et isotrope. Si l'isotropie du diélectrique est manifeste car les isolants qui ont été examinés durant ce travail de thèse étaient toujours amorphes<sup>9</sup>, les deux autres propriétés ne sont rigoureusement valables que dans certaines conditions : Il est peu probable que la couche d'oxyde anodique d'aluminium ait une permittivité constante sur toute son épaisseur puisqu'elle présente des variations de densité et de composition d'une de ses faces à l'autre. De plus, lorsque la pointe de MFE est amenée au contact d'une couche isolante, le champ électrique peut atteindre localement une valeur supérieure au champ de claquage du matériau, dont la réponse n'est alors plus linéaire. On négligera la variation de la permittivité du matériau de l'ordre de quelques %, celles-ci ne modifiant que faiblement l'allure des lignes de champ dans le matériau. Nous discuterons le cas de la non-linéarité de la réponse dans le cadre de la description de l'injection des charges. En revanche, lorsque la pointe balaye la surface à une distance d'environ  $50\text{ nm}$ , la réponse de l'isolant est certainement linéaire : le champ créé par la pointe dans l'isolant est d'autant plus faible que la constante diélectrique de la couche est élevée, et est très inférieur au champ de claquage dans les conditions rencontrées lors de nos expériences.

On peut déterminer numériquement l'allure des lignes de champ et leur intensité par la méthode des charges équivalentes ou par la méthode des éléments finis. Ces deux méthodes donnent des résultats semblables et sont utilisées aussi bien dans le cas de la pointe relevée que dans celui de la pointe au contact de la surface isolante.

---

<sup>7</sup>Il se produit aussi un déplacement de charges dans le volume de l'isolant lorsque l'on modifie la tension de lecture du MFE d'une quantité  $\Delta V_0$  : ce déplacement se traduit par une réponse transitoire de la force appliquée sur la pointe, que l'on ne peut confondre avec une relaxation de type capacitif en raison de sa dissymétrie en fonction de  $\Delta V_0$ . Cette réponse "retardée" des charges de l'isolant sera présentée au chapitre suivant dans le cadre de l'étude de la relaxation des charges observée par MFE.

<sup>8</sup>Des dipôles se rassemblent alors sous la pointe ; *cf.* [33, 9]. Nous ne discuterons pas cet aspect du transport par la suite.

<sup>9</sup>En fait, il n'est pas impossible qu'il existe une anisotropie de la structure des oxydes anodiques, due à la méthode de synthèse employée qui privilégie une direction perpendiculaire à la surface du substrat, le long de laquelle un champ électrique important est exercé. Il est cependant difficile de savoir à quelle échelle se manifeste cette anisotropie (*cf.* chapitre 3).

## Carte du champ par la méthode des charges équivalentes

La méthode des charges équivalente a été exposée au chapitre 2. Lorsque la pointe est éloignée d'une distance  $z > R$  de la surface du matériau, où  $R$  est le rayon de l'apex de la pointe, on peut négliger la contribution des charges images dans la pointe. On obtient alors la *figure 2* du chapitre 2, dont on extrait les valeurs du champ selon deux directions  $\vec{r}$  et  $\vec{z}$  en différents points du matériau.

Lorsque la pointe est amenée au contact de la surface isolante, le traitement par la méthode des charges équivalentes nécessite la prise en compte des charges images à l'apex de la pointe. On observe alors une divergence du champ à l'apex de la pointe, due à la proximité des charges équivalentes et de leurs images<sup>10</sup>. En l'absence de charge externe, cette divergence est remplacée par une simple discontinuité du champ.

À plus grande distance de la pointe, en revanche, la méthode des charges équivalentes fournit une bonne description des lignes de champ. Les variations des deux composantes de  $\vec{E}$  en fonction de  $r$  et  $z$  sont représentées sur la *figure 1* pour les paramètres suivants : la pointe a une angle d'ouverture au sommet de  $30^\circ$ , le rayon de l'apex est de  $20 \text{ nm}$ <sup>11</sup> et la pointe est successivement considérée au contact de la surface (colonne de gauche) et distante de  $50 \text{ nm}$  de la surface (colonne de droite) ; l'épaisseur de la couche diélectrique est de  $60 \text{ nm}$  et sa permittivité de  $8$  (ce qui correspond aux couches d'alumine sur lesquelles ont été effectuées nos expériences).

Lorsque la pointe est éloignée de la surface de l'isolant, on remarque qu'à  $r$  fixé, la composante  $E_z$  est presque constante à travers toute l'épaisseur de la couche, tandis que  $E_r$ , pris à  $z$  fixé, varie de manière importante mais reste très inférieur à  $E_z$  : on peut donc considérer que l'effet principal induit par la pointe dans l'isolant est l'apparition d'un champ électrique perpendiculaire à la surface de celui-ci et uniforme à travers son épaisseur.

Dans le cas où la pointe est maintenue au contact de la surface, la composante de  $\vec{E}$  suivant  $\vec{z}$  est très grande directement sous la pointe ( $r = 0 \text{ nm}$  sur la figure 1) du fait d'un effet de pointe<sup>12</sup>. Cet effet de pointe engendre au voisinage de l'apex un champ très supérieur au champ que l'on obtiendrait avec une jonction MIM

<sup>10</sup>Remarquons qu'au voisinage de l'interface pointe/isolant, une charge extérieure verra effectivement une divergence du champ due à sa propre charge image dans la pointe (voir par exemple Jackson ([12])) mais cette dernière n'est pas prise en compte dans le traitement des charges équivalentes que nous exposons ici, où l'on ne considère pas de charges injectées.

<sup>11</sup>Ces valeurs sont celles qui sont mesurées habituellement sur les pointes que nous utilisons.

<sup>12</sup>En première approximation, on peut avoir une idée de la manière dont le champ varie à travers la couche en considérant le cas d'un condensateur sphérique de petit rayon  $R_t$ , rayon de l'apex de la pointe, et de grand rayon  $R_t + d$ , où  $d$  est l'épaisseur de la couche isolante. Le champ varie alors d'un facteur  $\left(\frac{R_t+d}{R_t}\right)^2 \approx 16$  ici, rapport qu'on ne retrouve pas sur la figure. Ceci montre les limites de la méthode des charges équivalentes au voisinage de la pointe.

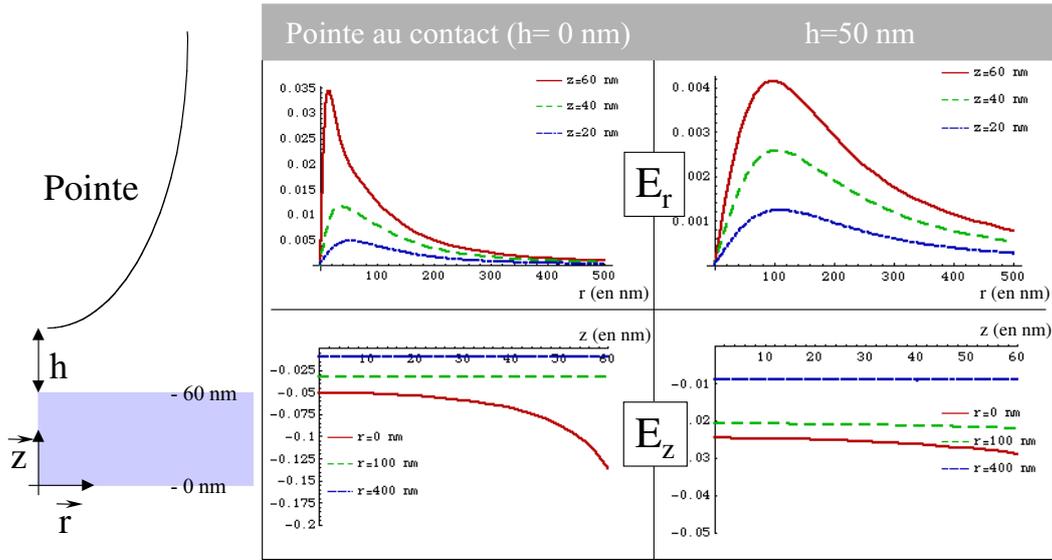


FIG. 1 – Composantes de  $\vec{E}$  selon  $\vec{r}$  et  $\vec{z}$  calculées par la méthode des charges équivalentes. La tension est fixée à 6 V

classique. Il n'est donc pas justifié de négliger la composante de  $\vec{E}$  parallèle à  $\vec{r}$ .

### Calcul de $\vec{E}$ par la méthode des éléments finis

À mesure que la distance pointe/surface diminue, l'influence des charges images devient de plus en plus importante (*cf.* chapitre 2). Celles-ci doivent donc être incluses dans le modèle des charges équivalentes, ce qui complique ce type de traitement. Il est alors plus aisé de résoudre l'équation de Poisson par une méthode de type "éléments finis". Les résultats présentés ici ont été obtenus par Thierry Mélin de l'I.E.M.N. à Lille, à partir d'une configuration identique à celle décrite plus haut. La *figure 2* représente les équipotentielles obtenues par cette méthode pour  $h = 0$  nm (a) et  $h = 50$  nm (b). Les équipotentielles sont très rapprochées au voisinage de la pointe et épousent la forme de l'apex. Il en résulte qu'au voisinage immédiat de la pointe,  $E_r \max \approx E_z \max$ . Les composantes  $E_r$  et  $E_z$  du champ déduites de ce calcul sont représentées sur la *figure 3*. Ici encore on remarque que la valeur du champ électrique varie énormément suivant la direction  $\vec{z}$  lorsque la pointe est au contact en  $r = 0$  : L'intensité du champ varie d'un facteur  $\approx 9$  de la surface de l'isolant à l'interface isolant/contre-électrode.

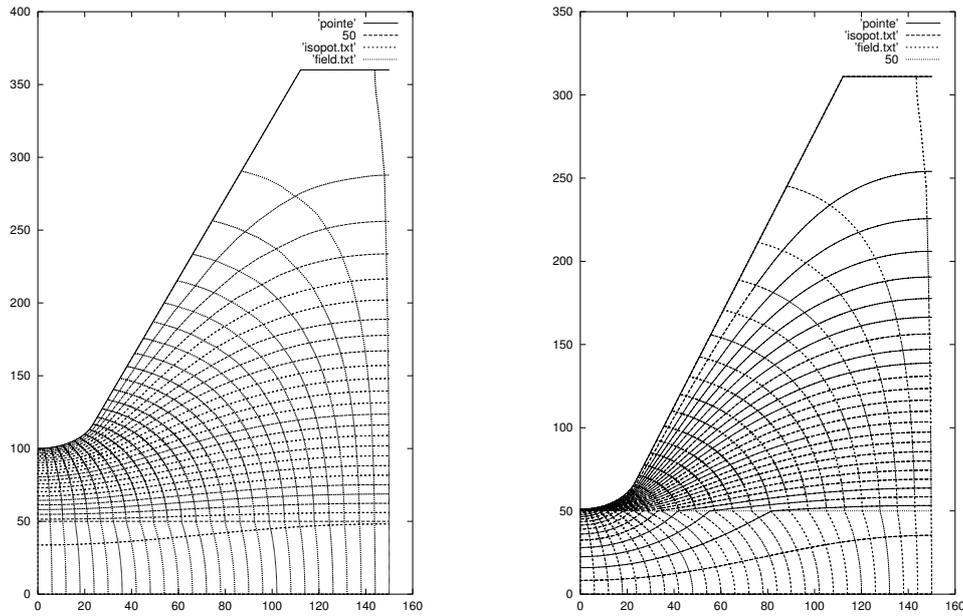


FIG. 2 – Equipotentiels et lignes de champ calculées par la méthode des éléments finis. (a) La pointe est à une distance de 50 nm de la surface de l’isolant ; (b) La pointe est au contact de la surface (d’après T. Mélin).

### Conséquences

L’allure des lignes de champ suggère que les charges sont injectées suivant les directions  $\vec{z}$  et  $\vec{r}$ . Lorsque la pointe est en contact avec la surface isolante, on peut prévoir un phénomène d’étalement rapide du paquet de charges parallèlement à la surface de l’isolant car  $E_r$  croît rapidement dans un premier temps pour atteindre un maximum pour  $r \approx R_t$ , puis décroître lentement. En particulier, si l’étalement des charges à la surface est piloté par une valeur seuil du champ électrique, *i.e.* en deçà de laquelle une charge est piégée pendant une durée supérieure au temps de dépôt  $t_d$  : le rayon limite pour lequel le champ radial atteint cette valeur seuil peut être beaucoup plus grand que le rayon de l’apex de la pointe.

L’autre information que l’on peut tirer de l’allure des lignes de champ est que, même le long de la direction parallèle à  $\vec{z}$ , le champ ne peut être considéré comme constant comme il le serait dans une jonction plane <sup>13</sup>.

Il en résulte enfin que la progression des charges le long de la direction  $\vec{z}$  doit être comparée avec précaution aux résultats obtenus lors d’expériences de dépôt

<sup>13</sup>Ici l’épaisseur de la couche est de 50 nm, le rayon de l’apex de 20 nm. En reprenant le calcul du condensateur sphérique, on constate que le champ doit décroître d’un facteur  $\left(\frac{20+50}{20}\right)^2 = 12.25$ . Le calcul de Thierry Mélin montre que le champ décroît d’un facteur 9 seulement d’une interface à l’autre. Cette différence peut être attribuée à la géométrie approximative adoptée mais aussi au fait que le champ à l’interface isolant pointe est légèrement sous-estimé car la pointe est en fait à 1 nm de la surface pour éviter l’apparition d’une divergence au point de contact.

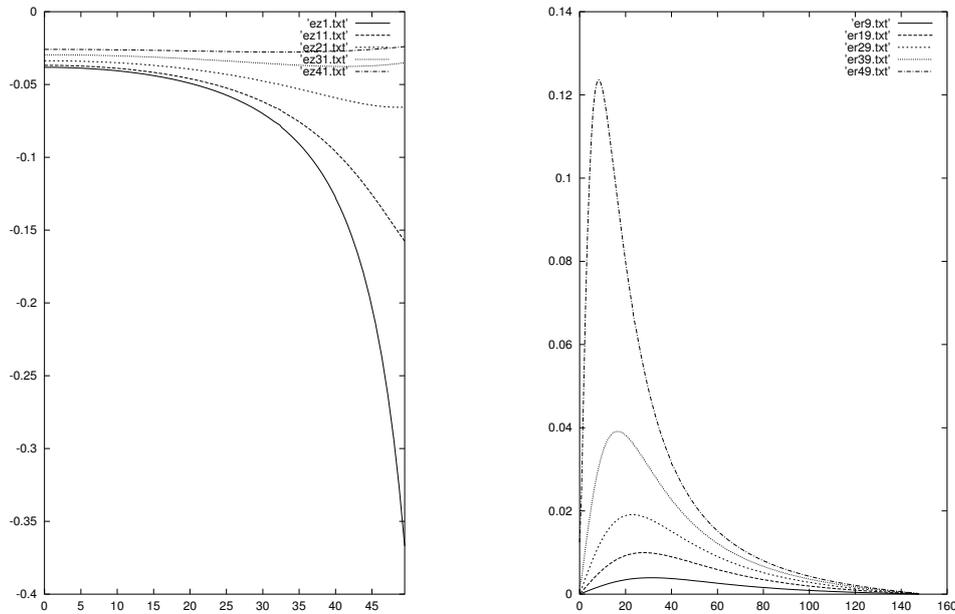


FIG. 3 –  $E_z$  (g) et  $E_r$  (d) calculées par éléments finis. Les différentes lignes correspondent à différents  $r$  (resp.  $z$ ) : par exemple, la figure de gauche présente les valeurs de  $E_z$  calculées dans la couche lorsque la pointe est au contact de la couche isolante pour différentes valeurs de  $r$  (d’après T. Mélin).

macroscopiques d’une part et d’injection de charges dans des jonctions MIM d’autre part. Il se peut en particulier que le champ de claquage soit facilement atteint sous la pointe lors du dépôt et ce, même pour de faibles tensions. Le champ n’étant pas uniforme, il n’est pas certain que cela provoque l’apparition d’un courant de claquage ou que cela modifie la structure ainsi que les caractéristiques électriques de l’isolant sur toute son épaisseur. Il est cependant fort probable que la zone de contact entre la pointe et l’isolant soit modifiée, structurellement et électriquement. Sur des couches minces, Elizabeth Boer a ainsi évoqué la possibilité qu’un claquage se produise effectivement sous la pointe pour expliquer une disparition rapide des charges au centre de la distribution ([91]). Comme nous le montrerons au chapitre 5, nous n’avons pas observé de tels comportements lors des nos expériences.

Il ne fait aucun doute que la valeur élevée du champ au niveau du contact rend celui-ci *injecteur*, selon l’appellation courante ([88, 89]), et ce, quelle que soit la nature initiale du contact équivalent considéré dans le cadre de la jonction plane à l’équilibre. C’est là la caractéristique principale des contacts ponctuels selon Lampert et Mark ([89]) : cette caractéristique est indépendante du type d’isolant considéré et explique partiellement la similitude du comportement constaté pour des isolants de types différents.

#### 4.1.4 Expériences antérieures de dépôt de charges par MFE

Plusieurs groupes de recherche ont réalisé des expériences de dépôt de charges par électrification de contact depuis la mise au point du MFE et les premiers travaux de Stern et Schönenberger ([19, 17, 18, 23, 92, 10]). Ceux-ci ont remarqué que la taille des dépôts de charges (réalisés pour des temps de contact entre la pointe et l'isolant de l'ordre de quelques millisecondes) était bien supérieure à la taille supposée de la surface de contact entre la pointe et l'isolant ([10]). On peut dès lors se demander si le transfert se produit bien par contact entre la pointe et l'isolant, ou si les charges sont émises en différents points de la surface de la pointe, par émission de champ, ou simplement par ionisation du gaz ambiant. Deux phénomènes de transfert de charges seraient alors en compétition, l'un par contact, l'autre par ionisation de type "Corona" (voir par exemple [93]). Nous montrerons par la suite que l'étude de la quantité de charges déposées en fonction du temps de dépôt ainsi que la forme de tels dépôts conduisent à rejeter cette hypothèse. Une preuve plus directe a été récemment apportée par Raphaëlle Dianoux *et al.* ([94]) qui ont montré que le dépôt sur des surfaces anisotropes et inhomogènes respecte l'anisotropie et l'inhomogénéité de ces surfaces comme le montre la *figure 4*. Des charges injectées à l'interface apex/isolant s'étalent dans les directions de conduction plus faciles, qui coïncident ici avec la chaîne d'agrégats de nanocristaux de silicium : il n'y a donc pas de "saupoudrage" de la surface par la pointe mais bien injection des charges au niveau de l'apex de la pointe (ou dans une zone très proche de quelques dizaines de nanomètres). La carte des lignes de champ dans la zone de contact telles que nous les avons décrites au paragraphe précédent permet de comprendre ce phénomène.

#### Relation entre la quantité de charges déposées et la tension de dépôt pour des couches épaisses

Cunningham ([72]) et Saint-Jean *et al.* (la *figure 5* reproduit la variation de  $F_{\Omega}$  en fonction de  $V_d$  ([10])) ont montré que la quantité de charges transférées lors du contact varie linéairement en fonction de la tension appliquée entre la pointe et l'isolant pour des *couches épaisses d'isolants homogènes*<sup>14</sup>, ce qui correspond donc à des champs d'injection modérés. Un comportement analogue a été observé à l'échelle macroscopique par Lowell *et al.* ([95, 96]) avec des contacts  $Au/SiO_2$  et  $Mg/SiO_2$

On reprend ici l'argumentaire de Sylvain Hudlet dans sa thèse, qui est aussi développé par Saint-Jean *et al.* dans ([10]). Ce modèle s'appuie sur la théorie générale des transferts de charges vers des états de surface de l'isolant, élaborée par A. Cowley et S. Sze ([97]) D. Hays ([98]) et Lowell ([99]), et dont une version simplifiée est exposée dans Lowell ([75]). On interprète ce phénomène comme une mise à l'équilibre des états de surface de la couche isolante avec le métal. Ces états de surface sont

<sup>14</sup>On a vu au chapitre précédent que le dépôt sur des couches minces "finies" ou "non finies" ne conduisait pas à la même conclusion.

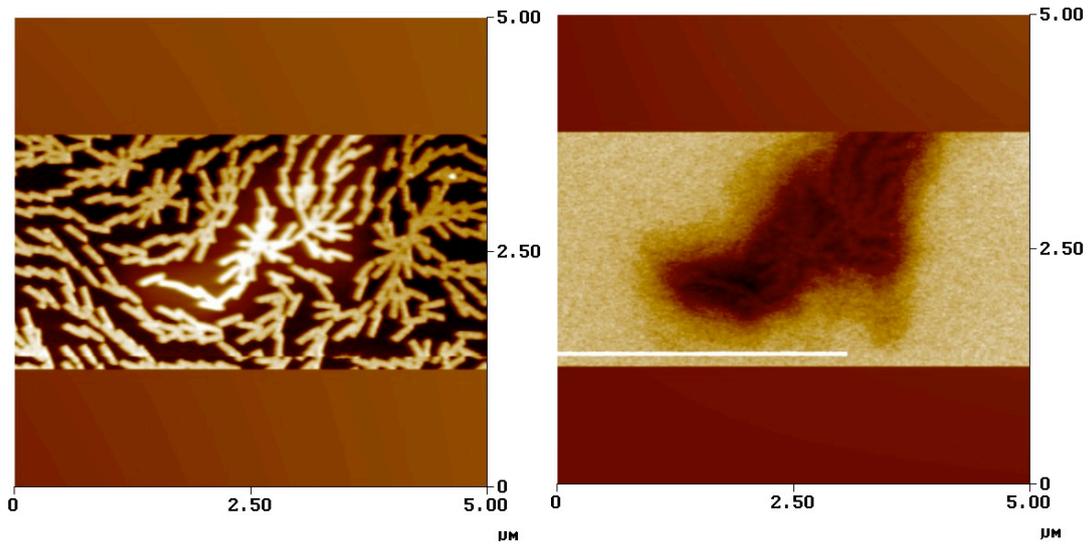


FIG. 4 – Signaux topographiques (gauche) et électriques (droite) observés par MFE après dépôt de charges sur des nanocristaux de silicium dispersés dans une matrice de  $SiO_2$ . Les nanocristaux de silicium (en jaune sur l'image du haut) ne sont pas disposés de manière homogène dans la matrice isolante. Le dépôt de charges, détecté par le signal électrique, reproduit le motif visible sur le signal topographique (expérience réalisée par Raphaëlle Dianoux *et col.* (LEPES, Grenoble)).

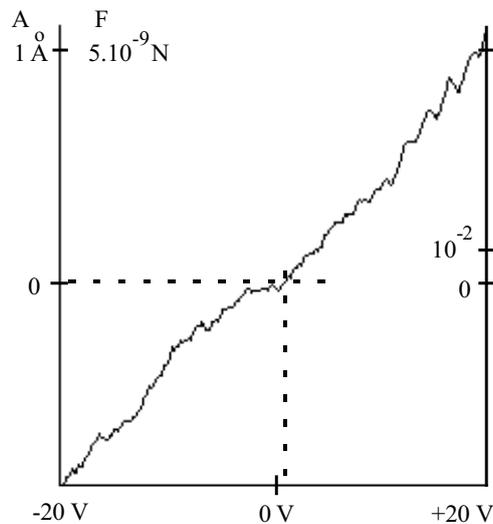


FIG. 5 – Enregistrement de la force  $F_{\Omega}(V_d)$  pour 21 dépôts effectués sur une surface d'alumine de  $300\text{ nm}$  d'épaisseur. D'après la thèse de Sylvain Hudlet ([8])

des états électroniques localisés, en grand nombre dans une zone d'environ  $30\text{ nm}$  de profondeur à partir de la surface de l'isolant. Leur énergie se situe dans la bande interdite de ce matériau. Le paramètre de mise à l'équilibre est le potentiel chimique : sa valeur (correspondant au niveau de Fermi du métal) est identique dans l'isolant et dans le métal lorsque ceux-ci sont en équilibre.

Le potentiel chimique s'écrit en fonction du potentiel de surface  $\phi_s$  de l'isolant,

créé par l'excès de charge présentes dans cette zone. En particulier, à l'équilibre, et en supposant que l'énergie de Fermi du métal ne varie pas durant le transfert de charges du fait de sa grande densité d'état au niveau de Fermi, le nombre de charges transférées est, par unité de surface :

$$N = \int_{\mu_0}^{\epsilon_F + eV_d - e\phi_s} n(E) dE \quad (4.1)$$

Ici  $\mu_0$  est le niveau de Fermi de la zone superficielle de l'isolant avant contact,  $n(E)$  la densité superficielle d'états de l'isolant. Les pièges se remplissent jusqu'à ce que les deux niveaux de Fermi coïncident, ce que traduit la borne supérieure de l'intégrale. Celle-ci prend en compte la modification du potentiel du métal <sup>15</sup> par l'opérateur et l'élévation du potentiel local de l'isolant due à l'arrivée de charges supplémentaires. Remarquons qu'un même nombre de charges, de signes opposés, s'accablent à la surface du métal. C'est la présence de ce "dipôle" qui est responsable de la chute de potentiel  $\phi_s$  entre le métal et l'isolant. On définit naturellement le potentiel de contact de la jonction comme étant  $V_c = \frac{\epsilon_F - \mu_0}{e}$ , par analogie avec le problème du contact entre deux métaux.

Deux configurations limites peuvent expliquer le fait que  $\phi_s$ , qui est effectivement mesurée après dépôt (on définit la tension de référence avant dépôt : elle correspond à une absence de transfert) est proportionnelle à  $V_d + V_c$ .

1. La première correspond à une faible densité de charges de surface, dont la densité d'états  $n_0$  est uniforme en énergie dans toute la bande interdite. Le faible nombre d'états permet de considérer que le nombre de charges transférées est petit, et donc de négliger le potentiel  $\phi_s$  créé par ces charges. Puisque la densité est uniforme, on a :

$$\begin{aligned} \sigma_s &= -Ne \\ &= -n_0 e(-eV_c - eV_d) \\ &= n_0 e^2(V_c + V_d). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Le fait que le domaine de linéarité de  $F_\Omega \propto \phi_s$  s'étende sur une gamme de tension de l'ordre de 40 V comme le montre la figure 5 invalide cette hypothèse car la largeur du gap dans l'oxyde étudié, ici l'alumine, est de l'ordre de 10 V : d'après ce modèle le domaine de linéarité de la force mesurée ne devrait pas excéder la largeur du gap.

2. L'autre hypothèse repose au contraire sur le fait que la densité d'états de surface est suffisamment grande pour que le potentiel créé par les charges transférées compense la différence de potentiel appliquée. Dans ce cas, la densité superficielle de charge s'écrit :

$$\begin{aligned} \sigma_s &= -Ne \\ &= -n(\mu_0)(-eV_c - eV_d + e\phi_s). \end{aligned} \quad (4.3)$$

<sup>15</sup>Dans nos conventions, et pour rester cohérent avec la suite du texte, un potentiel  $V_d$  est toujours appliqué à l'isolant, ce qui revient à appliquer un potentiel  $-V_d$  au métal.

Lorsque  $n(\mu_0)$  devient très grand, il faut que  $V_c + V_d - \phi_s$  tende vers 0 pour que  $\sigma_s$  soit finie. Dès lors  $F_\Omega \propto \phi_s \propto V_c + V_d$ .

C'est ce deuxième modèle qui a été adopté pour expliquer le comportement de la force exercée sur la pointe en fonction de la tension d'injection en raison de l'absence de saturation de la quantité de charges injectées sur des couches épaisses comme le montre la *figure 5* : la densité superficielle de charges (en fait obtenue par intégration de la densité volumique sur une profondeur de 30 nm) déduite de ce calcul est de  $10^{19} m^{-3}$ . L'hypothèse de l'équilibre est ici nécessaire pour que l'on puisse considérer l'existence d'un niveau de Fermi dans la couche superficielle. Elle repose sur le fait que le nombre de charges injectées est quasiment constant si on fait varier le temps de dépôt entre 1 ms et 500 ms. Nous discuterons plus amplement la validité de cette hypothèse après l'exposé des expériences réalisées sur des couches plus minces.

## 4.2 Etude expérimentale du dépôt de charges par MFE

### 4.2.1 Méthode

Les expériences que nous décrivons par la suite ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec pour éviter les pollutions diverses pouvant influencer le mécanisme de dépôt<sup>16</sup>([8, 9, 10]).

#### Choix de l'épaisseur de la couche

Nous avons effectué des expériences de dépôt de charges sur les surfaces d'oxyde isolant suivantes :

- des couches d'alumine anodique de 15nm à 100 nm d'épaisseur ;
- des couches d'oxyde de tantale de 60 nm d'épaisseur ;
- des couches de silice de 10nm (thermiques) et de 400 nm d'épaisseur (obtenues par PECVD).

Plusieurs dépôts de charges ont été effectués dans des conditions différentes sur chacune de ces couches isolantes.

Nous limitons les résultats que nous présentons ici à ceux qui ont été obtenus sur des couches minces d'alumine de 60 nm, principalement pour la raison invoquée au chapitre 3. *D'une part les caractéristiques électriques intrinsèques de ces couches sont modulables lors de leur synthèse.* D'autre part nous avons pu constater, à la suite de Cunningham ([23]), que la quantité de charges injectées lors d'expériences

<sup>16</sup>L'influence des polluants est décrite dans la thèse de Sylvain Hudlet ([8]). D'autres travaux discutent l'importance des polluants de surface sur la diffusion de charges sur des surfaces isolantes. Zafar ([100]) explique la mobilité des charges sur des surfaces d'alumine par la présence de moisissures, tandis que Sugimura ([101]) décrit l'écrantage progressif du champ appliqué par la pointe par une relaxation de type dipolaire des charges dans la couche superficielle d'eau sous la pointe.

de dépôt par électrification de contact varie peu d'un isolant à l'autre comme l'on a pu le deviner lors de la modélisation du champ d'injection : *on rencontre ce comportement linéaire sur des couches isolantes épaisses de tout type.*

Le fait de choisir des couches de  $60\text{ nm}$  d'épaisseur permet d'obtenir des valeurs du champ électrique relativement élevées dans les couches. De plus, la valeur de  $60\text{ nm}$  est du même ordre de grandeur que la profondeur caractéristique de la zone riche en pièges telle qu'elle a été mise en évidence par plusieurs auteurs : Hudlet l'estime à environ  $100\text{ nm}$  ([33]), Fleming à  $15\text{ nm}$  ([63]) et Brennan à  $30\text{ nm}$  ([81]) (voir aussi Ozawa [102]). Il était donc probable *a priori* que la séparation en deux (ou trois si on prend en compte l'interface isolant/contre-électrode) zones des couches isolantes serait visible sur des échantillons dont l'épaisseur est de l'ordre de 2-3 fois supérieure à la dimension caractéristique des zones riches en pièges. Pour une épaisseur de  $60\text{ nm}$ , on considère la couche isolante comme homogène, contrairement aux couches plus épaisses, comme on l'a représenté schématiquement sur la figure 6.

Si la quantité de charges stockées après dépôt permet effectivement de remonter à l'ordre de grandeur de la profondeur de cette zone riche en pièges, la division des couches isolantes en zones différenciées par le degré de concentration en pièges est mise en évidence par l'étude de la diffusion de charges après dépôt sur des couches d'épaisseurs différentes. Celle-ci sera exposée au chapitre suivant.

### Paramètres de contrôle dans nos expériences

Les paramètres de contrôle lors des expériences sont :

1. La tension de dépôt  $V_d$  appliquée entre la pointe et la contre-électrode.
2. Le temps de dépôt  $t_d$  durant lequel la pointe est maintenue au contact de la surface isolante.
3. La polarisation permanente de la couche isolante, discutée au chapitre 3. On a vu que la quantité de charges déposées varie énormément en fonction de cette polarisation. Nous étudions ici la variation de la répartition de ces charges en fonction de la polarisation permanente de la couche.

Les résultats montrent que ces paramètres influencent effectivement la quantité et la répartition des charges déposées.

### Quantités mesurées

Nous avons exposé au chapitre 3 une méthode de caractérisation de dépôt dans le cadre des expériences de dépôts multiples réalisées sur des couches minces d'alumine de polarisation ajustable. Il s'agit d'enregistrer la force exercée sur la pointe par les charges juste après le dépôt ; la pointe est maintenue pendant quelques secondes en position statique au-dessus du dépôt tandis que la composante  $F_\Omega$  de la force est enregistrée. Ce type d'expérience permet d'évaluer la quantité de charges déposées, à conditions qu'on puisse s'assurer que la force mesurée est bien proportionnelle à

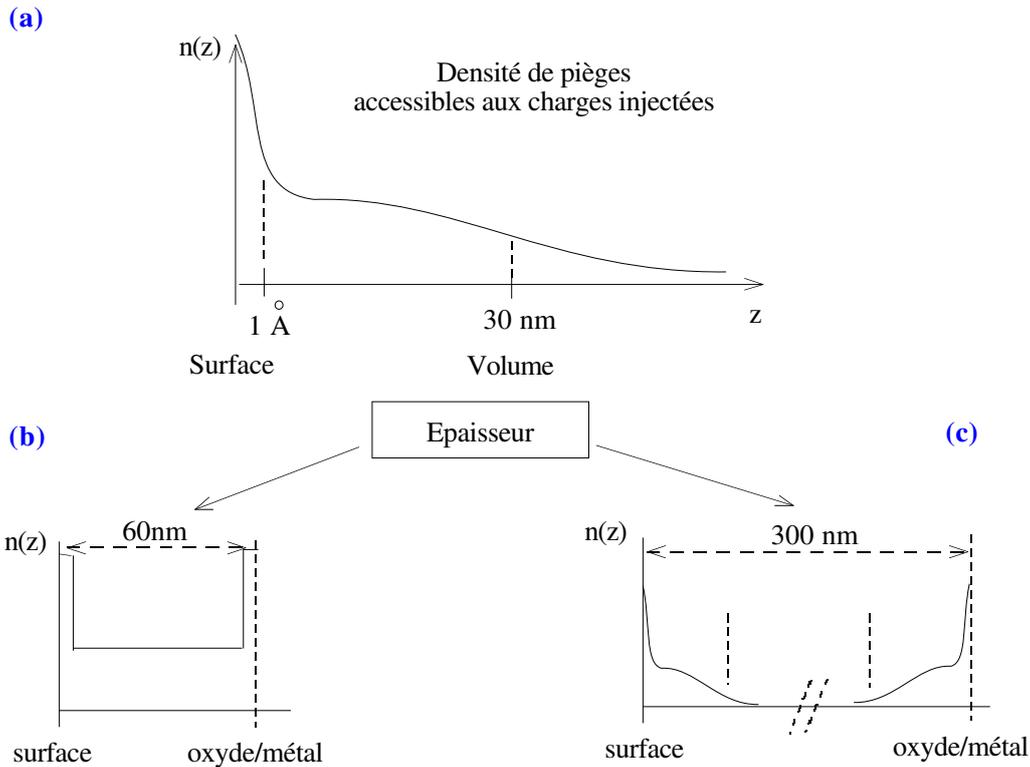


FIG. 6 – (a) Schéma de la distribution des pièges accessibles aux charges injectées en fonction de la distance à la surface de l’isolant, reflétant la forte concentration en états localisés à la surface. On en déduit les distributions d’états accessibles pour les couches de  $60\text{ nm}$  (b) et  $300\text{ nm}$  (c) d’épaisseur et la division en 1 ou 3 zones matérialisée par des pointillés.

cette quantité. Ceci n’est possible que si on caractérise la répartition spatiale des charges par ailleurs. Cette opération est rendue possible en balayant la pointe le long d’un segment au-dessus du dépôt. Les informations pertinentes que nous tirons d’un tel ”profil de charges” sont :

- L’intensité maximale de la force ;
- La largeur de la distribution de charges, que nous déterminons en mesurant, par convention, la largeur à mi-hauteur de la force. Cette opération est justifiée car nous nous plaçons systématiquement dans les conditions de linéarité de la force  $F_{\Omega}$  en fonction de la densité superficielle de charges sous la pointe (cf. chap.2) ;
- La ”forme” de la distribution. Celle-ci reflète la compétition entre les différents mécanismes d’avancée des charges dans l’isolant, et donne ainsi des informations précieuses sur ces derniers.

## 4.2.2 Résultats

### Stratégie

La stratégie adoptée est la suivante :

- On a étudié dans un premier temps l’influence de la tension de dépôt et du

temps de dépôt sur la quantité de charges déposées sur des couches minces d'alumine non polarisées (i.e. "non finies", *cf.* chapitre 3). La quantité de charges déposées est caractérisée par la force maximale exercée sur la pointe par les charges déposées et par l'extension du paquet de charges.

- On a montré au chapitre 3 que la quantité de charges déposées sur des couches minces d'alumine polarisées et non polarisées diffère qualitativement pour des tensions de dépôt positives. Nous reprenons ici cette étude en caractérisant le profil de la distribution pour plusieurs tensions de dépôts sur chaque type d'échantillon.

Rappelons, comme on l'a déjà vu au chapitre 3, que les tensions de dépôt négatives correspondent à une injection de charges positives, tandis qu'une tension de dépôt positive correspond à un dépôt d'électrons.

### Influence de $V_d$ sur la quantité de charges déposées

La *figure 7* représente trois "spectres" ou caractéristiques  $Q - V_d$  de couches d'alumine non polarisées<sup>17</sup> de  $60\text{ nm}$  d'épaisseur. Le temps de dépôt correspondant à chacun de ces dépôts est de  $100\text{ ms}$ . On a représenté les mêmes variations de  $|F_\Omega|$  en coordonnées  $\log - \log$  sur la même figure de façon à souligner la différence de comportement de  $F_\Omega$  aux tensions positives et négatives et à s'affranchir du facteur multiplicatif variant d'une courbe à l'autre. On constate que l'on peut dégager un comportement commun pour toutes les courbes obtenues : aux tensions négatives, lorsque  $|V_d|$  augmente,  $|F_\Omega|$  croît jusqu'à  $V_d = -16\text{ V}$ . Au-delà on remarque que  $|F_\Omega|$  décroît brusquement, ce qui traduit un changement de régime lors de l'injection. Aux tensions de dépôt positives,  $|F_\Omega|$  croît avec  $V_d$  plus rapidement qu'aux tensions négatives comme on peut le voir sur les représentations de  $|F_\Omega|(V_d)$  en coordonnées  $\log - \log$ . Dans l'hypothèse où la croissance de  $F_\Omega$  est de la forme :

$$F_\Omega \propto V_d^\delta, \quad (4.4)$$

on trouve une valeur de  $\delta$  proche de 2 pour  $V_d \geq 4\text{ V}$  et de 1 pour  $V_d < 0\text{ V}$ . Il est cependant difficile de conclure au sujet de la pertinence de l'utilisation de l'exposant  $\delta$  à la lumière de ces résultats acquis sur une seule décade de tension ; toutefois cette indication nous sera utile lors de l'interprétation.

### Influence du temps de dépôt $t_d$ sur la quantité de charges déposées

Une série de dépôts effectués sur une même couche d'alumine de  $60\text{ nm}$  d'épaisseur, non polarisée, permet de mesurer conjointement les variations de la quantité de charges déposées en fonction du temps de dépôt et de la tension de dépôt. Les *figures 8 (a) et (b)* représentent la variation du potentiel  $V_\sigma$  induit par les charges injectées après dépôt en fonction de  $t_d$  et de  $V_d$ . On déduit la densité superficielle

<sup>17</sup>L'un de ces spectres a déjà été exposé au chapitre 3 dans le cadre de l'étude de la différence entre les oxydes polarisés et non polarisés.

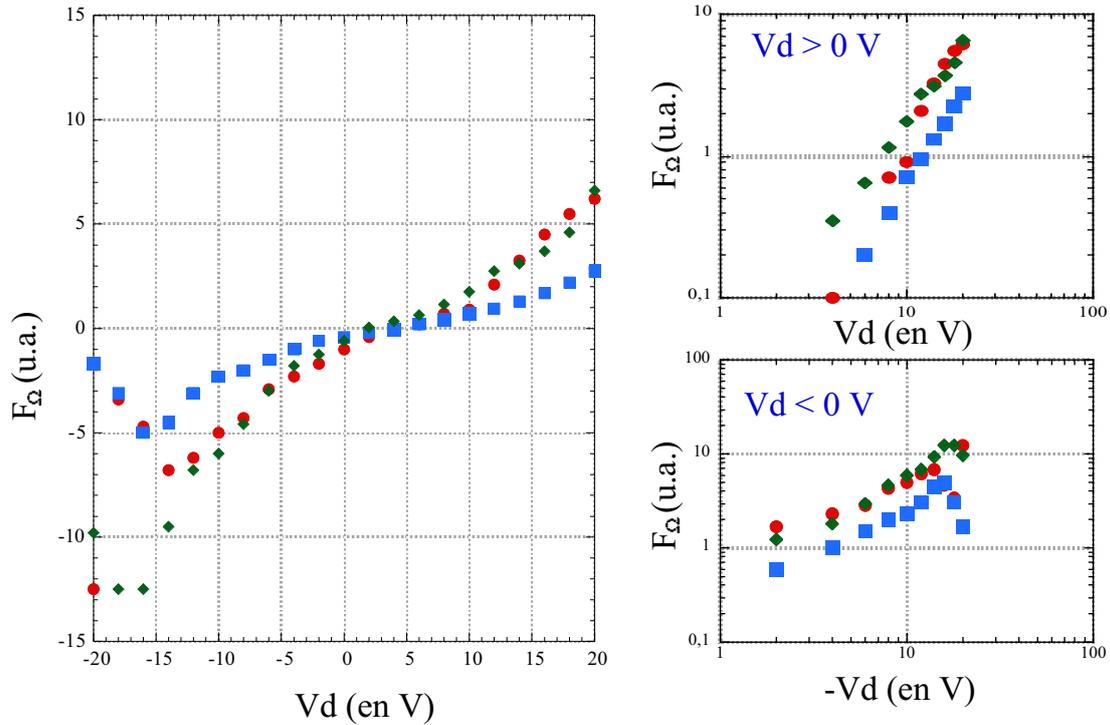


FIG. 7 – 3 séries de 21 dépôts effectués sur une même couche d’alumine non polarisée.  $V_d$  varie de  $-20\text{ V}$  à  $+20\text{ V}$  par pas de  $2\text{ V}$ . Pour indication, on a tracé à droite ces mêmes variations en coordonnées  $\log - \log$  pour  $V_d \geq 4\text{ V}$  (haut) et  $V_d < 0\text{ V}$  (bas).

de charges déposées de  $V_\sigma$  de l’équation<sup>18</sup>  $V_\sigma = \frac{\sigma_s d}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}$  : la densité de charges superficielles varie alors entre  $\approx 1\text{ charge}/(100\text{ nm})^2$  pour  $V_d = 3,5\text{ V}$  et  $t_d = 150\text{ ms}$  et  $\approx 160\text{ charges}/(100\text{ nm})^2$  pour  $V_d = 28\text{ V}$  et  $t_d = 150\text{ ms}$ . L’étendue du paquet de charges dans ce dernier cas, de l’ordre de  $500 * 500\text{ nm}^2$  nous permet de conclure que l’on a injecté  $\approx 4000$  charges négatives, *i.e.* des électrons.

Les résultats représentés sur la figure (a), particulièrement pour les tensions  $3, 5\text{ V}$  et  $14\text{ V}$ , suggèrent que l’on pourrait dégager un temps caractéristique d’électrification, et donc deux phases de chargement : l’une durant laquelle la quantité de charges injectées croît linéairement avec le temps, l’autre durant laquelle la distribution de charges a atteint une valeur de saturation (ce qui ne veut pas dire qu’il ne se produit plus d’injection de charges). Les temps caractéristiques  $\tau$  de transition d’un régime à l’autre tendent à décroître en fonction de la tension<sup>19</sup>.

La représentation en coordonnées  $\log - \log$  (b) du comportement de  $V_\sigma$  peut suggérer une lecture alternative de ces mêmes résultats : en ajustant le comportement de  $V_d(t_d)$  à une loi de puissance du temps, on trouve un exposant inférieur à

<sup>18</sup>On a vu au chapitre précédent que cette équation ne donne pas une valeur exacte de la quantité de charges sous la pointe, puisqu’elle correspond à un condensateur plan, mais qu’elle donne en revanche un ordre de grandeur correct.

<sup>19</sup>En ajustant les courbes obtenues par la fonction  $\alpha(1 - e^{-t/\tau})$ , on trouve  $\tau = 350\text{ ms}$  pour  $V_d = 14\text{ V}$  et  $\tau = 1000\text{ ms}$  pour  $V_d = 3,5\text{ V}$ .

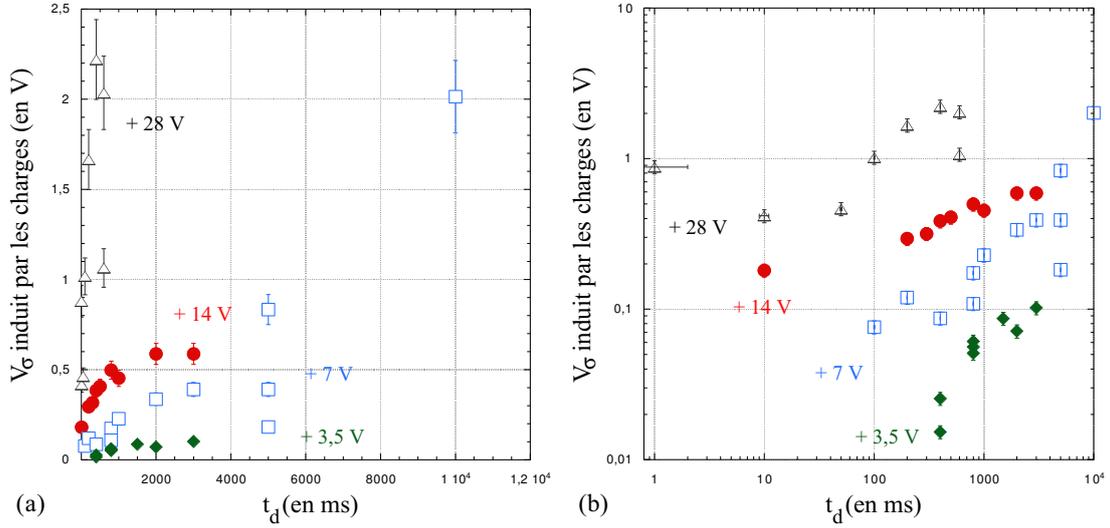


FIG. 8 – Variations de  $V_s(t_d; V_d)$  représentées en coordonnées (a) linéaires et (b) logarithmiques. Les valeurs de la tension de dépôt sont fixées à 3,5 V, 7 V, 14 V et 28 V.

1, ce qui est bien sûr compatible avec un ralentissement de l'injection des charges aux grands  $t_d$ .

Si aucune des ces deux hypothèses ne l'emporte sur l'autre, et donc s'il est impossible de conclure ici s'il y a ou non saturation de la quantité de charges injectées, il est toutefois certain que l'injection des charges ralentit avec  $t_d$ .

D'autre part la représentation en coordonnées  $\log - \log$  souligne bien le fait que la quantité de charges injectées est d'autant plus importante que  $V_d$  est grand. A  $t_d$  fixé, les résultats enregistrés n'infirmant pas les conclusions que nous avons tirées de l'exploitation des "spectres"  $Q - V_d$  (cf. figure 7).

### Influence du temps de dépôt $t_d$ sur la forme et la largeur des paquets de charges

La figure 9 représente plusieurs paquets de charges obtenus pour une même tension de dépôt de 15 V sur une couche d'alumine non polarisée. L'influence de  $t_d$  sur la quantité de charges déposées est manifeste et a été étudiée au paragraphe précédent. Il s'agit ici de déterminer l'évolution de la forme et de la largeur des paquets de charges déposées. Pour ce faire on normalise la hauteur des paquets. Le "résultat" est représenté sur la même figure en (b). L'évolution de la largeur à mi-hauteur, en pixels, est représentée en insert de cette même figure. On constate qu'elle diminue faiblement en fonction de  $t_d$  : le pic de la distribution de charges s'amincit à mesure que  $t_d$  augmente. Ceci suggère que le dépôt se déroule en 2 phases : la première durant laquelle les charges "mouillent" la surface et peuplent rapidement une partie des pièges de volume et s'étalent à la surface jusqu'à une distance  $r_{max}$  correspondant au champ seuil précédemment évoqué, la deuxième durant laquelle

les charges ne sont plus injectées que dans la direction perpendiculaire à la surface de l'isolant. Durant la première phase, les charges s'étaleraient donc le plus loin possible de l'apex de la pointe à la surface de l'isolant, jusqu'à ce que le champ radial soit plus petit qu'un champ seuil. Cette première phase serait trop rapide pour être mesurée à l'aide du MFE. Les pièges de volume, moins nombreux (on y reviendra), sont ensuite peuplés, l'accumulation des charges ayant principalement lieu sous l'apex de la pointe.

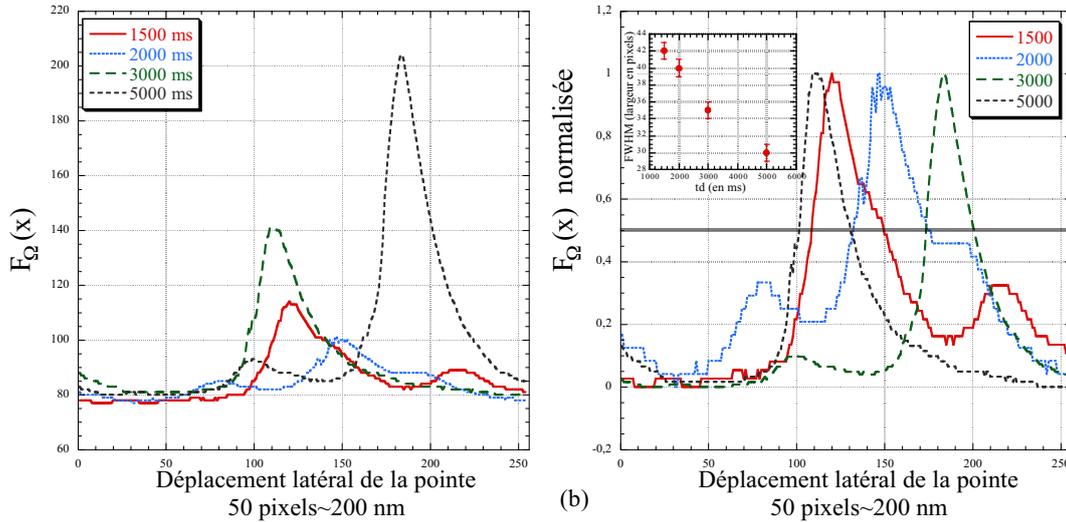


FIG. 9 – Profils de dépôts réalisés sur une couche d'alumine non polarisée. (a) avant normalisation, (b) après normalisation. L'évolution de la largeur en fonction du temps de dépôt  $t_d$  est représentée en insert.

### Profils de distribution de charges sur des couches finies et non finies

La figure 10 résume les différences constatées entre tous les dépôts effectués sur des couches polarisées et non polarisées. De manière générale, les dépôts de charge effectués à tension positive ou négative sur des couches d'alumine non polarisées ont la même forme. On remarque que ce comportement est identique sur les autres oxydes étudiés,  $SiO_2$  et  $Ta_2O_5$ . Au contraire la distinction est très nette pour les dépôts effectués sur des couches d'oxydes polarisées comme en témoigne la figure 10 : tandis que les dépôts effectués en appliquant une tension de dépôt négative (dépôt de charges positives) présentent les mêmes caractéristiques que les dépôts effectués sur des couches non polarisées, la forme des paquets de charges résultant de dépôts à tension positive est très aplatie. Nous montrerons au paragraphe suivant que ces résultats accèdent l'hypothèse formulée au paragraphe précédent selon laquelle les charges mouillent la surface dans un premier temps, puis s'accumulent ensuite sous la pointe.

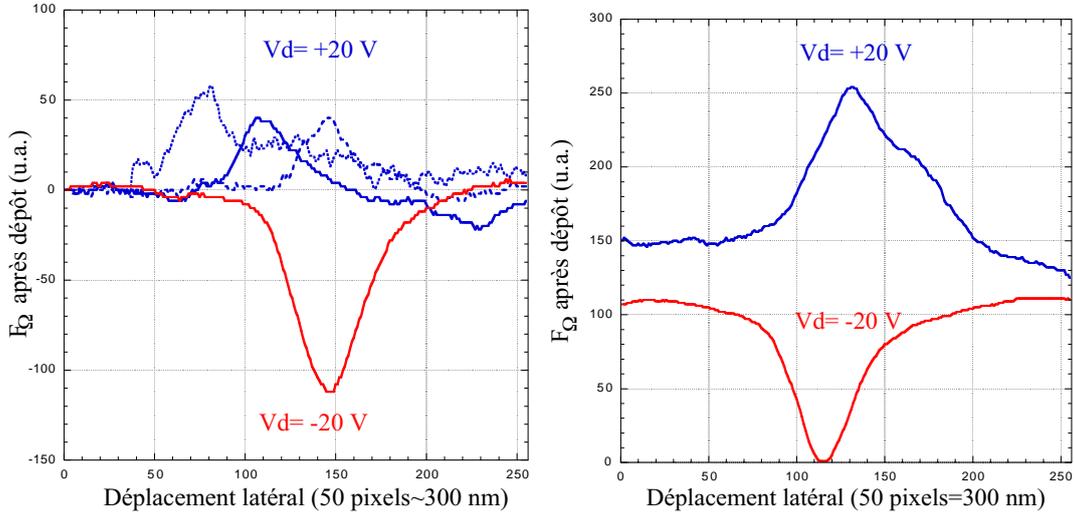


FIG. 10 – Profils de dépôts effectués aux tensions +20V et -20V sur des couches d'alumine polarisées (gauche) et non polarisées (droite) de 60 nm d'épaisseur.

## 4.3 Interprétation des résultats

### 4.3.1 Synthèse

Les résultats antérieurs montrent que lorsqu'une pointe de MFE est amenée au contact d'une couche isolante, un transfert de charges se produit très rapidement durant un intervalle de temps de l'ordre de quelques centaines de millisecondes. Aux temps longs en revanche, les caractéristiques I-V macroscopiques des isolants montrent que le courant permanent  $j(t \rightarrow \infty)$  de conduction électronique n'est pas rigoureusement nul, et ce, même pour de faibles champs électriques (cf. Hickmott ([58]) par exemple). Ce courant résiduel est dû à la présence de pièges dans le gap de l'isolant<sup>20</sup>. Il est couramment admis que les charges (électrons ou trous) se déplacent par saut d'un piège à l'autre sous l'action du champ et que la dépendance de la fréquence de saut de piège en piège en fonction du champ s'écrit toujours sous la forme  $e^{f(\vec{E})}$ .

Dans ce cadre, nous présentons une interprétation de nos résultats basée sur la description que nous avons faite du champ électrique dans la couche isolante ainsi que sur la structure électronique de l'isolant telle qu'on l'a présentée au chapitre précédent et dont nous avons donné une représentation schématique sur la *figure 6*. Nous présentons cette interprétation succinctement avant de détailler les arguments qui nous ont conduits à cette analyse.

Il existe deux manières pour les charges de pénétrer dans l'isolant : soit via les pièges de surface, par effet tunnel, soit en traversant la barrière Schottky par effet tunnel (effet Fowler-Nordheim). Ces deux mécanismes sont en compétition et sont

<sup>20</sup>Pour de fortes tensions, il s'agit d'une conduction de type Fowler-Nordheim (cf. [58] par exemple).

limités soit par la saturation des pièges de surface aux temps longs pour le premier mécanisme, soit par la faiblesse de la probabilité de passage à travers la barrière Schottky aux faibles champs pour le deuxième mécanisme.

Les deux mécanismes participent au peuplement des pièges de surface par les charges injectées. L'asymétrie de la caractéristique  $Q - V_d$  est due aux caractéristiques géométriques asymétriques de la jonction, qui inhibent l'effet Fowler-Nordheim aux tensions de dépôt négatives. Le fort champ électrique créé par la pointe à la surface de l'isolant favorise le passage dans un sens ou dans l'autre des charges entre le métal et l'isolant dans les pièges de surface. Aux faibles champs électriques, les charges pénètrent dans la couche par effet tunnel vers les pièges de surface, présents en forte concentration. Aux forts champs, les charges traversent la barrière tunnel pour passer dans la bande de conduction de l'isolant. Le fait que l'on n'ait pas observé un tel phénomène pour les couches isolantes plus épaisses montre que c'est bien le champ électrique qui contrôle la pénétration des charges dans l'isolant. On a mis en évidence la dynamique d'accumulation des charges dans les couches isolantes étudiées. Les résultats ne permettent pas de conclure s'il s'agit d'un mécanisme présentant une saturation ou non, mais il est clair que les charges s'accumulent de plus en plus lentement dans les couches à mesure que le temps s'écoule, ce qui donne lieu à deux types d'interprétations : l'une est basée sur les corrélations électroniques en surface : la pénétration des charges est gênée par les charges du même signe déjà présentes dans la couche, l'autre est basée sur le fait que le front de charges s'accumulant dans la couche isolante progresse logarithmiquement avec le temps dans la couche isolante.

### 4.3.2 Argumentaire

#### Saturation ou ralentissement de l'accroissement de $Q$ en fonction de $t_d$

D'après les figures 8 (a) et (b), il semble que l'état d'équilibre ne soit pas atteint entre la zone superficielle et le métal, du moins durant la plage de temps de dépôt accessible à nos mesures. On remarque néanmoins qu'aux faibles tensions (3.5 V), la quantité de charges déposées ne varie pas beaucoup sur la gamme de temps de dépôt allant de 100 ms à 1000 ms. Il est en particulier très difficile d'établir s'il y a ou non saturation de la quantité de charges injectées. On retrouve ainsi le comportement observé dans les oxydes épais ([8]).

Plusieurs mécanismes de transport des charges dans la couche isolante ont été proposés. Dans un premier temps, le régime de saturation se comprend très bien dans le cadre du modèle décrit auparavant, reposant sur l'élévation du potentiel induit par les charges injectées, qui bloque peu à peu l'injection de nouvelles charges<sup>21</sup>. Ici,

<sup>21</sup>Un tel mécanisme est à l'œuvre dans l'expérience d'optique électrostatique consistant en l'observation des aberrations résultants de la charge d'un cristal d'alumine soumis à un flux constant d'électrons ([103]) dans un dispositif de type T.E.M. . Peu à peu les électrons injectés engendrent un potentiel répulsif qui empêche les autres électrons de pénétrer à leur tour dans le cristal.

la situation est légèrement différente : la couche superficielle n'est pas totalement isolée du reste du matériau<sup>22</sup>. Les charges injectées peuvent fuir dans le volume de l'isolant vers la contre-électrode d'après la *figure 6*, où l'on peut voir qu'il n'existe pas de zone présentant une concentration de pièges suffisamment faible pour empêcher la progression des charges dans l'isolant. La compétition entre ces deux mécanismes d'injection d'une part, et de fuite vers le volume d'autre part, a été considérée par Hennecke *et al.* ([104]) pour reproduire la courbe de charge typique (qualitativement très similaire aux nôtres) où les deux mécanismes sont modélisés à l'aide d'un circuit électronique équivalent. Cependant le mécanisme microscopique décrit par un temps caractéristique n'est pas déterminé par cette méthode. Nous retiendrons cette approche et, dans ce cadre, l'étude de l'influence de la tension de dépôt sur la quantité de charges injectées nous donnera des informations au sujet de ces mécanismes microscopiques.

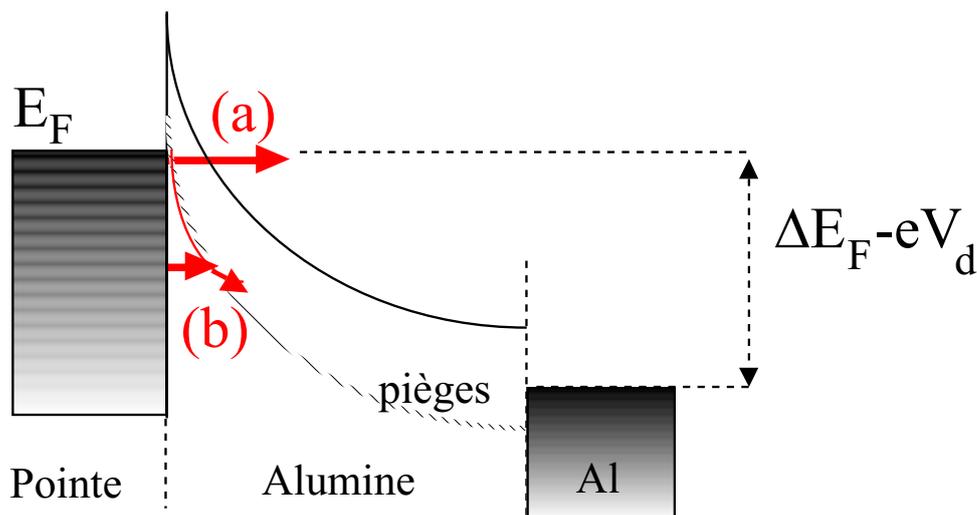


FIG. 11 – Schéma de bande de la jonction pointe/isolant/métal lors de l'injection. La courbure des bandes est ici due à la géométrie de la pointe. Les charges sont injectées dans la couche isolante via (a) la conduction de type Fowler-Nordheim ou par effet tunnel et hopping (b).

### Equilibre ou régime permanent du courant d'injection

Remarquons que nous ne supposons pas forcément que l'équilibre de la couche superficielle signifie l'absence de courant dans la couche. On a vu précédemment que l'intensité du champ électrique au voisinage de la pointe est suffisamment élevée lors du dépôt pour entraîner l'apparition d'un courant tunnel de type Fowler-Nordheim, ce qui induit ainsi la circulation d'un courant permanent dans la couche. On est ainsi

<sup>22</sup>Rappelons que la couche superficielle possède un plus grand nombre de pièges que le volume de l'isolant. Nous évaluons son épaisseur à une trentaine de nanomètres d'après les expériences de diffusion de charge que nous avons menées sur des échantillons de différentes épaisseurs. Ces expériences seront décrites au chapitre 5.

conduit à considérer deux populations de charges distinctes dans la couche isolante, représentées sur la *figure 11* :

- D’une part les charges de la bande de conduction de l’alumine ((a) sur la *figure 11*). Celles-ci assurent la circulation du courant dans toute la couche et, par piégeages et dépiégeages successifs, l’homogénéisation des charges piégées dans l’isolant. La quantité de charges piégées selon ce mécanisme doit *a priori* refléter la distribution des pièges dans la couche isolante. On a ainsi vu au chapitre 3 que les couches d’alumine anodique étaient très inhomogènes. Le fait que les charges ”mouillent” une zone de  $30\text{ nm}$  de profondeur lors du dépôt sur des couches de  $100\text{ nm}$  d’épaisseur peut être expliqué en se basant sur ce mécanisme.
- D’autre part les charges injectées directement par effet tunnel dans les pièges de surface des couches isolantes ((b) sur la *figure 11*). La progression de ces charges dans la couche est lente. La probabilité d’injection évolue exponentiellement en fonction de la distance entre la pointe et le piège, ce qui induit une augmentation de la charge injectée en  $t_d \ln t_d - t_d$  avec le temps de dépôt pour une distribution de pièges monoénergétiques ([105]).

Lorsque le contact entre la pointe et la couche isolante est rompu, les charges présentes dans la bande de conduction ne subsistent pas longtemps et disparaissent soit dans des états localisés peu profonds, soit dans des pièges profonds, soit dans le substrat métallique de la couche isolante. Il ne reste enfin que deux types de charges dans la couche : des charges piégées dans des pièges profonds, majoritairement en surface de la couche, et des charges localisées dans des pièges peu profonds, à plus grande mobilité. Nous verrons au chapitre suivant que l’étude de la relaxation de la force  $F_\Omega$  après dépôt accreditte cette hypothèse.

Pour compléter cette analyse, il est intéressant d’élargir la fenêtre des temps de dépôt accessibles. Cependant, cette opération est rendue délicate avec un microscope à force électrostatique en raison des contraintes imposées par la stabilité du dispositif de rétroaction (la pointe est considérée au contact si l’amplitude d’oscillation du levier est quasiment nulle) et par le temps de réponse du tube piézoélectrique : le temps de réponse le plus rapide de la boucle est de l’ordre de la milliseconde. Toutefois, les études menées sur le processus de relaxation du courant dans des jonctions MIM aux temps courts ([102]) et longs ([58, 106, 107]) après application d’un échelon de tension nous procurent des informations complémentaires<sup>23</sup> :

- Ozawa *et al.* mesurent l’évolution du courant pendant la première seconde qui suit l’application d’un échelon de tension aux électrodes d’une jonction MIM<sup>24</sup>.

<sup>23</sup>Il faut cependant tenir compte des remarques mentionnées auparavant sur les différences entre la jonction MIM et le système que nous étudions. Hickmott ([58, 108]) donne un ”mode d’emploi” pour s’assurer que l’on travaille hors équilibre lors de l’application du champ en montrant qu’il faut polariser la jonction en inverse au préalable pour la vider des charges qui y sont piégées.

<sup>24</sup>L’isolant est une couche de  $Ta_2O_5$  anodique de  $150\text{ nm}$  obtenue par oxydation anodique d’une plaque de tantale dans une solution de pentaborate d’ammonium. Les électrodes sont en aluminium et en tantale.

Ce courant est constant pour  $t_d < 1 \text{ ms}$  avant de décroître brusquement de  $10^{-3} \text{ A}$  à  $10^{-5} \text{ A}$  entre  $1 \text{ ms}$  et  $1 \text{ s}$  (*cf.* figure 12), ce qui est conforme à nos observations qui montrent que la quantité de charges injectées décroît durant ce même intervalle de temps (*cf.* fig. 14 et 15 de la référence [102]). La première phase ( $t_d < 1 \text{ ms}$ ) correspond, d'après les auteurs, au temps de charge du condensateur, qui permet aux charges d'être injectées à chaque électrode et de pénétrer dans la zone superficielle de l'isolant qui les voisine. La deuxième phase correspond à la progression de plus en plus difficile des charges dans l'isolant par saut de piège en piège. Le courant décroît alors, d'après les auteurs, en  $t^{-\alpha}$  ( $\alpha < 1$ ). Pour les faibles tensions d'injection  $\alpha \rightarrow 1$ , ce qui correspond à une injection des charges dans l'isolant variant de façon logarithmique avec le temps. Ce comportement est compatible avec nos résultats.

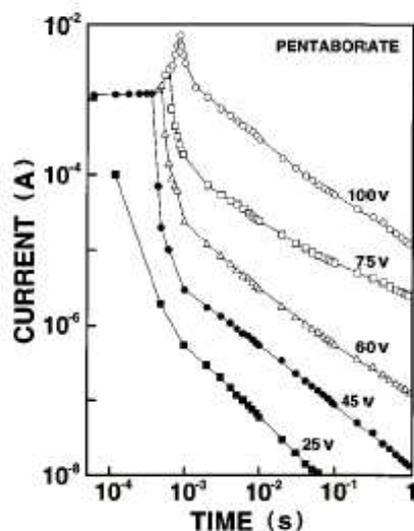


FIG. 12 – Courant transitoire mesuré dans une jonction MIM ( $Al - Ta_2O_5 - Ta$ ) de  $150 \text{ nm}$  d'épaisseur. La tension appliquée entre les deux électrodes varie de  $25 \text{ V}$  à  $100 \text{ V}$  (d'après Ozawa *et al.* ([102])).

- Pour de grands temps de dépôt, on peut comparer nos résultats aux caractéristiques I-V obtenues en régime stationnaire dans les jonctions MIM. Hickmott ([58] précise que chaque point de la caractéristique I-V est mesuré 15 s après le changement de V. La caractéristique obtenue est pour tous les champs, une caractéristique de type Fowler-Nordheim, la hauteur de la barrière de potentiel Schottky étant très influencée par le nombre de charges "de polarisation" contenues dans les pièges de surface. Le terme de polarisation désigne dans ce cas les charges injectées lors d'une expérience précédente. En reprenant les arguments d'Hickmott, les charges piégées dans l'isolant ralentissent l'injection de nouvelles charges par effet Fowler-Nordheim du fait de l'élévation de la barrière Schottky (qui s'accompagne de plus d'une augmentation de l'épaisseur effective de la barrière pour les électrons du métal).

Des expériences macroscopiques réalisées par Philippe Lang à l'ITODYS (Université Paris 6) ont permis de mesurer la caractéristique I-V de couches d'alumine

anodique fabriquées dans le cadre de notre étude. Le contact sur la couche est réalisé d'un côté par le substrat en aluminium de la couche d'oxyde, et de l'autre côté à l'aide d'une "goutte" de Gallium couvrant une surface de  $200 \mu m$  de diamètre. L'épaisseur de ces couches était de  $60 nm$ . Ces expériences sont compatibles avec l'interprétation usuelle, le claquage intervenant pour une tension de  $20 V$ , et correspond à un champ de  $4 MV.cm^{-1}$ , une valeur relativement élevée pour une couche d'alumine ([109]). Dans ces conditions, on pourrait s'attendre à ce qu'un tel claquage se produise facilement lors du dépôt avec une tension du même ordre, puisque le champ électrique créé par la pointe est très supérieur à celui qui règne dans une jonction MIM plane. On constate qu'il n'en est rien d'après les résultats qui sont exposés au §4.2 : On peut ainsi effectuer de nombreux dépôts en un même point de la surface isolante sans altérer la quantité de charges déposées ni leur vitesse de disparition après dépôt. On n'observe pas non plus de transition brutale de leur vitesse de disparition lorsque l'on fait varier la tension de dépôt de  $2V$  à  $20 V$ . Il est donc très probable que le claquage observé à l'échelle macroscopique révèle une relative inhomogénéité de la couche isolante, le claquage se produisant dans une zone de fragilité de la couche. Cette zone de fragilité pourrait être une signature de la présence de canaux de conduction préférentiels formés lors de la synthèse de la couche.

### Origine géométrique de l'asymétrie de $Q(V_d)$

On considère généralement que les charges sont injectées d'un métal à un isolant à grand gap par effet tunnel (dans les deux sens : les électrons peuvent être injectés dans le métal). Ce raisonnement s'appuie sur les mesures de travaux de sortie des deux matériaux et sur le fait que l'on estime que l'énergie d'activation correspondant à la hauteur de la barrière Schottky est trop élevée pour permettre aux charges de passer cette dernière par activation thermique à température ambiante.

Ceci demeure vrai dans la configuration pointe/isolant/métal. Cependant celle-ci favorise le passage des électrons dans la bande de conduction de l'isolant par effet Fowler-Nordheim ainsi qu'on l'a représenté sur la figure 11, et ce, pour des tensions environ dix fois plus faibles que celles qui sont nécessaires à l'apparition d'un tel effet dans une jonction plane<sup>25</sup>. En normalisant les valeurs données par Hickmott pour l'apparition de cet effet, il apparaît que cet effet doit jouer même pour des tensions très basses, de l'ordre de  $2 V$ . En revanche la valeur correspondante de l'apparition d'un tel phénomène pour les tensions négatives doit être semblable à celle d'Hickmott puisque la contre-électrode est plane. On ne s'occupe pas ici du caractère inhomogène de la couche d'alumine car l'inhomogénéité affecte principalement les états localisés de la bande interdite<sup>26</sup>. Il résulte de ce qui précède que la

<sup>25</sup>On ne s'occupe ici que des couches minces. Toutes les expériences décrites ont été effectuées sur des couches d'alumine de  $60 nm$  d'épaisseur. Le fait que les résultats rapportés par Sylvain Hudlet et Cunningham soient différents des nôtres n'est pas incompatible avec notre description.

<sup>26</sup>les valeurs des largeurs de bandes interdites calculées par les numériciens varient au plus de

caractéristique  $I - V$  de l'alumine déterminée par AFM a toutes les chances d'être asymétrique si l'effet Fowler Nordheim est pris en compte.

Ceci n'explique pas directement que les caractéristiques  $Q - V_d$  que nous avons déterminées sont asymétriques : les charges injectées dans la bande de conduction n'y demeurent que très peu de temps après rupture du contact et annulation du potentiel de dépôt : des études ont montré que le temps de séjour d'électrons dans la bande de conduction était inférieur à la nanoseconde ([110]). En revanche l'effet Fowler-Nordheim doit augmenter la proportion de pièges concernés par l'injection. Cet effet est à son tour occulté par le fait qu'on ne mesure pas directement la quantité de charges injectées mais

$$V_\sigma = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \int_0^d \rho(x)(d-x) dx, \quad (4.5)$$

qui prend moins en compte les charges éloignées de la surface. Ceci tend donc à minimiser la quantité de charges observées.

Comme nous l'avons indiqué, les caractéristiques  $Q - V_d$  représentées sur la figure 7 ne sont pas symétriques. Ces tendances sont particulièrement visibles en coordonnées  $\log - \log$ , où les exposants déterminés sont relativement différents.

On constate de plus, à partir des résultats de la figure 8, que l'exposant  $\delta$  varie en fonction de  $t_d$  : Ainsi pour  $t_d = 400 \text{ ms}$ , l'exposant est encore  $\delta \approx 2$ , ainsi que pour  $t_d = 100 \text{ ms}$  (cf. figure 7), et il tend vers  $\approx 1.5$  pour  $td = 800 \text{ ms}$ . En considérant que les charges se répartissent de manière uniforme dans la zone superficielle, et que le régime permanent est atteint pour  $td > 1000 \text{ ms}$ , on en déduit une loi approximative de variation de  $I \propto Q$  en fonction de  $V_d$ , qui correspond à la loi de Child  $I \propto V_d^{\frac{3}{2}}$  pour une jonction dont l'une des électrodes est ponctuelle ([89]).

Pour les temps de dépôt inférieurs à cette valeur, le régime d'injection par effet tunnel dans les pièges de surface doit concurrencer la conduction de type Fowler Nordheim <sup>27</sup>. Il est donc probable que les caractéristiques  $Q - V_d$  obtenues à  $t_d \ll 800 \text{ ms}$  contiennent des informations sur le remplissage des pièges de surface. Aux courts temps de dépôt, c'est probablement l'injection par effet tunnel qui domine l'injection par effet Fowler-Nordheim : la quantité de charges injectées en fonction de  $V_d$  aux temps courts n'est pas compatible avec la caractéristique  $I - V$  pour la géométrie du système. Nonobstant l'intensité anormale du champ à l'interface pointe-isolant, on peut donc rapprocher les résultats expérimentaux exposés ici de ceux obtenus avec des systèmes macroscopiques. Comme on l'a mentionné au §4.1.2,

---

1 eV d'une forme de l'alumine à une autre, en incluant l'alumine amorphe. La structure de l'alumine anodique varie certainement moins d'une zone à une autre.

<sup>27</sup>Il n'y a pas de raison pour que le temps caractéristique de relaxation du courant soit indépendant de la tension de dépôt, c'est même peu probable. On a donc intérêt, dans le raisonnement qui suit, à s'appuyer sur le temps de dépôt le plus court possible.

de nombreuses expériences macroscopiques montrent que les charges injectées dans l'isolant le sont sur une distance de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Tous les auteurs attribuent ceci au fait que les défauts, ou pièges, sont plus nombreux en surface. On a vu que c'était bien le cas pour les couches d'alumine que nous étudions lors de l'étude de la polarisation de l'alumine au chapitre 3 ([81, 111]). Le champ électrique, dans cette zone de faible épaisseur, peut être considéré comme constant, si bien que l'on retrouve le problème formellement équivalent de la jonction à 1D. La répartition énergétique des pièges est en revanche moins bien connue : certains auteurs penchent pour une répartition non uniforme sur une large plage d'énergie (de 1.5 à 3.5 eV au moins selon Mehta ([111])) tandis que d'autres trouvent un pic de densité de pièges à 2.2 eV sous la bande de conduction (*cf.* Balzarotti *et al.* [67]).

A l'instar de Krause nous supposons que la zone de surface présente une forte densité de pièges et possède une zone de très forte densité en surface ([107] et voir la *figure* 6). Celle-ci peut avoir pour origine la méthode de synthèse ou bien le couplage entre les états électroniques de la pointe et ceux de la surface de l'isolant. L'injection est alors très favorable (dans les deux sens) dans une zone de quelques nanomètres d'épaisseur à l'interface pointe/isolant<sup>28</sup>. Cette zone tampon contrôle la vitesse d'injection des charges dans la couche. Les mécanismes d'injection et de progression des charges dans la zone de surface sont identiques : il s'agit d'effet tunnel. Krause appuie sa démonstration sur un calcul montrant que le temps caractéristique de pénétration des charges peut varier de plusieurs ordres de grandeur si la distance caractéristique entre les pièges ne varie que de  $0,1 \text{ \AA}$ <sup>29</sup>. Ceci explique qu'on puisse aisément distinguer plusieurs zones différentes dans la zone de surface.

Dans notre cas, il est probable que la zone directement en contact avec la pointe soit rapidement saturée. Néanmoins sa surface est faible, et même en considérant une densité élevée de pièges, elle ne peut contenir qu'une centaine de charges au plus. Les charges observées sont plus nombreuses pour les tensions usuelles, et ce même pour de faibles temps de dépôt, comme le montre la *figure* 8. Il faut donc considérer l'avancée d'un front de charges dans la zone de surface. Des calculs effectués par Oldham *et al.* montrent que dans le cas d'une distribution de pièges monoénergétiques, en considérant que la distribution spatiale des pièges varie en  $e^{-\frac{x}{\lambda}}$  avec la distance à la surface (ici on choisit  $\lambda \approx 30 \text{ nm}$ ), la quantité de charges accumulées dans la matériau suit la loi :

$$Q(t_d) (\propto F_\Omega) \propto \left(\frac{t_d}{t_0}\right)^\nu - 1, \quad (4.7)$$

<sup>28</sup>Peut-être, comme on l'a déjà évoqué, à cause de MIGS.

<sup>29</sup>Le temps caractéristique de progression par effet tunnel entre deux pièges distants de  $\delta$  a été calculé par Lundström et Svensson ([83]) :

$$\tau_t = \tau_0 \exp\left(\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m^*(\phi - E_t)}\delta\right), \quad (4.6)$$

où  $m^*$ ,  $\phi$ ,  $E_t$  et  $\tau_0$  sont respectivement la masse effective de l'électron dans le matériau considéré, la hauteur de la barrière Schottky, l'énergie du piège et un temps caractéristique du phénomène.

où  $\nu = \frac{\lambda}{2\beta}$ .  $\beta$  est ici la longueur caractéristique de saut d'un piège à l'autre. L'analyse des résultats que nous avons obtenus ne montre pas un tel comportement mais plutôt un comportement logarithmique vers lequel tend le modèle introduit par Oldham si  $\lambda \rightarrow \infty$ . Dans l'hypothèse introduite par Krause, ceci équivaut au fait que la densité de pièges dans la zone intermédiaire est spatialement uniforme, ce qui valide le choix que l'on a fait d'effectuer des expériences sur des couches de 60 nm d'épaisseur.

### Le champ $\vec{E}$ contrôle l'injection

Les résultats précédents montrent que ce n'est pas la tension qui contrôle la quantité de charges injectées dans le cas des couches minces isolantes, mais bien le champ exercé. Ce comportement se distingue de celui qu'on observe pour les échantillons épais, deux facteurs étant responsables de ce basculement :

- A chute de tension égale, le champ électrique est plus faible lors de l'injection dans un échantillon épais que dans une couche mince. Il est donc probable que le mécanisme de remplissage des pièges par injection "tunnel" ne soit pas concurrencé par la conduction de type Fowler-Nordheim. Dès lors, il est probable que l'on puisse atteindre rapidement la densité de saturation des pièges de surface.
- Cet effet est renforcé par l'argument d'origine géométrique employé précédemment.

### La polarisation permanente de la couche participe à l'injection

L'étude de l'évolution de la largeur de la distribution en fonction du temps de dépôt, à tension de dépôt fixée, nous renseigne sur le moteur de l'étalement de la distribution de charges. D'ores et déjà il est intéressant de remarquer que la forme des dépôts n'est que peu modifiée si on fait varier le temps de dépôt. Il semble que la largeur à mi-hauteur décroît légèrement en fonction de  $t_d$ . Ceci peut être expliqué par le fait que le mécanisme d'accumulation des charges en profondeur est plus efficace que celui d'étalement en surface. La carte des lignes de champ montre effectivement que le champ est beaucoup plus favorable à une injection en profondeur. La compétition entre les deux composantes du champ est en faveur de la composante parallèle à la direction  $\vec{z}^{30}$ .

Le cas des oxydes polarisés correspond au cas contraire : il semble que le champ créé par les charges de polarisation empêche les charges d'être injectées en profondeur<sup>31</sup>. Le mécanisme d'étalement est alors favorisé. Une autre hypothèse expliquant l'absence de progression des charges dans la direction parallèle à  $\vec{z}$  est qu'il n'y a

<sup>30</sup>Ce comportement est très différent de celui qui est observé par P. Paruch et al. et T. Tybell et al. ([112, 113]) qui observent l'étalement d'un domaine ferroélectrique en fonction du temps de contact. Ici, la zone centrale n'est manifestement pas saturée de charges et continue à se remplir pour des temps de dépôt relativement longs.

<sup>31</sup>Ce comportement des charges de polarisation est analogue à celui décrit par Hickmott ([58]). L'image du barrage est aussi employée par Parkhutchik et al. ([62]).

pas de piège disponible, à cause de l'absence de canaux de conduction préférentielle, dans les oxydes polarisés d'aluminium, qui sont aussi différents structurellement des oxydes non polarisés (cf. chapitre 3). Ces deux hypothèses ne sont pas incompatibles.

### Injection aux grands champs électriques

On constate qu'aux grands champs d'injection, la quantité de charges injectées diminue de manière importante (ceci est particulièrement visible sur la figure 7 du chapitre 3). Trois hypothèses permettent d'expliquer ce comportement :

1. Les charges injectées peuvent fuir vers la contre-électrode si le champ est trop fort. Ici, c'est certainement le cas, car le champ atteint localement des valeurs permettant aux charges piégées dans des pièges profonds de gagner la bande de conduction par effet tunnel ou par effet Poole-Frenkel (activation thermique) suite à l'abaissement considérable de la barrière d'activation. Ceci serait donc encore un mécanisme propre au caractère "ponctuel" du contact entre la pointe et la surface isolante.
2. Bryksin *et al.* et Akseli ([114, 115]) ont mesuré la caractéristique I-V de l'alumine et de l'oxyde de tantale anodiques et ont montré que la résistivité de ces couches n'évoluait pas de manière monotone aux grands champs, présentant une zone de résistivité différentielle négative dont Hickmott a souligné l'intérêt technologique. Bryksin *et al.* ([116]), attribuent ce phénomène à l'existence d'un seuil de percolation pour les charges piégées, leur permettant de passer brusquement d'une zone riche en piège à une autre zone riche en pièges. Cette hypothèse est très proche de la précédente.
3. On ne peut écarter absolument l'hypothèse d'un claquage local dans la couche isolante, de préférence au voisinage de la pointe, là où le champ est le plus fort. Si c'est le cas, il ne peut pour autant s'agir d'un claquage macroscopique, le dépôt étant un phénomène reproductible.

Si l'une de ces trois hypothèses est vérifiée, on peut assimiler ce phénomène à un changement de régime brusque. Dans une jonction MIM, en l'absence de charges supplémentaires dans la couche isolante, la chute de potentiel est linéaire dans l'isolant ([88]). Si la densité de pièges de surface est faible, la caractéristique I-V de l'isolant dépendra principalement des interfaces métal-isolant : aux faibles tensions le courant sera contrôlé par l'injection des charges dans les pièges (peu nombreux) de l'isolant. A plus forte tension, le mécanisme de conduction par effet Fowler-Nordheim dominera jusqu'au claquage (cf. Hickmott ([58, 68])).

## 4.4 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que deux mécanismes participent simultanément à l'injection de charges. L'un par passage des charges du métal à l'isolant par effet tunnel direct dans les pièges de surface de l'isolant, l'autre par ef-

fet Fowler-Nordheim. Notre interprétation des résultats exposés ici repose sur l'hypothèse d'une répartition des pièges dans les couches d'alumine anodique en trois zones (*cf. figure 6*), la profondeur caractéristique de la zone présentant une très forte concentration en pièges étant de l'ordre de  $30\text{ nm}$ . Ceci nous a permis d'établir une différence quantitative entre le comportement des couches d'alumine épaisses (de l'ordre de  $300\text{ nm}$  d'épaisseur) et celui des couches minces où le dépôt de charges sur des couches épaisses présente une saturation et où la quantité de charges déposées dépend linéairement de la tension de dépôt. On a donné une interprétation de ce phénomène au §4.3.2.

En revanche, il n'est pas possible, dans le cas des couches minces, de conclure à la saturation de la quantité de charges injectées, même si cette hypothèse reste plausible. De plus la quantité de charges injectées ne croît pas linéairement avec la tension pour les tensions de dépôt positives. Ces deux faits expérimentaux sont interprétés grâce à l'étude des lignes de champ électrique dans l'isolant lors de l'injection et en suivant l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas de discontinuité importante de la concentration de pièges dans une couche mince d'alumine. Cette dernière hypothèse sera corroborée par l'étude de la diffusion des charges après dépôt qui sera présentée au chapitre suivant.



# Chapitre 5

## Etude du transport de charges à travers des surfaces isolantes par MFE

### 5.1 Introduction

L'objectif principal de ce travail était d'étudier le transport de charges électriques dans les isolants. Celui-ci est piloté par les pièges de la bande interdite de l'isolant. Ces pièges peuvent avoir pour origine le caractère amorphe de l'isolant, ce sont alors des pièges de bord de bande, ou des impuretés et des défauts : l'énergie des états localisés se situe alors dans le gap de l'isolant ([117, 66]). Selon le mode de transport microscopique dominant adopté par les électrons (hopping, Poole-Frenkel, *cf.* [88]) ainsi qu'en fonction de la répartition spatiale et énergétique des pièges, ceux-ci jouent un rôle plus ou moins important dans les propriétés de transport macroscopiques du matériau. Ainsi, *en régime transitoire*<sup>1</sup>, on distingue usuellement les transports de type diffusif et de type dispersif en fonction des caractéristiques des pièges participant au transport<sup>2</sup>.

Il s'agit ici, en étudiant la décroissance de la force appliquée sur la pointe du MFE par des charges préalablement déposées à la surface d'un matériau isolant quelconque, de caractériser le transport dans cet isolant et de montrer dans quelle mesure l'étude du transport nous renseigne sur la distribution des pièges dans ce matériau isolant.

Du point de vue expérimental, nous avons choisi d'isoler les comportements qui apparaissent comme génériques, *i.e.* comme indépendants de la nature de l'isolant, et de les analyser en restant dans le cadre de la physique fondamentale : nous ne nous sommes donc pas attachés à expliquer l'origine des pièges dans les isolants, mais plutôt à déterminer leur répartition spatiale et énergétique dans l'isolant. De fait, les charges déposées sur des isolants différents montrent des comportements simi-

---

<sup>1</sup>*i.e.* après dépôt de charges.

<sup>2</sup>Nous décrivons précisément ces deux types de transport au chapitre 6.

lares.

Nous décrirons ces caractères communs dans ce chapitre, et en donnerons une interprétation. Toutefois si les comportements décrits dans ce chapitre ont été également observés dans  $SiO_2$  et  $Ta_2O_5$ , la présentation qui en est faite ici s'appuie essentiellement sur les résultats obtenus pour de l'alumine anodique, qui représente l'ensemble des résultats les plus importants. Ceci est dû au fait que ce matériau est simple d'utilisation et que la méthode de synthèse employée permet d'en contrôler les paramètres intrinsèques tels que l'épaisseur et la polarisation permanente. On constate ainsi que les charges transférées sur de l'alumine anodique non polarisée se comportent de la même manière dans ce matériau que dans des couches de  $SiO_2$  et de  $Ta_2O_5$  d'épaisseur proche.

Dans une première partie, on précise le lien existant entre les variations de la force mesurée et la dynamique des charges dans la couche isolante observée : si la force  $F_\Omega$  dépend de la tension de lecture appliquée et de la quantité de charges sous la pointe, la dynamique de ces dernières est évidemment elle aussi liée à la tension exercée. On peut ainsi déduire le champ électrique auquel les charges sont soumises de la tension appliquée et de la force que l'on enregistre. Nous adoptons pour ce faire une description à une dimension, en négligeant les effets dus à la forme de la pointe. Cette approche sera justifiée ultérieurement.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'exposé d'expériences de polarisation sans contact de la couche isolante : une modification brusque de la tension de lecture  $V_0$  entraîne une brusque variation de la force appliquée sur la pointe, suivie d'une lente relaxation. L'amplitude de la relaxation observée ainsi que son sens de variation sont relativement contre-intuitifs et sont la signature d'une redistribution des charges dans la couche isolante observée.

La relaxation de la force exercée sur la pointe de MFE après injection de charges par électrification de contact est décrite et interprétée dans une troisième partie. Nous décrivons des expériences d'observation de la relaxation de la force exercée sur la pointe durant lesquelles des paramètres de types différents ont été modifiés. Ces paramètres sont liés aux conditions d'observation (tension de lecture), à la quantité de charges déposées et à la nature des échantillons étudiés. Les expériences sont interprétées dans le cadre d'un modèle supposant l'existence de deux types de porteurs dans la couche isolante. On s'appuiera sur ce modèle pour discuter la nature des informations que l'on peut extraire des résultats exposés dans ce chapitre et d'autres expériences du même type.

## 5.2 Obtention d'informations sur la dynamique des charges à partir de la décroissance de la force appliquée sur la pointe de MFE

### 5.2.1 Lien entre le potentiel de surface $V_\sigma$ et la force mesurée $F_\Omega$

La dynamique des charges dans l'isolant se manifeste à travers la variation temporelle du potentiel de surface  $V_s(\vec{r}, t)$ . Ce potentiel est déterminé par la mesure de la force électrique exercée sur la pointe du MFE.

Dans le cadre du modèle du condensateur plan (cf. chapitre 2), dont nous justifions l'emploi a posteriori, la relation entre la force appliquée sur la pointe, qui est directement mesurée, et la densité superficielle effective de charges est<sup>3</sup> :

$$F_\Omega \propto \sigma_\Omega \sigma_0 \propto E_\Omega E_0 \text{ où } \begin{cases} \sigma_0 = \frac{C(z)}{S}(V_0 + V_\sigma) \\ et \\ \sigma_\Omega = \frac{C(z)}{S}V_\Omega \end{cases} \quad (5.2)$$

Il s'ensuit que lorsque  $V_0$  et  $V_\Omega$  sont maintenus constants, la variation temporelle de  $F_\Omega$  est proportionnelle à celle de  $V_\sigma$ , contenant toutes les informations sur la distribution de charges d'après l'équation suivante :

$$V_\sigma = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\sigma_s(t)d + \int_0^d (d-x)\rho(x,t) dx), \quad (5.3)$$

où  $\sigma_{s,t}$ ,  $\rho(x,t)$  et  $d$  sont respectivement la densité superficielle de charges, la densité volumique de charges à la profondeur  $x$  à l'instant  $t$  et l'épaisseur de la couche isolante. On intègre le terme de surface dans la densité volumique par la suite.

Il est intéressant de calculer la dérivée temporelle de  $V_\sigma$  en vue de comparer les résultats expérimentaux avec ceux des nombreux groupes qui mesurent des courants. De ce fait, la plupart des modèles rendant compte d'expériences de mesure de relaxation de charges donnent des résultats sous la forme de courants. L'équation de conservation de la charge nous permet d'obtenir<sup>4</sup> :

$$\dot{V}_\sigma = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \int_0^d (d-x) \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} dx = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \int_0^d j(x,t) dx \quad (5.4)$$

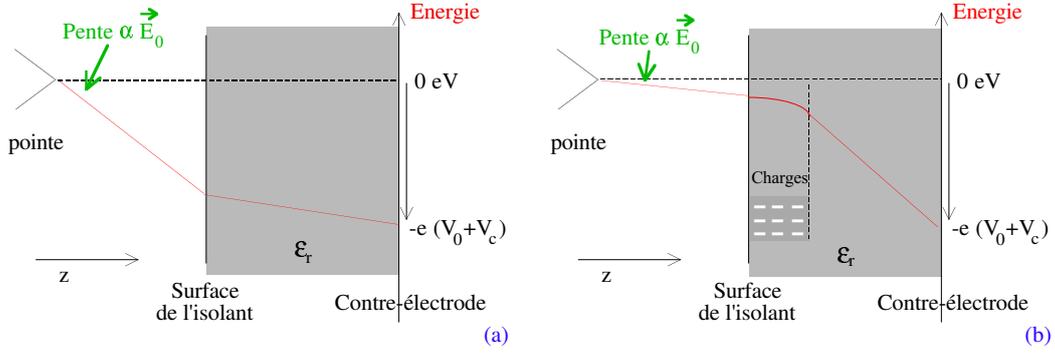


FIG. 1 – Représentation du champ électrique à l'apex de la pointe et de l'énergie potentielle d'un électron en fonction de la tension appliquée entre la pointe et la contre-électrode en l'absence (a) et en présence (b) de charges dans l'isolant (en gris sur la figure b).

## 5.2.2 Visualisation de la chute de potentiel dans l'isolant - Champ appliqué sur les charges déposées

La figure 1 représente l'énergie potentielle (en rouge) d'un électron en fonction de sa position  $z$  entre le deux électrodes formées par la pointe (à gauche) et le substrat conducteur de la couche isolante (à droite) dans le cas où il n'y a pas de charge injectée dans l'isolant (a) et dans celui où des charges négatives en concentration uniforme sont présentes dans la partie superficielle de la couche (b). Le champ  $\vec{E}_0$  à l'apex de la pointe est égal à la pente de l'énergie potentielle à l'apex. Ce champ est proportionnel à la force  $F_\Omega$  que l'on mesure directement.

Cette représentation permet d'évaluer rapidement la force en fonction de la tension appliquée entre la pointe et la contre-électrode. L'influence des charges images des charges injectées est visible sur la figure (b), sur laquelle on voit que la valeur du champ à l'intérieur de l'isolant (et donc de la pente de la courbe  $E_p(x)$ ) peut être très grande si on a injecté de nombreuses charges. Le dessin permet en particulier d'apprécier le fait que ce champ peut être beaucoup plus grand que le champ créé par la pointe dans l'isolant.

Le champ créé par la pointe dans l'isolant est d'autant plus faible que la permittivité de l'isolant est grande. Dans le cadre de cette étude, on a observé la relaxation de charges injectées dans des couches de  $SiO_2$  ( $\epsilon_r = 4$ ),  $Al_2O_3$  ( $\epsilon_r = 8$ ) et  $Ta_2O_5$  ( $\epsilon_r = 25$ ) : Dans les deux derniers cas, le champ créé par la pointe dans l'isolant est

<sup>3</sup>Rappelons que la force s'exerçant sur la pointe peut se déduire de la pression électrostatique. Alors :

$$F = -\frac{S\sigma^2}{2\epsilon_0} = -\frac{S(\sigma_0 + \sigma_\Omega \sin \Omega t)^2}{2\epsilon_0}, \quad (5.1)$$

où  $S$  est la surface effective de la pointe. On suppose par la suite que la polarisation de l'isolant possède 2 composantes, l'une de réaction lente, représentant la polarisation par les charges, l'autre de réaction instantanée, incluant tous les autres phénomènes de polarisation dans le matériau isolant. La permittivité relative correspondant à ce dernier mécanisme est  $\epsilon_r$ .

<sup>4</sup>On considère le problème à une dimension ( $\partial_t \rho + \partial_x j = 0$ ) à la lumière des résultats expérimentaux de la 3<sup>ème</sup> partie de ce chapitre.

extrêmement faible par rapport à celui qui est induit par les charges images dans la contre-électrode.

En guise d'exemple, on a vu au chapitre précédent que le potentiel  $V_\sigma$  induit au niveau de la pointe par des charges déposées sur une couche d'alumine de  $60\text{ nm}$  d'épaisseur est de l'ordre de  $1\text{ V}$ . En considérant que l'ensemble des charges est rassemblé à la surface de l'isolant, cette distribution engendre un champ électrique de  $\frac{V_\sigma}{d} = \frac{1}{60 \cdot 10^{-9}} \approx 1,6 \cdot 10^6\text{ V.cm}^{-1}$  dans l'isolant<sup>5</sup>. En revanche, une modification de la tension de lecture d'une valeur  $V_0 = 1\text{ V}$  engendre une variation du champ électrique de  $\frac{V_0}{\epsilon_r(z+d/\epsilon_r)} \approx \frac{1}{850 \cdot 10^{-9}} \approx 2 \cdot 10^5\text{ V.cm}^{-1}$  dans l'isolant, variation environ 10 fois plus faible dans ce cas. Ce sont donc principalement les charges images dans la contre-électrode de la distribution de charges injectées qui créent le champ le plus fort dans l'isolant<sup>6</sup>. Le moteur du déplacement des charges après injection est donc le champ créé par leurs propres charges images dans la contre-électrode.

### 5.2.3 Méthode d'acquisition expérimentale de $F_\Omega(x, t)$

La méthode d'acquisition que l'on adopte dépend du temps caractéristique du phénomène de relaxation étudié :

1. Si le temps de relaxation est très long, i.e. si  $\tau \gg f^{-1}$ , où  $f$  est la fréquence de balayage de la pointe au dessus de la surface, on peut envisager d'acquérir l'évolution au cours du temps d'un profil complet de charges afin d'en observer les changements de forme éventuels ((1) sur la *figure 2*). Cette procédure est particulièrement adaptée à l'étude de charges déposées sur des couches d'oxyde épaisses, pour lesquelles on observe un temps d'évolution relativement lent ( $\geq 1000\text{ s}$ ) après un régime transitoire de faible durée ( $\Delta t \approx 100\text{ s}$ ).
2. Si, en revanche, on s'attache à l'étude de phénomènes rapides, la forme du paquet peut changer notablement entre deux passages successifs, et même durant un même passage, modifiant la forme apparente du paquet. On préfère alors observer la décroissance de la force en maintenant la pointe en position stationnaire au dessus du dépôt de charges afin de mesurer la décroissance de la force  $F_\Omega(0, t) = F_\Omega(t)$  ((2) sur la *figure 2*).

Cette dernière procédure présente cependant un inconvénient majeur : en perdant l'information sur la forme de la distribution de charges à un instant donné, on perd aussi le seul moyen de distinguer un mode de diffusion en surface d'un mode de diffusion en profondeur dans l'isolant. Pour s'en convaincre, examinons le champ créé par une distribution de charges s'étalant à la surface d'un diélectrique<sup>7</sup> occupant un demi-espace. Somerville et Vidaud montrent analytiquement que le paquet

---

<sup>5</sup>C'est l'ordre de grandeur usuel de la tension de claquage dans ce type de couche isolante. ref de philippe lang.

<sup>6</sup>Pour des échantillons plus épais ou de permittivité plus faible, ceci n'est plus vrai et dépend de la configuration adoptée pour le fonctionnement du MFE.

<sup>7</sup>Somerville et Vidaud traitent en fait le cas plus général d'un paquet de charges à l'interface de deux diélectriques quelconques ([40]).

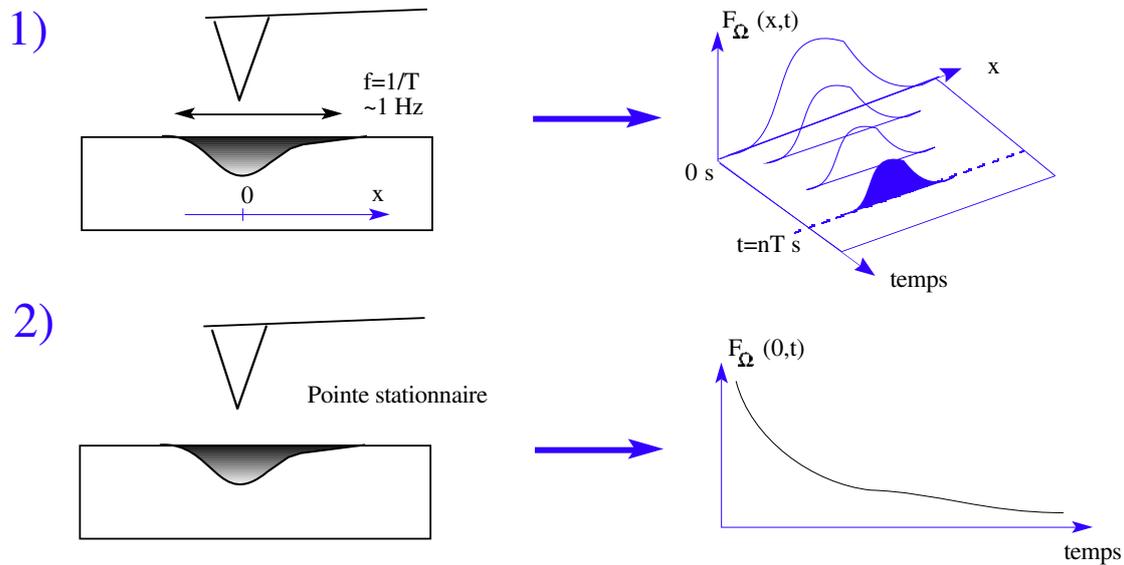


FIG. 2 – Procédures d’observation de la décroissance de la force appliquée sur la pointe. (1) : Balayage de la pointe au dessus de la surface à la fréquence  $f$  ; enregistrement de  $F_{\Omega}(x, t)$ . (2) : Pointe stationnaire ; enregistrement de  $F_{\Omega}(0, t)$ .

de charges, soumis à son propre champ, s’étale à la surface ([40]). Le principal résultat démontré par ces auteurs est que le champ créé en tout point de l’air ou du diélectrique par la distribution de charges s’étalant à la surface est exactement égal à celui qui serait produit par la distribution de charges initiale qui se serait translaturée perpendiculairement à la surface. La théorie montre donc qu’on ne peut pas, dans cette configuration, distinguer un transport superficiel d’un transport des charges dans le volume de l’isolant par la simple lecture du champ créé par la distribution de charges.

Ce problème, lié au fait que le champ créé par une densité superficielle de charges dépend de ”l’angle solide” sous lequel on voit cette distribution de charges, demeure en partie dans le système que nous considérons ici. On doit, de plus, tenir compte de l’épaisseur finie de la couche isolante comme le montre l’approche adoptée par S. Cunningham qui, dans son étude de la relaxation d’un paquet de charges dans une configuration identique à la nôtre, modélise celle-ci par une diffusion des charges à la surface de la couche isolante ([72]). Dans cette étude, un seul paramètre, la mobilité des charges à la surface de la couche isolante, est introduit pour rendre compte des résultats expérimentaux. La pointe étant maintenue en position fixe, le seul signal enregistré est la décroissance de la force appliquée sur celle-ci. Cunningham observe deux régimes de décroissance successifs et les attribue à une compétition entre les différentes contributions à la force électrique (*cf.* Chapitre 2) et non à deux phases dynamiques successives : la prédominance de la force appliquée sur la pointe par une charge sur la force appliquée par son image dans la contre-électrode s’estompe à mesure que la distribution de charges s’étale à la surface de l’isolant. Le changement de régime a donc ici une origine purement géométrique, liée à la forme de la pointe et à l’épaisseur de la couche isolante et non à un changement des caractéristiques

du transport des charges à la surface de l'isolant.

Il est donc impératif de rassembler le plus d'informations possibles sur la distribution de charges si l'on veut pouvoir caractériser le mécanisme de transport à l'œuvre. C'est pourquoi on préférerait balayer la surface pour caractériser le transport de charges, au risque de perdre des informations sur le processus de diffusion aux temps courts si la reproductibilité des expériences décrites par la suite ne permettait pas d'employer successivement les deux procédures d'analyse. Cette reproductibilité a été démontrée par la suite et les deux protocoles ont ainsi pu être employés successivement.

On remarque en outre qu'il n'est pas possible de caractériser l'évolution du paquet de charges à deux dimensions sur la surface, la durée d'acquisition d'une image à deux dimensions étant, dans le meilleur des cas, de l'ordre de la minute, ce qui est précisément l'ordre de grandeur du premier temps de relaxation observé lors de nos expériences. En revanche il est envisageable de caractériser l'évolution de la forme d'un paquet de charges à deux dimensions pour des temps de relaxation relativement longs sur des surfaces polarisées ou anisotropes.

#### 5.2.4 Justification de l'adoption du modèle du condensateur plan

Nous anticipons ici sur l'exposé des résultats : de nombreuses expériences réalisées sur des couches minces d'alumine, de silice et d'oxyde de tantale ont montré que si l'intensité de la force  $F_{\Omega}(z)$  variait au cours du temps, en revanche la forme apparente des distributions de charges n'évoluait pas au cours du temps en l'absence d'un champ perturbateur. Nous montrerons au paragraphe 5.4.5 (voir aussi la figure 10) un exemple de profil apparent de distribution de charges dont la forme est conservée au cours du temps.

Ceci indique que, puisque dans le cas des couches minces les charges de surface dominent la force appliquée sur la pointe, il ne semble pas que ces charges diffusent en surface durant le processus de relaxation<sup>8</sup>.

C'est pourquoi dans la suite de ce chapitre nous n'évoquerons plus que la diffusion des charges dans le volume en la décrivant dans un modèle à une dimension. On reviendra à ce problème au chapitre suivant où l'on décrira des expériences durant lesquelles on a forcé les charges à se mouvoir dans une direction parallèle à la surface de l'isolant.

---

<sup>8</sup>Remarque importante : la résolution latérale offerte par le MFE, de l'ordre de la distance pointe surface, est, dans les expériences que nous décrirons par la suite, de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'isolant étudié, *i.e.* autour de 50 nm. L'ordre de grandeur de la largeur des paquets de charges déposées sur de telles couches isolantes est de 400 – 500 nm. Dans ces conditions, la mise en évidence d'un élargissement est délicate mais possible, comme le montrent les résultats du chapitre 6.

## 5.3 Relaxation des charges intrinsèques dans l'isolant

### 5.3.1 Introduction

Avant de décrire la diffusion de charges injectées par électrification de contact, on s'intéresse à la réponse de l'isolant à un brusque changement de la tension appliquée entre la pointe et la contre-électrode, sans dépôt préliminaire de charges "extrinsèques". Pour ce faire, on effectue l'expérience de *polarisation* suivante : en modifiant la tension de lecture  $V_0$ , on modifie le champ électrique moyen régnant dans la couche isolante<sup>9</sup>. Ceci provoque le déplacement des charges mobiles *intrinsèques* dans l'isolant vers une nouvelle position d'équilibre, et modifie la force appliquée par ces charges sur la pointe.

La similitude des comportement décrits ici avec ceux observés après injection de charges extrinsèques suggère que les charges intrinsèques de l'isolant participent aussi à la relaxation de la force après injection de charges, l'expérience dont nous venons de décrire le principe nous a permis de traiter séparément cet aspect de la relaxation de la force appliquée sur la pointe de MFE.

### 5.3.2 Précautions expérimentales - Elimination des artefacts

En l'absence de couche isolante, le système pointe/contre-électrode se comporte comme un condensateur ordinaire. Son temps caractéristique de réponse n'est pas mesurable par MFE car de l'ordre de  $10^{-5} s^{10}$  : Ceci se traduit expérimentalement par une réponse immédiate du MFE après une modification de la valeur de  $V_0$  : on n'observe pas de relaxation de la force appliquée sur la pointe en modifiant  $V_0$  lorsqu'on examine la surface d'un métal à l'aide du MFE.

On a de plus vérifié lors des expériences de ce type que la distance  $z$  séparant la pointe de la surface de l'isolant demeurait constante lorsque  $V_0$  était modulée. Il n'y a donc pas d'effet dû à l'asservissement dans le comportement de  $F_\Omega$  que nous allons décrire.

Si une couche isolante est intercalée entre la pointe et la contre-électrode, on observe un processus de relaxation de la force exercée sur la pointe, dont la durée peut

<sup>9</sup>On n'oublie pas la composante alternative de la tension de lecture. Cependant la fréquence du signal alternatif est très grande devant l'inverse du temps caractéristique de relaxation des charges que nous observons.

<sup>10</sup>En considérant que la résistance totale du circuit est de quelques dizaines d'ohms, et en calculant la capacité du condensateur équivalent, dominée par le cantilever, on trouve :

$$\begin{aligned} R &\approx 50 \Omega, \\ C &= \frac{\epsilon_0 \text{Surface}}{\text{épaisseur}} = \frac{8.8 \cdot 10^{-12} \cdot 10.200 \cdot 10^{-12}}{20 \cdot 10^{-6}} \approx 10^{-7} F, \\ RC &\approx 10^{-5} s. \end{aligned} \tag{5.5}$$

atteindre plusieurs dizaines de secondes. Une telle variation du temps de relaxation ne peut être comprise par la simple prise en compte de la modification de la capacité du système (la permittivité relative du matériau intercalé varie entre 4 ( $SiO_2$ ) et 25 ( $Ta_2O_5$ )) : ce temps correspondrait à une réorganisation des charges intrinsèques du matériau, présentes soit sous la forme de charges "libres" de circuler dans toute l'épaisseur du matériau, soit sous la forme de dipôles. Nous avons été amenés à écarter cette dernière hypothèse au vu de nos résultats.

### 5.3.3 Expérience

L'expérience suivante a été menée sur une couche mince d'alumine dans les conditions usuelles d'expérimentation : la pointe est maintenue à environ  $50\text{ nm}$  de la surface d'alumine. La composante alternative de la tension de lecture est fixée à  $V_\Omega = 4\text{ V}$  tandis que la tension de lecture  $V_0$  est fixée successivement à différentes valeurs comprises entre  $-3\text{ V}$  et  $+3\text{ V}$ . La figure 3 représente les variations de  $F_\Omega$  enregistrées pendant l'expérience. Ce comportement complexe est reproductible. Les

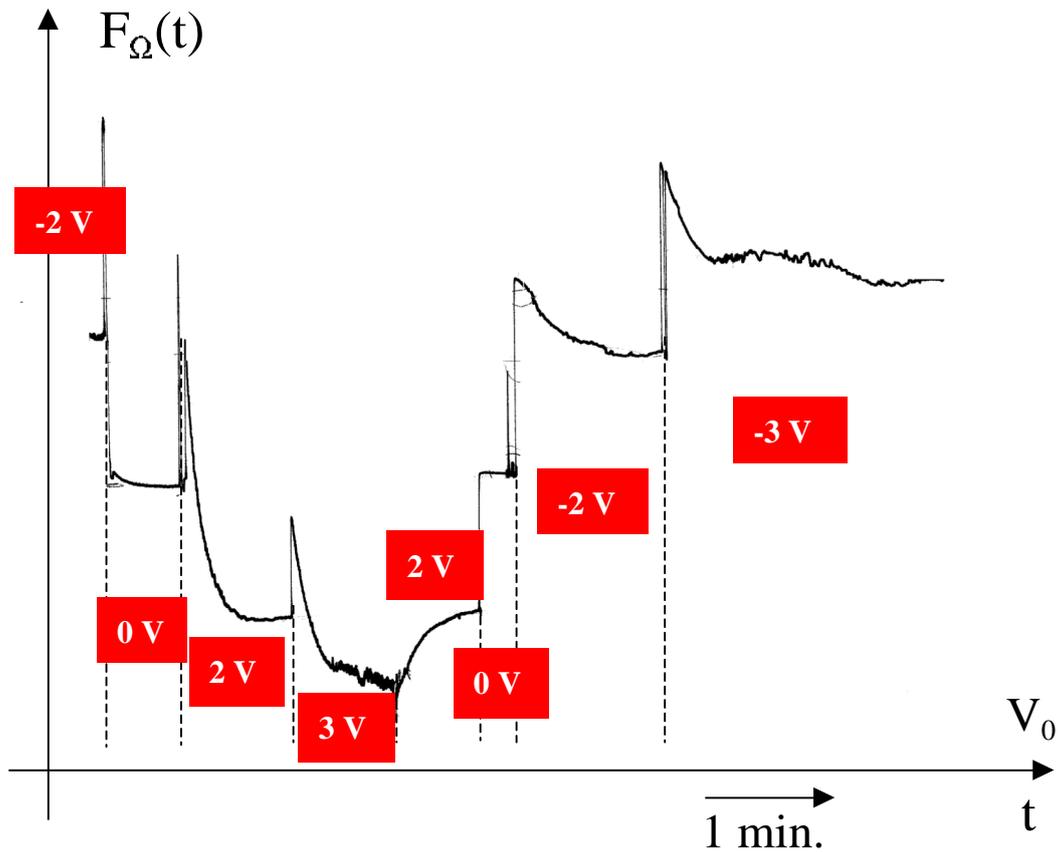


FIG. 3 – Relaxation de  $F_\Omega$  pour différentes valeurs de  $V_0$ .

données étudiées sont, ici, la valeur de la force après modification de  $V_0$ , qu'on note  $F(0)$ , la force après relaxation  $F(t \rightarrow \infty)$  et le temps caractéristique de relaxation, qui peut être difficile à extraire.

On observe plusieurs caractéristiques du comportement de la force après modification de la tension  $V_0$  :

1. Le comportement de la force après modification de la tension de lecture  $V_0$  est générique : il se produit d'abord une brusque variation de la force  $F_\Omega$ , suivie d'une lente relaxation. La durée du premier processus est inférieure à la seconde, celle du second processus est de l'ordre de quelques dizaines de secondes.
2. La force mesurée après relaxation  $F(t \rightarrow \infty)$  varie linéairement en fonction de  $V_0$  comme le montre la *figure 5*.
3. La forme de la courbe de relaxation varie notablement entre  $V_0 < 0V$  et  $V_0 > 0V$ , et ne ressemble pas à une courbe de relaxation à "un temps caractéristique".
4. Quel que soit le signe de la variation de la valeur de  $V_0$ , la brusque variation de  $F_\Omega$  qui en découle a toujours le même signe, et correspond, schématiquement, à une accumulation de charges négatives à la surface de la couche isolante.
5. L'amplitude de la relaxation dépend de la valeur finale de  $V_0$ . Ainsi, pour  $V_0 = 0V$ , l'amplitude de la relaxation de  $F_\Omega$  est très faible, alors qu'elle est très grande pour  $V_0 = 2V$ .

### 5.3.4 Tentative d'interprétation : Libération de charges très mobiles dans l'isolant

#### Cadre de l'interprétation

On a déjà évoqué le fait que la relaxation de la force exercée sur la pointe après modification de la tension de lecture  $V_0$  ne peut être expliquée par une relaxation de type capacitif correspondant à une réorganisation des charges présentes à chaque électrode. La raison invoquée était celle d'une différence trop grande des ordres de grandeur des temps de relaxation, de l'ordre de  $10^{-5} s$  pour la relaxation de type RC, de l'ordre de quelques dizaines de secondes pour la relaxation observée expérimentalement. A l'appui de cet argument il faut aussi mentionner l'asymétrie du comportement de  $F_\Omega(t)$  en fonction de  $\Delta V_0$ .

La lente relaxation observée sur la *figure 3* correspond à une nouvelle répartition des charges dans le diélectrique. Plus précisément, on peut attribuer cette relaxation, à l'instar de Jonscher ([118, 119]), à un mécanisme lent de piègeage/dépiégeage de charges dans l'isolant<sup>11</sup>. L'interprétation que nous proposons ici s'inscrit dans ce cadre. Les charges rendues mobiles par une variation de la tension de lecture sont des charges intrinsèques de l'isolant puisqu'il n'y a pas de contact entre la pointe et l'isolant<sup>12</sup>. L'interprétation que nous proposons par la suite est basée sur cette hypothèse ainsi que sur celle de l'existence d'un champ électrique non uniforme dans la couche

<sup>11</sup>Ce même auteur donne une revue exhaustive des phénomènes de ce type recensés dans la littérature, et regroupés sous terme de "capacité négative" ([120]).

<sup>12</sup>On peut imaginer cependant que les charges proviennent de l'atmosphère ambiante, créées et accélérées par le fort champ électrique existant entre la pointe et l'isolant. Il est alors difficile d'expliquer dans ce cadre l'asymétrie des résultats obtenus, des charges des deux signes devant être produites lors de l'ionisation de l'air. C'est pourquoi nous laissons cette hypothèse de côté.

isolante. Ces hypothèses, bien que raisonnables et compatibles avec les résultats que nous avons obtenus, mériteraient d'être étayées par d'autres expériences. On peut ainsi citer la possibilité de sonder le champ interne dans les couches isolantes par des expériences d'optique non-linéaire.

### Nature des charges mobiles

L'asymétrie du comportement de la force mesurée par rapport à un changement de signe de la tension de lecture  $V_0$  ainsi que la similitude des ordres de grandeur des temps de relaxation mesurés pour deux polarités différentes de  $V_0$  suggèrent qu'un seul type de charges est susceptible de se déplacer dans l'isolant ; on attribue alors l'origine de ce comportement non symétrique vis à vis d'un changement de signe de la tension de lecture à l'existence d'un champ interne propre dans la jonction. L'existence de ce champ interne est avérée puisqu'on a montré aux chapitres précédents que la surface des couches d'alumine possède une densité superficielle de charge négative *effective* induisant une différence de potentiel variant entre  $0.5 V$  et  $1,5 V$  entre les deux surfaces d'une couche isolante de  $60 nm$  d'épaisseur dans le cas de l'alumine. Comme le suggère Parkhutik, il n'est pas obligatoire que le barycentre des charges négatives ainsi mesurées soit à la surface de la couche ([62], voir aussi Datta et col. ([121])). Au contraire, on admet ici la représentation de Parkhutik selon laquelle les charges sont concentrées près du centre de la couche isolante, où elles demeurent plus facilement piégées<sup>13</sup>. La *figure 4* représente le schéma de bande qui en découle.

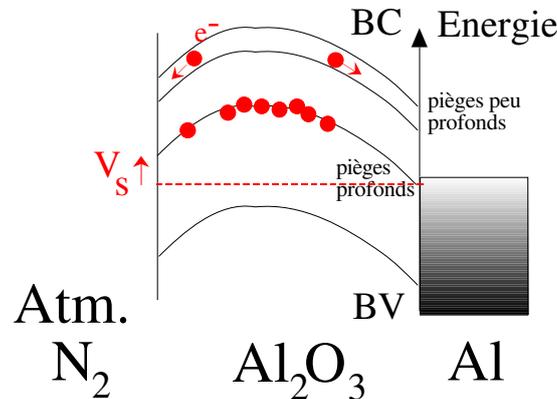


FIG. 4 – Schéma de bande de la répartition des charges dans l'isolant en l'absence de polarisation entre la pointe et la contre-électrode. Le potentiel de surface  $V_s$  mesuré peut être inférieur à l'élévation du potentiel dû aux charges de polarisation dans la couche.

<sup>13</sup>On peut avancer une raison pour cela : les charges injectées lors de la synthèse de la couche isolante sont bloquées au centre de la couche. Lorsque la synthèse est interrompue, les charges les plus proches de la surface de la couche peuvent migrer vers la surface et être compensées par les charges provenant de la couche d'eau subsistant à la surface. Seules les charges enfouies au centre de la couche demeurent alors.

### Etat initial juste après modification de $V_0$

Dans cette représentation il est probable<sup>14</sup> que des charges localisées dans des pièges peu profonds soient libérées dans la bande de conduction lorsque la tension de lecture  $V_0$  est modifiée. Les électrons se retrouvant dans la bande de conduction acquièrent alors une mobilité suffisante pour parcourir une grande distance avant d'être à nouveau piégés : sous l'action du champ électrique interne, ces électrons s'accumulent alors aux deux interfaces. Ceci induit une variation positive de la force  $F_\Omega$  qu'on lit systématiquement sur la *figure 3*. Cette variation est brusque (inférieure à la seconde) et correspond donc à une accumulation rapide de charges négatives à la surface de l'isolant. Dans le cadre de notre interprétation, l'hypothèse d'un passage des électrons par la bande de conduction ou dans des états de forte mobilité s'impose pour expliquer cette réaction brusque. Soulignons le fait que la mobilité de ces électrons peut être suffisamment élevée pour que l'on ne puisse plus négliger l'effet de la modulation de la tension appliquée à  $\approx 20 kHz$ .

On suppose dans le cadre de notre interprétation que ce sont ces mêmes électrons accumulés à la surface qui, en revenant à leur position d'équilibre thermique initiale (avant modification de  $V_0$ ), sont responsables de la relaxation ultérieure de  $F_\Omega$ .

L'amplitude de cette variation peut se révéler très grande, voire supérieure à la variation de la valeur de la force pour une modulation de  $\Delta V_0$  donnée : on remarque ainsi sur la *figure 3* que lors de la modulation de la valeur de  $V_0$  de  $0 V$  à  $2 V$ , la force enregistrée s'inverse brutalement. Une explication plausible de ce phénomène réside dans la prise en compte de la composante alternative du signal modulé qui peut engendrer une différence de potentiel suffisamment importante dans la couche pour favoriser l'accumulation d'électrons à la surface de la couche (la tension instantanée peut atteindre  $-2 V$  dans cet exemple et provoquer l'accumulation d'électrons à la surface de la couche).

### Disposition des charges après la fin de la relaxation

La *figure 5* représente la valeur de  $F_\Omega(t \rightarrow \infty)$  après relaxation pour différentes valeurs de  $V_0$ . Il semble que la force  $F_\Omega$  varie linéairement en fonction de  $V_0$  après relaxation, ce qu'on peut écrire :

$$V_\sigma = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left( \sigma_s d + \int_0^d (d-x) \rho(x) dx \right) = \alpha V_0 + V_s, \quad (5.6)$$

où  $V_\sigma$  est la chute de potentiel induite par les charges contenues dans l'isolant et  $V_s$  est un potentiel constant. On peut alors formuler deux hypothèses :

<sup>14</sup>Nous n'avons pas de preuve directe de ce fait, celui-ci échappant à la résolution temporelle de notre appareillage expérimental. Les pièges peu profonds sont très certainement ici des états localisés d'Anderson, liés au caractère désordonné de la structure. En revanche le mécanisme d'excitation des charges hors de ces pièges n'est pas identifié : il ne nécessite pas un échange d'énergie très élevé si les charges sont localisées dans les états d'Anderson. Le fait que la modulation de la tension de lecture à la fréquence  $\Omega \approx 20 kHz$  n'engendre pas l'apparition de charges libres doit être aussi pris en compte : on peut imaginer une relaxation lente de la polarisation ionique qui favorise la libération des charges lorsque  $V_0$  est modifiée.

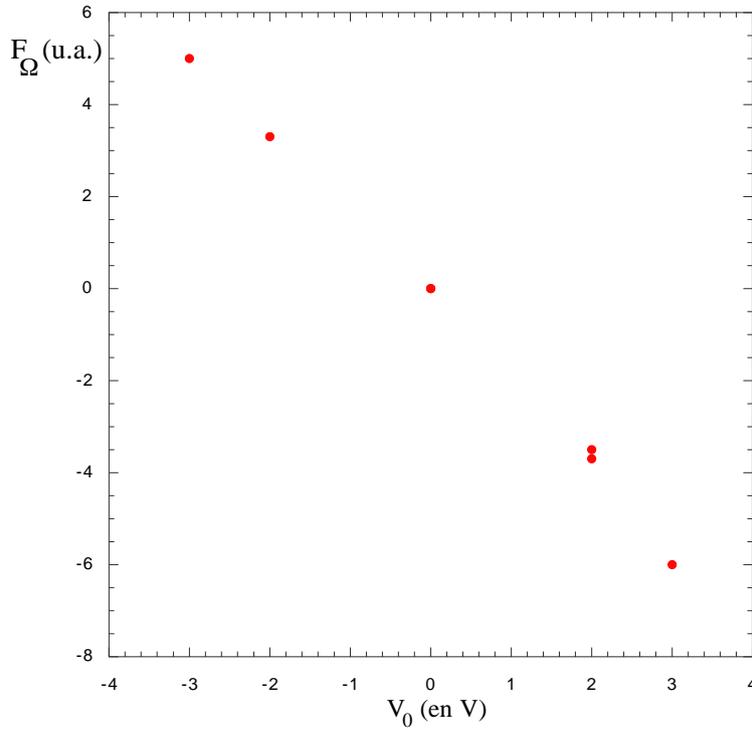


FIG. 5 –  $F_\Omega(t \rightarrow \infty)$  pour différentes valeurs de  $V_0$ .

- Si  $\alpha \neq 0$ , les charges mobiles se répartissent de façon à induire une chute de potentiel proportionnelle à  $V_0$  dans l'isolant. Cette situation correspond à une accumulation de charges en quantité proportionnelle à  $V_0$  à la surface de l'isolant à l'équilibre.
- Si  $\alpha = 0$ , les charges rendues mobiles par une modification de la valeur de  $V_0$  regagnent leur position initiale correspondant à une minimisation de la valeur de la chute de potentiel dans la couche.

L'équation 5.6 implique donc que  $V_\sigma$  est soit proportionnelle à  $V_0$ , soit égale à la valeur du potentiel en l'absence de charge, i.e.  $V_s$ .

Il est difficile de comprendre pourquoi la distribution d'équilibre des charges dans l'isolant devrait induire une chute de potentiel proportionnelle à  $V_0$  dans le volume de l'isolant ; c'est pourquoi nous adoptons la deuxième hypothèse : les charges intrinsèques se redistribuent dans l'isolant de manière à revenir à leur position d'équilibre initial (avant modification de  $V_0$ ).

### Moteur de la relaxation vers l'état d'équilibre initial

Les charges négatives accumulées à la surface du matériau isolant créent un champ suffisant après piégeage pour diffuser sous leur propre champ vers l'interface alumine/aluminium. Ce champ est d'autant plus fort que la quantité de charges accumulées initialement est forte, donc que le champ induisant le transport de ces charges a été fort lors de la modification de  $V_0$ . L'état final des charges correspond toujours à une minimisation du champ électrique régnant dans la couche d'alumine,

L'amplitude de la relaxation dépend de la différence entre les concentrations initiales et la concentration d'équilibre des charges à la surface de l'isolant. Lorsque  $V_0 = 0 V$ , la jonction est déjà "équilibrée", la relaxation des charges est donc faible car peu d'entre elles ont été libérées lors de la modification de  $V_0$ . En revanche pour  $V_0 = 2 V$  la différence d'énergie initiale entre les électrons résidant aux deux interfaces est grande et la relaxation de la force de grande amplitude.

Les temps caractéristiques de relaxation de la force sont toujours de l'ordre de 100 s. Ceci, comme on le verra dans la partie suivante de ce chapitre, correspond à un mécanisme de transport par sauts de pièges en pièges dans la couche isolante.

### 5.3.5 Conclusion

On a montré dans cette partie que des charges de la couche isolante examinée sont susceptibles d'être excitées hors de pièges peu profonds dans la bande de conduction lors d'une variation de la tension de lecture moyenne  $V_0$ . Ces charges sont alors piégées dans des états proches de la surface de la couche isolante. Ces états sont peu profonds comme le montre le faible temps de relaxation observé et sont donc probablement des états de bord de bande. Le champ créé par ces charges tend à les ramener à leur position initiale afin de rééquilibrer le champ électrique dans la couche.

On peut d'ores et déjà souligner le fait que ces charges intrinsèques se manifestent aussi après un dépôt de charges, et ce, quelque soit le signe des charges déposées. C'est pourquoi nous avons préféré joindre la discussion sur la nature de ces charges à la discussion sur la relaxation des charges injectées.

## 5.4 Evolution de la force appliquée sur la pointe après dépôt de charges

### 5.4.1 Introduction

Des charges déposées sur un isolant parfait demeureraient, en principe, indéfiniment détectables par MFE à la surface de cet isolant. Expérimentalement on constate que les charges déposées sur un isolant "réel" fuient plus ou moins rapidement en fonction d'un très grand nombre de paramètres, propres à l'isolant ou non. On a déjà montré au chapitre 3 que l'inhomogénéité de la surface des matériaux étudiés justifiait une étude de la diffusion des charges à l'échelle microscopique. On s'intéresse ici à la diffusion de charges déposées sur des couches isolantes dont la surface est considérée comme étant spatialement homogène.

Nous avons dans un premier temps étudié l'influence de l'épaisseur des couches isolantes sur la vitesse de diffusion des charges. Les études antérieures ayant montré qu'une grande partie des charges déposées sur une surface d'alumine de 300 nm d'épaisseur demeuraient piégées ([11, 10]); nous avons choisi d'étudier la relaxation de charges sur des couches d'alumine non polarisées d'épaisseur variant de 15 nm à

100 nm.

### 5.4.2 Outils d'analyse de la décroissance de $F_{\Omega}(0, t)$ et de $F_{\Omega}(x, t)$

#### Analyse de la décroissance de $F_{\Omega}(0, t)$

Le comportement usuel de la force  $F_{\Omega}(0, t)$  enregistrée après dépôt en maintenant la pointe en position stationnaire au dessus du dépôt est représenté sur la *figure 6*.

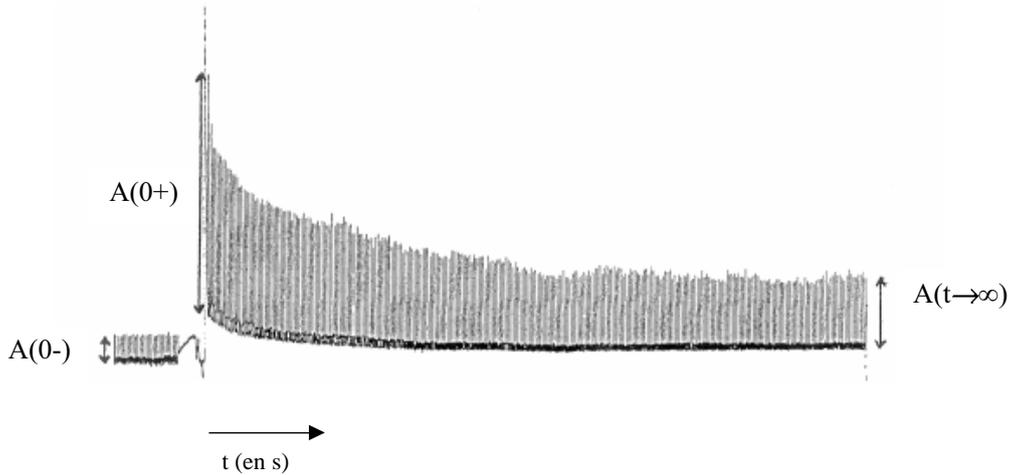


FIG. 6 – Evolution de l'amplitude  $A_{\Omega}$  de vibration de la pointe au cours du temps. Le dépôt est effectué à l'instant  $t = 0$ .

Ce procédé d'acquisition permet d'enregistrer les variations de la force en continu juste après le dépôt, et convient donc à l'étude de la décroissance de la force aux temps courts. On mesure la vitesse de disparition des charges ainsi que la fraction de charges demeurant "piégées" longtemps après le dépôt. Cette fraction est mesurée en comparant l'amplitude de la force exercée sur la pointe juste avant le dépôt et celle de la force longtemps après le dépôt. En normalisant ce résultat par l'amplitude de la force due aux charges exclusivement, on obtient la fraction  $R$  de charges demeurant piégées dans la couche isolante :

$$R = \frac{A(t \rightarrow \infty) - A(0^-)}{A(0^+) - A(0^-)} = \frac{F_{\Omega}(t \rightarrow \infty) - F_{\Omega}(0^-)}{F_{\Omega}(0^+) - F_{\Omega}(0^-)}, \quad (5.7)$$

où  $A$  est l'amplitude de déflexion du cantilever, quantité directement mesurée et proportionnelle à la force  $F_{\Omega}$ .  $0^-$ ,  $0^+$  et  $t \rightarrow \infty$  désignent respectivement les instants précédant le dépôt, suivant le dépôt (d'une seconde environ) et un instant venant longtemps après le dépôt. Ici "longtemps" signifie qu'on n'enregistre plus de variation significative de l'amplitude de déflexion du levier. Ceci intervient généralement au bout de quelques centaines de secondes. La décroissance du signal est alors trop faible pour être enregistrée. Signalons dès maintenant que l'on peut évidemment modifier la sensibilité d'acquisition du dispositif pour tenter d'observer d'éventuelles

faibles variations. Cette opération ne suffit cependant pas *pendant la durée d'acquisition usuelle* pour observer une variation notable de l'amplitude mesurée.

Cette dernière remarque nous conduit donc à la conclusion qu'une éventuelle loi de décroissance de l'amplitude aux temps longs (donc au delà des temps de mesure) est lente, et se comporte donc plus en loi de puissance qu'en exponentielle. Dans ce cadre, l'emploi du paramètre  $R$  est justifié, pourvu que l'on puisse dégager des données expérimentales des temps caractéristiques petit devant la durée de la mesure.

L'interprétation de la décroissance de l'amplitude nécessite elle aussi quelques précautions : de nombreux auteurs introduisent a priori des lois de décroissance à partir de modèles ad-hoc (voir Cunningham ([72]), Buh [122]). Si ces modèles sont relativement différents les uns des autres, et décrivent tantôt des charges pénétrant dans le volume de l'isolant, tantôt des charges diffusant à la surface de la couche isolante, ils permettent tous d'obtenir des ajustements convenables des résultats expérimentaux. Il apparaît donc plus prudent d'adopter le mode de représentation des résultats expérimentaux le plus neutre possible. Il est cependant nécessaire de comparer des expériences effectuées dans des conditions légèrement différentes, n'influençant pas théoriquement la diffusion des charges. On choisit donc de normaliser les amplitudes enregistrées en ne conservant, une fois le paramètre  $R$  déterminé, que les informations sur les charges mobiles. De fait, ceci revient à décorréliser deux populations de charges distinctes, l'une étant piégée dans l'isolant, l'autre "disparaissant" pendant la durée de la mesure. Cette description est nécessaire afin de comparer la dynamique de charges mobiles obtenues dans des conditions différentes, mais elle introduit de fait une différenciation entre les charges injectées, qu'il nous faudra justifier ensuite par un autre moyen. On choisit donc de décrire les charges mobiles uniquement, le paramètre  $R$  rendant compte de la fraction de charges "immobiles" durant la diffusion.

Signalons qu'une approche alternative dans la présentation de la décroissance de l'amplitude enregistrée consiste à normaliser simplement les courbes obtenues par le facteur  $A(0^+) - A(0^-)$ . Cette approche est, en théorie, préférable à un traitement des données si l'on possède des informations sur le mécanisme de diffusion à l'œuvre, mais rend les données difficilement exploitables dans le cas contraire.

### Analyse de l'évolution de $F_{\Omega}(x, t)$

L'acquisition de  $F_{\Omega}(x, t)$  le long d'un segment de la surface passant au centre du dépôt de charges nous procure des informations précieuses sur l'évolution de la forme du profil de densité. L'analyse de la forme de la distribution de charges est effectuée en traçant l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la forme du signal enregistré. On a employé cette méthode au chapitre précédent pour montrer que, lors du dépôt, les premières charges déposées semblent s'étaler rapidement en surface,

puis les suivantes s'accumulent lentement à l'apex de la pointe. Un autre moyen consiste à normaliser les profils successifs enregistrés, puis à comparer leur forme. La *figure 7* représente un exemple d'enregistrement de la décroissance du profil de la force après un dépôt de charges de  $20 V$  sur une surface d'alumine de  $60 nm$  d'épaisseur.

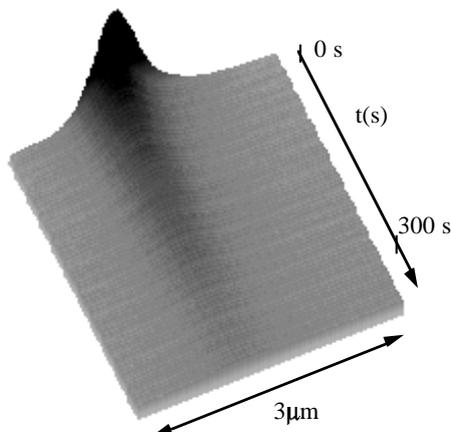


FIG. 7 – Décroissance de la force  $F_{\Omega}(x, t)$  au cours du temps.

### 5.4.3 Reproductibilité des mesures

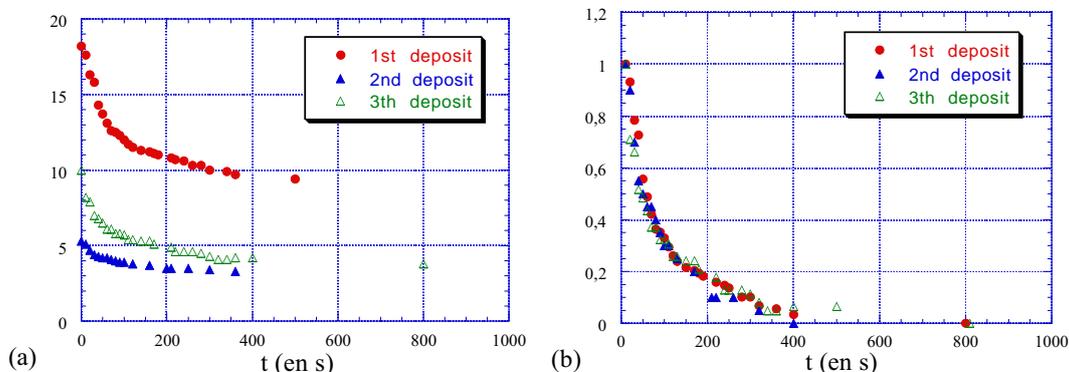


FIG. 8 – Relaxation de la force appliquée sur la pointe enregistrée pour trois dépôts de charges différents effectués dans les mêmes conditions, avant (a) et après (b) normalisation.

Sur la *figure 8* (a) sont reproduites trois courbes représentant la décroissance de la force appliquée sur la pointe après un dépôt de  $10 V$  sur une couche d'alumine de  $100 nm$  non polarisée. Sur la même figure, en (b), on a tracé les mêmes courbes normalisées, i.e. après soustraction d'un fond continu et remise à l'échelle : d'une expérience à l'autre les sensibilités des appareils de mesure, tout comme les amplitude de vibration de consigne de la pointe ont été changées ; si bien que tous les résultats acquis dans ces conditions ne sont comparables qu'à un facteur multiplicatif près. Il s'avère, d'après la figure (b), que les relaxations de la force après 3

dépôts effectués dans les mêmes conditions sont identiques : la relaxation de la force est bien reproductible. Ceci valide en outre l'approche qui consiste à normaliser les signaux enregistrés afin de les comparer.

#### 5.4.4 Vitesse de disparition des charges en fonction de l'épaisseur de la couche isolante et de la tension de dépôt

On a observé un grand nombre de relaxations de paquets de charges déposés à des tensions de dépôt variables (de  $-25 V$  à  $+25 V$ ) sur des couches minces d'alumine anodique non-polarisées d'épaisseurs  $15 nm$ ,  $30 nm$ ,  $60 nm$  et  $100 nm$ . Deux critères ont été employés pour analyser la relaxation des charges :

- La fraction  $R$  de charges restantes après relaxation,
- Le nombre de temps caractéristiques visibles de la relaxation.

Le premier résultat significatif est que la totalité des charges déposées sur les couches très minces ( $15 nm$  et  $30 nm$ ) a disparu après relaxation, et ce, quelle qu'ait été la valeur de la tension de dépôt  $V_d$ . Au contraire, les charges déposées sur des couches plus épaisses semblent persister plus longtemps, voire demeurer jusqu'à la fin de la relaxation<sup>15</sup>.  $R$  est souvent non nul dans le cas des échantillons de  $60 nm$  d'épaisseur et systématiquement non nul pour les échantillons de  $100 nm$ . Ce résultat suggère une inhomogénéité des couches en profondeur à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres, comme nous l'avons mentionné au chapitre 4.

Le deuxième résultat significatif concerne la vitesse de disparition des charges mobiles. Là encore, on observe une différence qualitative très nette entre les couches d'alumine de  $15 nm$  d'épaisseur et celles de  $100 nm$  : on n'observe qu'un seul temps caractéristique de relaxation des charges déposées sur les couches de  $15 nm$ , tandis que le processus de relaxation des charges s'effectue en deux temps sur les échantillons épais. Ces comportements respectifs sont visibles sur la *figure 9* qui représente en échelle semi-logarithmique la relaxation de la force appliquée sur la pointe pour différentes valeurs de la tension de dépôt sur les deux types de couches d'alumine.

Le tableau 5.4.4 recense les valeurs des temps caractéristiques mesurés pour chaque échantillon.

---

<sup>15</sup>Rappelons que la fin de la relaxation correspond à un temps de l'ordre de quelques milliers de secondes, temps auquel on n'observe plus de décroissance de la force appliquée sur la pointe.

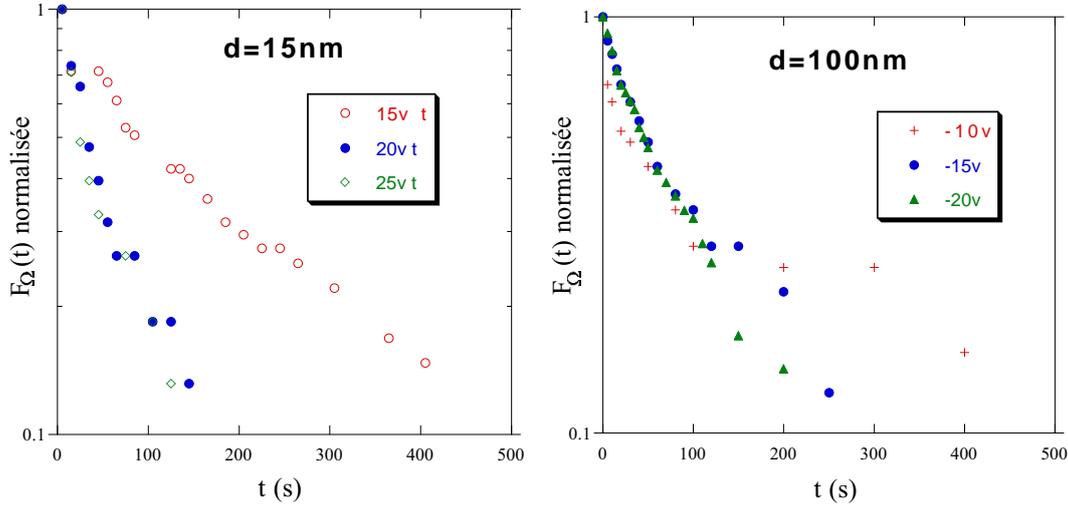


FIG. 9 – Enregistrements normalisés de la décroissance de la force  $F_{\Omega}$  appliquée sur la pointe de MFE par des charges déposées sur des couches de  $15\text{ nm}$  (gauche) et  $100\text{ nm}$  (droite) d'épaisseur. Différentes tensions de dépôt sont représentées pour chaque épaisseur.

*Temps caractéristiques mesurés pour des couches d'alumine  
d'épaisseurs 15 et 100 nm*

15 nm	
$V_d$	$\tau$
-20V	80s
+10V	250s
+20V	150s
+25V	120s

100 nm		
$V_d$	$\tau_1$	$\tau_2$
-10 V	100 s	400 s
-15 V	100 s	200 s
-20 V	100 s	100 s

On remarque que le temps caractéristique de relaxation de la force  $F_{\Omega}$  décroît avec la tension de dépôt, donc avec la quantité de charges injectées, pour la couche de  $15\text{ nm}$ . Le deuxième temps caractéristique mesuré pour la couche de  $100\text{ nm}$  montre le même comportement. *Ceci nous suggère d'identifier ces deux "temps" à un même processus de relaxation dans les deux couches.* On remarque de plus qu'à tension de dépôt égale, les temps caractéristiques de relaxation sont plus longs dans les couches épaisses que dans les couches minces.

Le premier temps de relaxation mesuré pour les couches épaisses de  $60\text{ nm}$  et  $100\text{ nm}$ , mais qui n'est pas mesuré sur des couches plus minces, ne semble pas dépendre de la valeur de la tension de dépôt. Cette séparation nette entre le comportement des charges déposées sur des échantillons d'épaisseur  $d \leq 30\text{ nm}$  et  $d > 30\text{ nm}$  accrédite l'hypothèse selon laquelle les pièges ne sont pas répartis de manière homogènes dans ces couches : la longueur caractéristique de la distribution des pièges à l'intérieur des couches isolantes est de l'ordre de  $30\text{ nm}$ .

### 5.4.5 Evolution de la forme de la distribution de charges

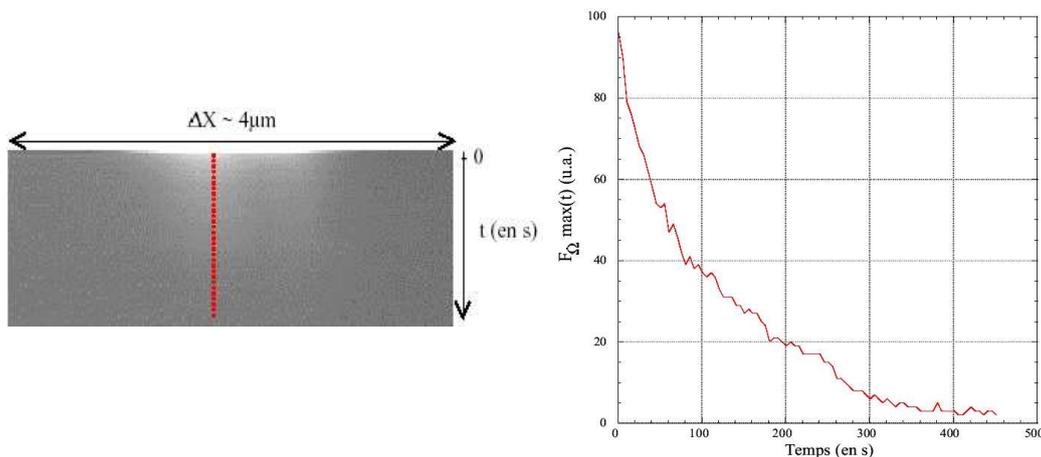


FIG. 10 – Evolution de la force  $F_{\Omega}$  le long d'un segment de  $\approx 4\mu\text{m}$  au cours du temps (une ligne a été enregistrée toutes les 5 secondes). Le dépôt de charges est en blanc sur la figure. L'image de droite représente l'évolution de  $F_{\Omega, \text{max}}$  le long de la ligne rouge.

La *figure 10* représente une image typique de la force  $F_{\Omega}$  enregistrée en balayant un même segment de la couche isolante toutes les 5 s. Il s'agit de suivre l'évolution d'un dépôt de charges réalisé avec une tension de dépôt de  $-20\text{ V}$  sur une couche d'alumine polarisée de  $60\text{ nm}$  d'épaisseur. Le dépôt de charges positives (on a prélevé des électrons à la surface de l'isolant) est en blanc sur la figure. La ligne rouge marque l'emplacement du maximum de la courbe, dont on a représenté l'évolution au cours du temps sur l'image de droite. On remarque que la décroissance semble se dérouler en deux temps (un "fit" de la courbe par deux exponentielles donne une premier temps caractéristique de 20 s et un deuxième temps de 180 s). De plus il ne reste presque plus de charges à la fin de l'enregistrement comme en témoigne la faible valeur de  $F_{\Omega}$  à  $t \approx 500\text{ s}$ .

La *figure 11* représente plusieurs sections de l'image précédente à différents instants de l'évolution du paquet de charges. Celui-ci est bien visible sur la courbe non normalisée (à gauche). La forme du paquet de charges n'est pas très régulière mais il ne s'agit pas d'un artifice du dispositif tel qu'on l'a décrit au chapitre 2 puisque la forme ne semble pas dépendre de l'amplitude du maximum de la force. Afin de vérifier cette hypothèse, on a placé à droite de cette image, la même image normalisée (après division par l'amplitude du maximum). Après 120 s la forme du paquet, et donc sa largeur, est toujours la même : on ne voit pas d'élargissement du paquet de charges au cours du temps. Il s'agit d'un résultat général dans le cadre de cette étude : *en l'absence de champ "transverse" (cf. chapitre suivant), il n'y a pas d'élargissement apparent du paquet de charges* sur les couches minces d'oxydes sur lesquelles ont été effectuées nos expériences.

Rappelons que la largeur mesurée du paquet de charges est supérieure à  $500\text{ nm}$

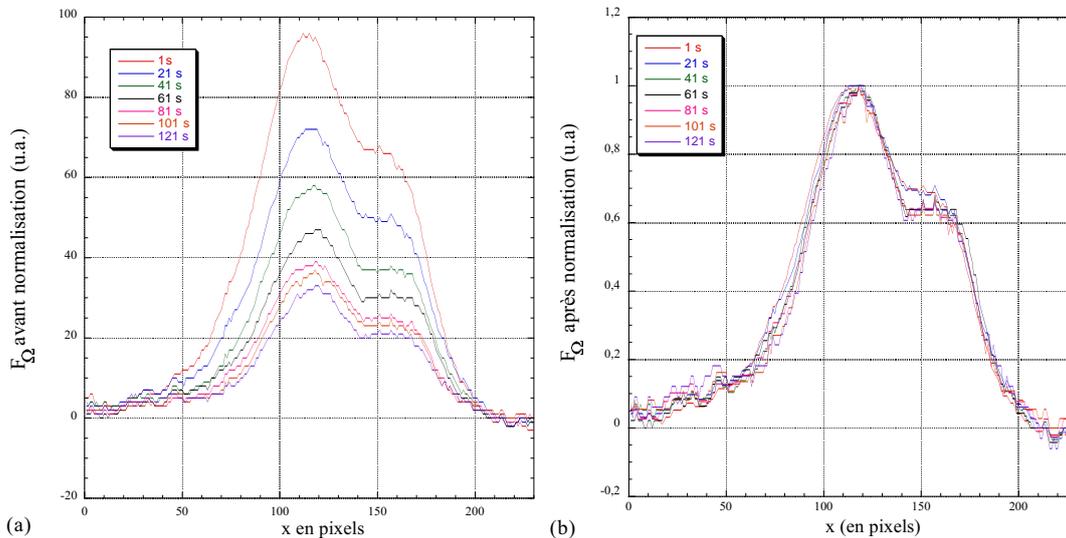


FIG. 11 – Force enregistrée alors que la pointe balaye un segment de la couche isolante sur lequel ont été déposées de charges positives à différents instants de l'évolution de la distribution de charges. Les résultats "bruts" (a) montrent une décroissance régulière de la quantité de charges sous la pointe, tandis que les mêmes résultats normalisés (b) montrent que la forme du paquet n'évolue pas au cours du temps.

ici, alors que l'épaisseur de la couche n'est que de  $60 \text{ nm}$  : il apparaît alors difficile de détecter directement l'enfoncement de charges dans la couche *via* un élargissement apparent du paquet. En revanche ce résultat invalide l'hypothèse selon laquelle la diffusion des charges a lieu à la surface de la couche isolante<sup>16</sup>.

En effet les modèles théoriques de Wintle ([123]) permettent de dégager un critère pour démontrer la diffusion latérale des charges : ce critère est le croisement de profils successifs. Il semble donc que, dans le cas des couches minces isolantes que nous avons étudiées, en atmosphère sèche, les charges diffusent dans le volume de l'isolant. Les résultats obtenus ici sont différents de ceux obtenus par Buh *et al.* ([122]), Cunningham ([72]) et Uchihashi *et al.* ([124, 125, 126]) dont les études sur des systèmes comparables montrent que la diffusion des charges a lieu à la surface de l'isolant.

#### 5.4.6 Influence du champ créé par la pointe sur la vitesse de diffusion des charges

La série d'expériences que nous décrivons maintenant a pour but de modifier de manière contrôlée le champ électrique auquel les charges sont soumises. Jusqu'ici on a estimé la quantité de charges injectées en mesurant la variation du potentiel de surface de la couche isolante. Les incertitudes sur la distribution de charges ainsi

<sup>16</sup>Ce comportement se distingue fortement de celui que l'on connaît pour des charges déposées sur des surfaces isolantes en atmosphère humide (cf. [8, 7]), où les charges diffusent à la surface de l'isolant.

déterminée se répercutent sur la valeur du champ électrique qu'on calcule en supposant que cette distribution est superficielle.

On peut contrôler le champ électrique interne de la couche de deux manières différentes : soit en choisissant une couche polarisée ou non, cette polarisation étant déterminée par les conditions de fabrication de la couche (cf. chapitre 3), soit en modulant la tension de lecture de la pointe. On a vu au §5.2.2 que l'on peut calculer un ordre de grandeur fiable du champ électrique dans la couche dans ce dernier cas.

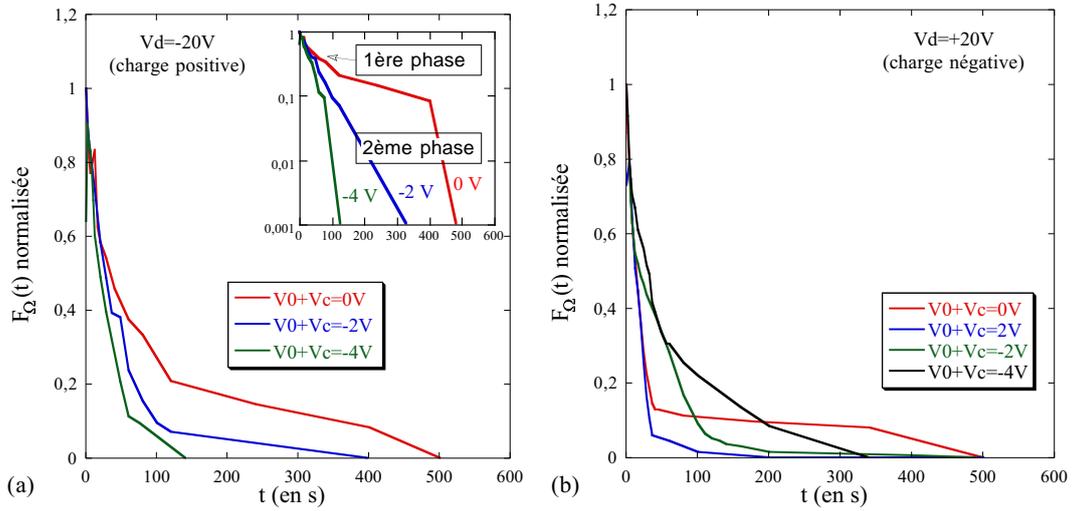


FIG. 12 – Relaxation de la force  $F_{\Omega}$  enregistrée après des dépôts de  $-20\text{ V}$  (a) et  $+20\text{ V}$  (b) sur une même couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  anodique de  $60\text{ nm}$  d'épaisseur.

La *figure 12* représente la relaxation de la force électrique normalisée après des dépôts de charges positives ( $Vd = -20\text{ V}$ ) et négatives ( $Vd = 20\text{ V}$ ) sur une couche d'alumine non polarisée de  $60\text{ nm}$  d'épaisseur. On se place donc dans la situation où l'on peut négliger l'influence des charges intrinsèques sur l'injection de charges par électrification de contact. Après chaque dépôt, on a modifié la valeur de la tension de lecture  $V_0$  de manière à observer son influence sur la vitesse de disparition des charges. On constate que  $V_0$  a effectivement une grande influence sur la vitesse de disparition des charges sous la pointe : après un dépôt de charges, le fait de renforcer l'attraction charges/contre-électrode résulte bien en une accélération de la première phase du mécanisme de diffusion. Ainsi pour  $Vd = -20\text{ V}$ , les charges déposées sont positives. Les charges disparaissent très vite pour une tension de lecture (potentiel appliqué à la contre-électrode) de  $-4\text{ V}$ . La situation est identique au signe près pour les dépôts de charge négatives : on observe une première phase de diffusion dépendant de la tension de lecture.

On observe en outre une tendance, visible en coordonnées semi-logarithmiques (cf. insert de la *figure 12*), concernant la deuxième phase du processus de relaxation. Il semble que dans ce cas, le deuxième temps caractéristique de relaxation dépende peu de la tension de lecture. Ce résultat doit être comparé aux résultats des expériences durant lesquelles la tension de dépôt a été modulée.

On remarque enfin que les temps caractéristiques de relaxation enregistrés, ainsi que l'allure même des courbes représentées sur la *figure 12* évoquent celles des relaxations enregistrées lors des expériences de relaxation des charges intrinsèques de la couche isolante.

## 5.5 Interprétation

Notre interprétation repose sur la mise en correspondance de chaque phase de la relaxation de la force  $F_{\Omega}$  observée avec un type d'états localisés dans lequel les charges sont piégées : nous supposons ainsi qu'il existe deux types de charges susceptibles de se mouvoir dans les couches isolantes étudiées, chacune peuplant des pièges d'énergie déterminées. Les charges injectées par électrification de contact peuplent une partie de ces deux types de pièges : les pièges profonds par injection directe, les pièges de bas de bande de conduction du fait de la géométrie particulière des lignes de champ électrique lors du dépôt (cf. chapitre précédent).

De ce fait, le comportement des charges occupant les pièges peu profonds est identique à celui qu'on a observé lors de l'étude de la relaxation sans injection.

### Construction du modèle

On constate que les charges injectées se meuvent exclusivement en profondeur dans l'isolant et que la vitesse de disparition des charges lors de la deuxième phase de la relaxation de la force dépend de la quantité de charges injectées. Ceci nous suggère que le moteur de la diffusion des charges dans l'isolant est la force exercée par les charges images dans la contre-électrode des charges injectées. La *figure 1* montre bien que la condition imposant la valeur du potentiel de la contre-électrode, équivalente à l'introduction de charges images, induit un champ électrique très élevé dans la couche isolante. On observe deux tendances concernant l'influence des tensions de dépôt et de lecture sur les processus de relaxation des charges. Ces tendances sont résumées sur le tableau suivant :

modifie ?	$\tau_1$	$\tau_2$
$V_d$	non	oui
$V_0$	oui	non

Le champ induit dans la couche isolante par la pointe lorsqu'elle est relevée est faible devant le champ créé par les charges injectées. Il apparaît cependant que la tension de lecture influence le premier temps de relaxation, au contraire de la tension de dépôt. La valeur de la tension de dépôt est corrélée avec la quantité de charges injectées lors des expériences de dépôt. On en déduit deux remarques concernant la proportion de charges contenues dans les deux types de pièges :

1. D'une part le champ électrique induit dans la couche isolante par les charges injectées dans les pièges profonds est faible devant celui qui est créé par les charges localisées dans les pièges peu profonds. Ces dernières diffusent donc

dans la couche *sous l'influence du champ créé par leurs charges images dans la contre-électrode.*

2. Le champ créé par les charges injectées dans les pièges profonds est plus faible que celui qui est créé par la pointe relevée. Ces charges sont donc peu nombreuses initialement dans la couche puisque le champ créé par la pointe dans la couche est lui même faible.

Ces deux remarques ne signifient pas qu'il restera forcément peu de charges dans la couche isolante à la fin de la relaxation : les charges appartenant aux pièges peu profonds peuvent être captées par un piège profond, avec une probabilité augmentant de manière presque linéaire avec l'épaisseur de l'échantillon. Ceci permet de comprendre qu'une fraction significative des charges mesurées après dépôt demeure à la fin de la mesure dans les échantillons épais ( $R \approx 0,25$ ), alors que l'on n'observe plus de charge après relaxation dans les échantillons très minces ( $R = 0$  pour  $d = 15 \text{ nm}$ ). Des expériences de dépôt de charges sur des couches d'alumine de  $200 \text{ nm}$  d'épaisseur effectuées par Sylvain Hudlet ([8]) confirment cette assertion de manière spectaculaire : un dépôt de charges effectué dans les conditions précédemment décrites demeure plus de  $24 \text{ h}$  sans disparaître.

Ceci nous suggère que les pièges profonds qui abritent ces charges peuvent être à l'origine de la polarisation permanente des couches anodiques : en effet, on a observé que le temps caractéristique de persistance de la polarisation permanente des couches d'alumine est de l'ordre de quelques centaines de jours : au bout d'un an, il ne reste pratiquement plus de charge de polarisation dans les couches isolantes d'alumine. Ce fait a aussi été observé par Khanin *et col.* sur des couches d'oxyde anodique de Tantale ([127, 128, 116]).

Le scénario décrivant le processus de relaxation que nous adoptons est le suivant :

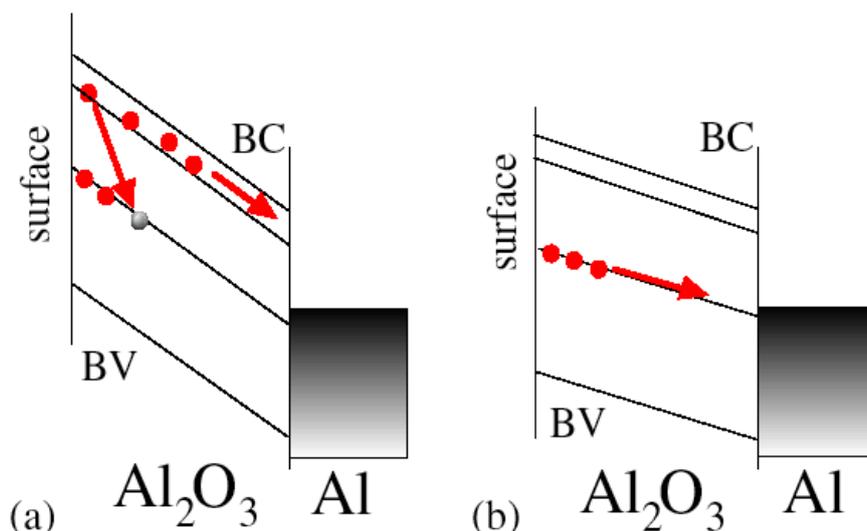


FIG. 13 – Relaxation des charges lors des premier (a) et deuxième (b) processus de relaxation.

1. Dans un premier temps, les charges injectées dans les pièges peu profonds, ou excitées lors de la modulation de  $V_0$ , se déplacent dans la couche isolante

vers la contre-électrode, attirées par leurs charges images. La distribution de charges étant alors hors d'équilibre, des charges peuvent être piégées dans des pièges profonds au cours de la traversée de la couche. La tension de lecture influence la vitesse de diffusion de ces charges non pas *via* le champ électrique permanent moyen créé par la pointe du MFE, mais plutôt *via* la quantité de charges excitées en fixant la valeur de  $V_0$ . Le temps caractéristique de ce premier processus est de l'ordre de 100 s.

2. Dans un deuxième temps, les charges dans les pièges profonds, peuplés par injection ou piégeage des charges très mobiles durant leur migration, se meuvent ensuite sous l'action de leur propre champ. Ce deuxième processus est beaucoup plus lent que le premier : le fait qu'on observe une fraction de charges restant piégées après plusieurs centaines de secondes donne une borne inférieure au temps caractéristique de relaxation de ces charges dans les couches épaisses.

Ces deux processus sont schématisés sur la *figure 13* et se déroulent successivement. Le plus rapide, correspondant aux charges intrinsèques ou injectées dans des pièges peu profonds, le plus lent correspondant aux charges piégées dans les pièges profonds, chacun de ces deux processus étant associé à un temps caractéristique de la décroissance de la force appliquée sur la pointe du MFE.

### Modèles de diffusion de charges dans des couches minces isolantes

De nombreux travaux ont été consacrés à la modélisation du transport de charges à travers une couche isolante. Les équations de transport sont communes à tous ces modèles.

A une dimension, l'équation de continuité impliquant la conservation de la charge s'écrit sous sa forme générale :

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (5.8)$$

où  $\rho$  et  $j$  désignent les densités volumiques de charges et de courant dans le matériau. La relation entre le champ électrique et la densité volumique de charges est donnée par l'équation de Maxwell-Gauss :

$$\frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = \frac{\rho(x, t)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}. \quad (5.9)$$

Dans le cas d'un régime de conduction linéaire, l'équation constitutive liant le courant au champ électrique s'écrit simplement :

$$j(x, t) = \mu \rho(x, t) E(x, t). \quad (5.10)$$

Ce système de trois équations couplées suffit en principe à résoudre le problème de la détermination de  $\rho(x, t)$ , moyennant la connaissance des conditions aux limites (circuit ouvert,  $\rho(x, 0)$  donné). Le premier modèle proposé par Batra *et al.* suppose que les charges se meuvent avec une mobilité constante à travers la couche, sans

piégeage. Le potentiel de surface  $V_s$ , proportionnel à  $F_\Omega$  se comporte alors suivant la loi ([129])<sup>17</sup> :

$$\begin{aligned} V_s(t) &= V_0 \left(1 - \frac{t}{t_r}\right) & \text{si } t < t_r \\ &= V_0 \frac{t_r}{t} & \text{si } t \geq t_r, \end{aligned} \quad (5.11)$$

Le temps  $t_r$  est le temps de traversée de la couche isolante pour les charges les plus rapides. Dans ce modèle il s'écrit :

$$t_r = \frac{d^2}{\mu V_0}, \quad (5.12)$$

où  $\mu$  est la mobilité des électrons dans l'isolant,  $d$  l'épaisseur de l'isolant et  $V_0$  la tension de surface à l'instant  $t = 0$ . On distingue ainsi clairement deux phases : l'une durant laquelle le paquet de charges s'étire vers la contre-électrode, la charge totale étant alors conservée dans l'isolant ; la deuxième phase durant laquelle les charges les plus rapides passent dans la contre-électrode, les charges demeurant dans la couche étant les plus lentes. Le comportement de  $V_s(t)$  en l'absence de piège est donc linéaire aux temps courts et varie en "1/t" aux temps longs.

Des raffinements ont été introduits pour rendre compte de l'influence des pièges et des charges intrinsèques de l'isolant sur la diffusion des charges injectées :

- **Sonnonstine** étend le modèle de Batra en proposant une équation constitutive plus générale ([130]) :

$$j(x, t) = \gamma E^{n-1}(x, t). \quad (5.13)$$

Ceci modifie le comportement du potentiel de la manière suivante :

$$\begin{aligned} V_s(t) &\approx V_0 \frac{t}{t_r} & \text{si } t < t_r \\ &\approx V_0 \left(\frac{t_r}{t}\right)^{\frac{1}{n}} & \text{si } t \geq t_r, \end{aligned} \quad (5.14)$$

- **Wintle** prend en compte les pièges en supposant que leur concentration est telle qu'une densité constante de charges est piégée définitivement à mesure que le front de charges avance dans la couche isolante. On comprend intuitivement que durant la première phase, le processus de décroissance de la tension de surface soit plus lent qu'en l'absence de pièges. En revanche, durant la deuxième phase, la densité constante de charges piégées, et donc non mobiles, induit un champ électrique moyen non nul dans la couche, qui a pour effet d'accélérer le départ des charges mobiles.  $V_s$  s'écrit alors ([131]) :

$$\begin{aligned} V_s(t) &\propto V_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) & \text{aux temps courts} \\ V_s(t) &\propto V_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)^{-1} & \text{aux temps longs} \end{aligned} \quad (5.15)$$

avec  $\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\mu e p_t}$ , où  $\mu$  est la mobilité des charges non piégées et  $p_t$  la densité volumique de pièges accessibles.

- **Kanazawa et al.** prennent en compte les charges intrinsèques présentes dans la bande de conduction. Ces charges ralentissent la décroissance du potentiel

<sup>17</sup>Cas de l'absence de piégeage de charges à la surface de l'isolant.

de surface en écrantant les charges injectées. En l'absence de piégeage, on obtient ([132]) :

$$\begin{aligned} V_s(t) &= \frac{V_0}{2} \left( 2 - \frac{1-e^{-\sigma t}}{\sigma} \right) && \text{aux temps courts} \\ V_s(t) &= \frac{V_0}{2} \left( \frac{\sigma}{1-e^{-\sigma t}} \right) && \text{aux temps longs} \end{aligned} \quad (5.16)$$

où  $\sigma = t_r/\tau$ ,  $t_r$  et  $\tau$  désignant les mêmes quantités qu'auparavant.

- **Andry et al.** analysent le problème de la diffusion en présence de charges thermiques et de charges piégées. Ces auteurs trouvent une dépendance de  $V_s$  de la forme ([133]) :

$$V_s(t) = V_0 \frac{e^{-t/\tau_a}}{1 + \frac{2\tau_a}{t_r}(1 - e^{-t/\tau_a})} \quad \text{aux temps longs,} \quad (5.17)$$

où les contributions des charges piégées et des charges thermiques sont prises en compte dans le facteur  $\tau_a = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\gamma_{th} - \mu e p_i}$ ,  $\gamma_{th}$  étant la conductivité des charges thermiques dans la bande de conduction. On remarque ici que si les charges piégées perturbent l'écrantage par les charges thermiques, ce qui tend à augmenter la valeur de  $\tau_a$ , et donc la durée du processus de décroissance. De plus, dans l'expression de  $\tau_a$  on constate que lorsque les deux termes du dénominateur sont du même ordre de grandeur,  $\tau_a$  peut augmenter considérablement.

On remarque que toutes ces études ont en commun le fait d'ignorer le problème de la mise à l'équilibre des charges mobiles avec les pièges de l'isolant. Celui-ci a été abordé par Chudleigh, qui propose une approche numérique du problème de la mise à l'équilibre thermique des charges mobiles avec les pièges de la bande interdite ([134]), tandis que Noolandi ([135, 136]) puis Arkhipov et Rudenko ([137, 138, 139]) proposent un traitement théorique de ce problème dans le cadre d'un transport par saut de piège en piège via la bande de conduction, ce qui exclut naturellement le mécanisme de "hopping". Nous écartons pour le moment cette problématique particulière en supposant que les deux populations de charges que nous avons introduites précédemment interagissent peu, et que le temps caractéristique de mise à l'équilibre des charges piégées dans les états de la bande de conduction est long devant leur temps de traversée de la couche, qui est de l'ordre de  $t_r$ .

D'autre part les modèles décrits précédemment s'appuient sur une distribution homogène des pièges dans l'isolant et sur l'absence de champ dans les couches isolante avant injection. Les résultats décrits dans ce chapitre suggèrent au contraire que le champ électrique n'est pas nul dans les couches avant dépôt à cause des charges de polarisation fixes<sup>18</sup> et que les pièges ne sont pas répartis de façon homogène dans les couches épaisses. Perlman *et al.* ont étudié l'influence de la polarisation permanente des couche sur le comportement des charges après injection ([140]). Ces auteurs ont ainsi montré qu'en fixant une distribution de charges initiale dans les couches, le modèle de Batra décrit précédemment est modifié de telle manière que les

<sup>18</sup>*I.e.* les charges incorporées dans les couches durant la fabrication.

courbes de relaxation du potentiel de surface montrent une grande variété de comportements. En particulier Perlman montre que l'inhomogénéité de la répartition des charges fixes dans une couche isolante peut expliquer l'apparition du "plateau" séparant les deux régimes de décroissance du potentiel de surface. Ceci pourrait confirmer l'hypothèse que nous avons formulée à la suite de Parkhutik concernant l'allure des courbes de décroissance du potentiel dues aux charges intrinsèques.

### **Différences de comportements entre les modèles**

Avant d'exposer notre modèle, il est nécessaire de commenter la valeur de  $t_r$  (introduit par Batra) dans l'alumine : les valeurs de  $\mu$  repertoriées *pour la bande de conduction* ([141, 142]) donnent un ordre de grandeur de  $t_r$  inférieur ou égal à  $10^{-6}$  s pour les couches d'alumine que nous étudions. Ceci implique que la durée de traversée de la couche pour les charges les plus rapides n'est pas mesurable par MFE. Cependant le ralentissement éventuel du processus de diffusion peut être le fait de l'écrantage par des charges thermiques très mobiles, ou du piégeage de charges au cours de leur progression, ou bien, comme le suggère Andry ([133]), l'effet conjugué de l'écrantage et des charges piégées.

Précisons la manière dont nous avons corrélié nos résultats expérimentaux avec les modèles évoqués précédemment : on a vu que les temps caractéristiques d'évolution du potentiel de surface étaient de l'ordre de quelques dizaines de secondes ; on ne peut espérer mesurer l'évolution du potentiel de surface sur plus de deux décades puisque la mesure commence environ une seconde après le dépôt. Il est donc difficile d'isoler, comme on l'a vu précédemment, un comportement en loi de puissance. Or tous les modèles cités précédemment donnent des comportements du potentiel de surface relativement semblables sur une gamme de temps donnée. C'est pourquoi, afin de distinguer ces modèles nous avons étudié la manière dont ils étaient influencés par les quantités de charges déposées, l'épaisseur de la couche isolante ou la tension de lecture. Ce sont ces grandeurs, considérées comme des paramètres dans les modèles, qui nous ont permis de les distinguer les uns des autres et de bâtir un modèle de transport cohérent.

### **Modèle prenant en compte deux populations de charges mobiles**

Dans le cadre des hypothèses formulées précédemment, nous pouvons donc diviser la relaxation des charges en deux processus distincts se déroulant successivement. Chronologiquement, le premier correspond à la progression des charges très mobiles à travers la couche isolante, accompagné d'éventuels piégeages au cours de la traversée. Le champ électrique responsable de cette migration est dû pour une part à ces mêmes charges, et d'autre part, aux charges piégées dans les pièges profonds. Nous le décrirons donc en nous appuyant sur les modèles de Wintle et Andry. Le deuxième processus de relaxation correspond à la fuite lente des charges localisées

dans les pièges profonds, qui peut être décrit à l'aide des modèles de Kanazawa et d'Andry.

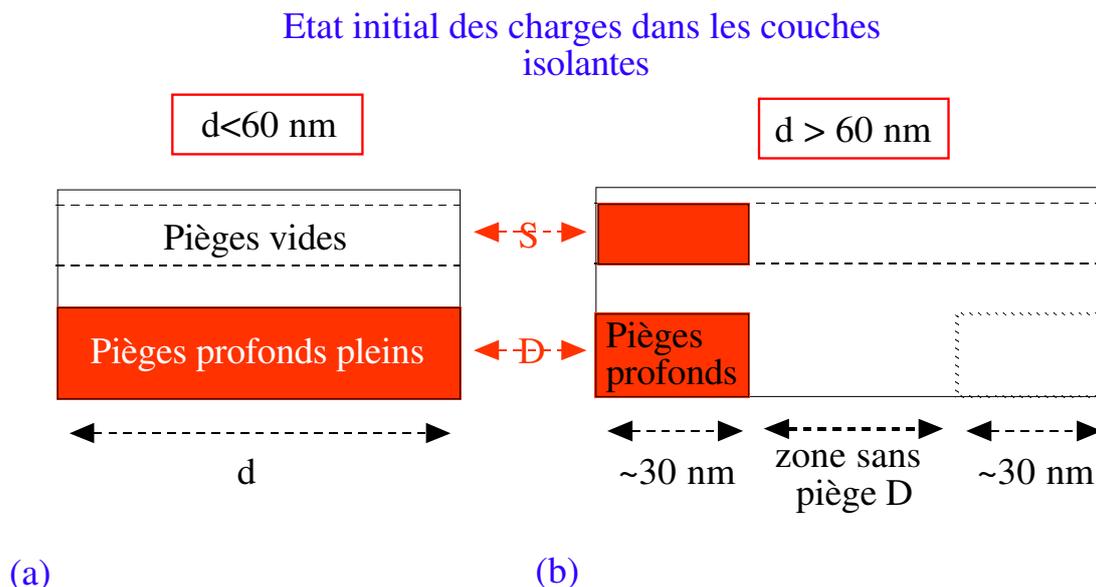


FIG. 14 – Disposition initiale des charges schématisée dans des couches d'épaisseur inférieure à  $60\text{ nm}$  (a) et supérieure à  $60\text{ nm}$  (b). Les deux types de pièges sont désignés par "S" (hallow) et "D" (eep). Les états occupés en foncé.

Nous tenons compte par ailleurs de l'inhomogénéité de la répartition des pièges profonds ("D") des couches isolantes de plus de  $60\text{ nm}$  d'épaisseur comme le montre la *figure 14* : nous supposons que les couches riches ont une épaisseur de l'ordre de  $30\text{ nm}$  de chaque coté de la couche isolante. Si l'épaisseur de la couche isolante est inférieure à  $2 * 30\text{ nm}$ , les deux zones de forte concentration en pièges D se recouvrent de telle manière que lors du dépôt de charges, les charges injectées dans les pièges D peuvent progresser dans toute l'épaisseur de l'isolant. En revanche, si l'épaisseur de la couche isolante est supérieure à  $60\text{ nm}$ , les deux zones de forte concentration en pièges D ne communiquent pas directement : Les charges piégées dans les états D ne pénètrent dans la couche isolante que sur une épaisseur de  $30\text{ nm}$ , une situation schématisée sur la *figure 14* (b). On remarque de plus que l'inhomogénéité de la couche isolante n'a pas de conséquence sur la distribution de pièges S. Nous justifions ce choix par le fait que les pièges S sont certainement apparentés aux états d'Anderson, liés au désordre, relativement homogène sur toute l'épaisseur de la couche. En revanche, les états D, qui sont liés aux impuretés et aux défauts, sont, eux, très dépendants de l'inhomogénéité de la couche. On retrouve ce type de raisonnement dans Ozawa *et al.* ([102]).

Il faut enfin préciser le sens "d'état initial". Il s'agit ici de l'instant  $t_0$  où commence le balayage de la couche par MFE, qui suit la fin du dépôt de quelques secondes au maximum. À l'échelle de la durée de l'expérience d'observation de la relaxation, cela représente peu ; cependant, on rate durant cet intervalle de temps la relaxation

des charges les plus rapides. C'est pourquoi on considère qu'à l'instant  $t_0$ , les pièges S des couches minces se sont déjà vidés. On traite alors séparément les deux cas correspondant à  $d < 60 \text{ nm}$  et à  $d > 60 \text{ nm}$  :

### **$d < 60 \text{ nm}$**

Pour les couches de faible épaisseur, on n'observe qu'un seul temps dépendant de la quantité de charges déposées via  $V_d$  mais pas (ou peu) de l'épaisseur. L'état initial est représenté schématiquement sur la *figure 14 (a)*. On considère que les états S sont dépeuplés car les charges se sont déjà vidées dans la contre-électrode au début de la mesure. Ceci explique que l'on n'observe pas de "premier" temps de relaxation pour les couches les plus minces. Le deuxième processus correspond aux traitements de Batra et Sonnonstine pour les temps longs<sup>19</sup> et donne, après normalisation, un potentiel de surface de la forme :

$$\frac{V_s}{V_0} \propto \left(\frac{t_r}{t}\right)^{\frac{1}{n}}, \quad (5.18)$$

où  $n$  est la puissance de  $E$  dans l'équation 5.13. La dépendance en  $V_0$  est incluse dans le terme de normalisation qui permet de comparer des courbes pour des tensions de dépôt différentes ainsi que dans le temps de traversée  $t_r$ . Le temps  $t_r$  ne peut pas être déterminé à partir de l'expression 5.18, mais on peut en revanche donner une valeur approchée de  $n$  à partir des résultats expérimentaux obtenus sur des couches de  $15 \text{ nm}$  et de  $30 \text{ nm}$ .

### **$d > 60 \text{ nm}$**

La différence majeure entre les couches épaisses et les couches minces est l'inhomogénéité de la concentration en pièges dans les couches épaisses, qui nous permet de formuler trois hypothèses de base pour la modélisation :

1. Dans l'état initial (représenté sur la *figure 15*), les charges ne sont pas piégées sur toute l'épaisseur de la couche isolante, mais sur une épaisseur de l'ordre de  $30 \text{ nm}$  à partir de la surface de la couche.
2. Les charges très mobiles S ne sont pratiquement pas piégées dans les pièges D lors de leur progression dans la couche isolante puisque la concentration en pièges D est quasiment nulle au centre de l'isolant.
3. Les charges piégées dans des états de basse énergie (D) sont très peu mobiles, car peu de pièges leur permettent de traverser la couche isolante.

Les modèles adaptés à la description des deux processus de relaxation (qu'on suppose toujours décorrélés) sont donc :

1. Pour les charges dans les pièges S : un modèle de progression des charges sans piégeage. Les modèles de Batra et Sonnonstine sont adaptés. Aux temps long devant  $t_r$ , ce qui est le cas, la tension varie en  $(t_r/t)^{1/n}$ . Ce comportement correspond aux courts temps de mesure.

---

<sup>19</sup>en tenant compte d'une modification de la mobilité d'un facteur très petit pour expliquer l'augmentation du facteur  $t_r$ .

2. Pour les charges contenues dans les pièges D : un modèle de progression des charges en tenant compte du piégeage. Lorsqu'on suppose que l'équilibre est localement réalisé entre les pièges et la bande de conduction, cela revient uniquement à diminuer fortement la valeur de la mobilité (*cf.* par exemple Rudenko et Arkhipov ([137])). On utilisera là encore les modèles de Batra et Sonnonstine, où l'on introduira une mobilité effective très inférieure à la mobilité des charges S.

L'allure du potentiel de surface déduit de ce modèle est représentée sur la *figure 15*.

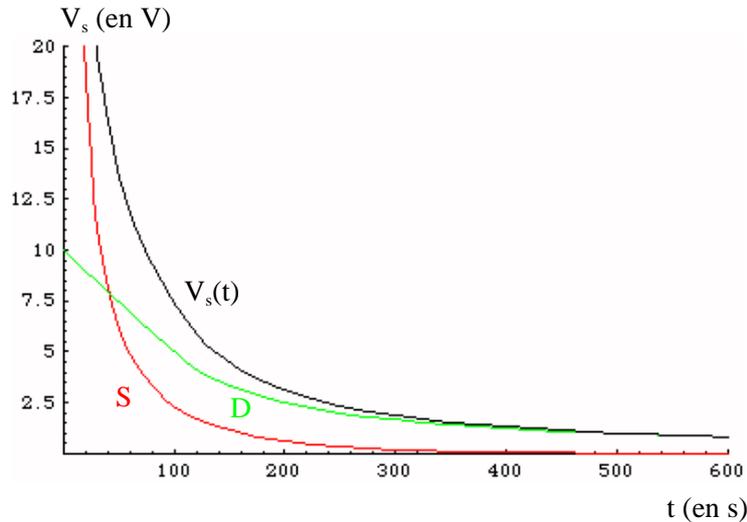


FIG. 15 – Modélisation de la décroissance de la tension  $V_s(t)$ . Les deux processus de diffusion indépendants S et D sont représentés sur la même courbe.

Le comportement asymptotique de  $V_s(t)$  obtenu par ce modèle est satisfaisant mais l'allure générale de la courbe ne reproduit pas exactement ce qu'on observe expérimentalement. En particulier on observe systématiquement un plateau sur les courbes expérimentales de  $V_s(t)$ . On a évoqué précédemment le fait qu'un tel plateau peut être expliqué par une répartition inhomogène de charges (fixes) de polarisation dans l'oxyde (*cf.* [140]). On a aussi souligné le fait que tous les modèles évoqués jusqu'ici reposent sur l'hypothèse selon laquelle l'équilibre thermique était réalisé pour toutes les charges participant à la conduction. C'est pourquoi, nous proposons de discuter la nature du transport au paragraphe suivant.

### Discussion sur la nature du transport

Ceci oriente les recherches vers les comportements de type dispersifs, dont Scher et Montroll ont donné les premiers une explication plausible ([143]), expliquant les comportements asymptotiques du courant mesuré lors d'expériences de photoémission<sup>20</sup> ainsi que l'allure générale de  $j(x, t)$  à une forte dispersion des temps de sauts

<sup>20</sup>On a vu auparavant que cela revient à décrire  $V_s(t)$ .

de piège en piège. Le modèle de Scher et Montroll, sur lequel nous reviendrons au chapitre suivant, est adapté à une certaine forme de transport ("trap assisted transport") pour laquelle la probabilité de transition entre les pièges ne dépend pas de leur position, ce qui exclut en principe le transport par Hopping (cf. Pollak et Marshall ([144])). Marshall précise les conditions d'apparition du transport dispersif, dont la signature expérimentale sur le potentiel de surface est un comportement en loi de puissance pour  $t \rightarrow 0$  et  $t \rightarrow \infty$  : pour cet auteur, ce régime de transport apparaît lorsqu'un régime permanent n'a pas eu le temps de s'installer, i.e. lorsque le mouvement d'un paquet de charges ne peut pas être décrit complètement par une mobilité d'ensemble (cf. [145]). On voit cependant qu'à partir d'un modèle simple on a pu décrire correctement le transport de charges à travers une couche mince d'alumine. Il est dès lors difficile de distinguer un transport de type normal d'un transport de type diffusif par cette méthode. Marshall souligne lui aussi cette difficulté ; le critère dégagé par Scher et Montroll pour valider leur théorie est un lien direct entre les comportements asymptotiques en  $t \rightarrow 0$  et  $t \rightarrow \infty$  : la somme des deux exposants caractérisant la décroissance du courant à  $t \rightarrow 0$  d'une part, et  $t \rightarrow \infty$  d'autre part, est universellement égale à -2. Cependant Marshall montre que ces exposants ne présentent pas la même dépendance en fonction de la température, et donc, que le critère de Scher et Montroll n'est applicable que dans certaines circonstances. On remarque que si nous avons systématiquement observé un comportement asymptotique en loi de puissance lors de nos expériences, le critère de Scher et Montroll n'a été vérifié que dans certaines occasions.

C'est pourquoi pour étudier cette question, il nous est finalement apparu préférable de caractériser le transport dans l'espace direct en visualisant directement l'évolution du profil d'une distribution de charges en forçant le transport parallèlement à la surface ; le transport 1D "intégré" sur l'épaisseur de la couche isolante, sous l'influence des seules charges images n'étant pas à lui seul suffisant. Cette étude est exposée au chapitre suivant.

## 5.6 Conclusion

On a exposé, dans ce chapitre, les méthodes d'acquisition employées pour observer la dynamique de charges par MFE. Celle-ci nous ont permis, en particulier, de mesurer l'évolution de la forme et du maximum du profil de la force appliquée sur la pointe par une distribution de charges.

Deux types d'expériences ont ensuite été décrites et interprétées :

- On a observé le comportement des charges mobiles intrinsèques d'une couche isolante d'alumine d'une part ;
- on a observé, d'autre part, la dynamique de charges déposées par électroformation de contact sur des couches minces d'alumine anodique d'épaisseur variable.

L'analyse des résultats repose sur trois hypothèses principales :

1. Les charges mobiles sont des électrons piégés dans des états localisés de l'isolant.

2. La distribution énergétique des pièges participant au transport présente deux "pics", l'un correspondant aux états d'Anderson liés au désordre, l'autre à des impuretés de la structure cristalline.
3. La répartition spatiale des états localisés est inhomogène dans les couches isolantes d'alumine anodique : la zone superficielle de la couche isolante présente une grande concentration en pièges, tandis que le faible taux d'incorporation d'impuretés dans le volume de la couche isolante pourrait être à l'origine d'une très faible concentration en états localisés dans cette zone.

La prise en compte de ces hypothèses nous permet de construire un modèle cohérent expliquant convenablement les résultats expérimentaux obtenus. Suivant l'épaisseur de la couche, on observe un ou deux régimes de relaxation de la tension de surface de la couche isolante.

On a ensuite mesuré la décroissance temporelle du potentiel de surface pour un oxyde amorphe. De l'observation de ce comportement, nous avons déduit deux caractéristiques principales de ces charges : Les charges mobiles intrinsèques sont des électrons, et elles se déplacent vraisemblablement à travers la couche isolante dans un champ électrique inhomogène.

On a ensuite montré que le comportement de charges déposées sur des couches d'alumine anodique dépend de l'épaisseur de ces dernières. On a ainsi pu mettre en évidence l'inhomogénéité de la distribution des pièges dans ces couches.

On a enfin remarqué le caractère partiel des informations que l'on pouvait tirer d'un seul type d'expériences : il a ainsi été nécessaire de faire varier plusieurs paramètres expérimentaux (quantité de charges déposées, tension de lecture) pour caractériser finement le transport des charges dans la couche isolante afin de compenser le manque d'informations sur la distribution de charges. Les informations sont obtenues par le biais du potentiel de surface, qui intègre la densité volumique de charges sur l'épaisseur de la couche isolante. Au chapitre suivant, nous proposons un dispositif permettant de lire directement cette densité volumique de charges, et ainsi de caractériser simplement le transport de charges dans les isolants.



# Chapitre 6

## Observation de la dynamique de charges sous champ parallèle à la surface de l'isolant

Dans ce chapitre nous exposons les résultats d'une étude de l'étalement de paquets de charges sur une surface isolante sous l'influence d'un champ parallèle à cette surface. Les expériences décrites dans ce chapitre tirent parti de la résolution spatiale offerte par le MFE et permettent de caractériser plus complètement les phénomènes de transport observés.

Décrivons dans un premier temps la problématique qui nous a guidé dans l'élaboration des expériences décrites ici : l'enjeu de ces expériences était de caractériser pour la première fois le transport de charges dans des surfaces isolantes homogènes dans l'espace direct, *i.e.* d'observer directement l'évolution de la densité volumique de charges en un point de la couche isolante.

La méthode la plus simple pour caractériser le transport de charges dans les isolants a longtemps été une méthode par "temps de vol" : en libérant une charge à la surface d'un matériau isolant et en la forçant à traverser l'épaisseur du matériau sous l'influence un champ électrique connu, on déduit sa mobilité dans ce matériau de la mesure de la durée de traversée. C'est le principe des expériences de photoémission. Le courant mesuré présente alors l'allure de la figure 1 (a). Le temps de traversée est déterminé sans ambiguïté et correspond à la rupture de pente sur cette même figure<sup>1</sup>. Cette rupture de pente est adoucie par l'étalement du paquet de charges durant sa traversée de la couche isolante ([146]).

Sur certains polymères et semi-conducteurs amorphes on observe en fait un comportement différent pour le courant de relaxation des charges après photoémission. L'allure de ce courant est représentée sur la figure 1 (b). Le type de transport auquel est associé ce comportement est appelé **dispersif**.

---

<sup>1</sup>Nous avons décrit le modèle correspondant à ce type d'expérience et à ses nombreuses déclinaisons à la fin du chapitre précédent à partir des articles ([129, 130, 133, 134, 131, 140]).

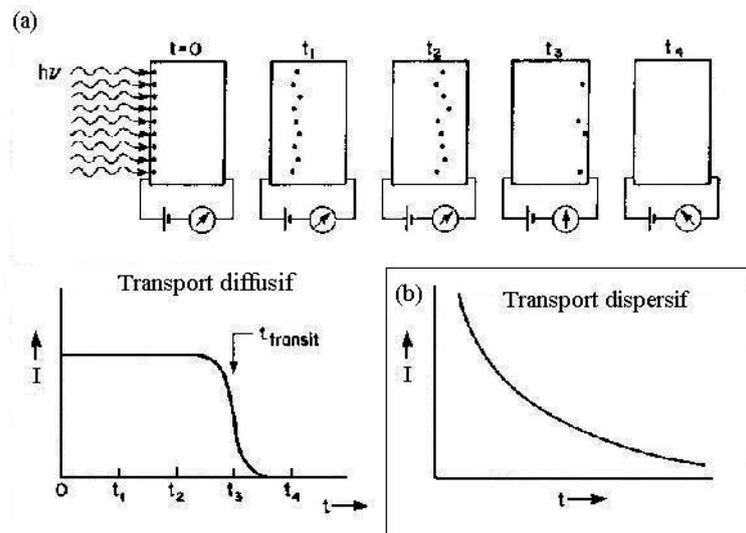


FIG. 1 – Principe d’une expérience de photoémission et allures du courant de photoémission mesuré dans le cas d’un transport diffusif (a) et dispersif (b).

La manifestation d’un tel comportement est associée à la forte dispersion des temps ”caractéristiques” de traversée des charges à travers l’isolant. Une représentation en échelle  $\log - \log$  de la courbe de décroissance de  $i(t)$  ferait apparaître son comportement caractéristique en ”loi de puissance” lorsque  $t \rightarrow 0$  et lorsque  $t \rightarrow \infty$  ([144]).

Scher et Montroll en 1975 ont publié un modèle permettant d’expliquer l’apparition du transport dispersif dans certains matériaux à partir d’un modèle basé uniquement sur une distribution continue de temps de saut<sup>2</sup> des charges d’un piège à l’autre ([143]) : la probabilité qu’une charge piégée à un instant  $t=0$  soit libérée dans la bande de conduction à un instant  $t$  est la même pour tous les pièges et vaut  $\psi(t)$ . En fonction du comportement de  $\psi(t)$  lorsque  $t \rightarrow \infty$ , le transport de charge se rapprochera ou non d’un comportement de type dispersif. En particulier, Scher et Montroll montrent que si le mécanisme microscopique de transport des charges vérifie l’hypothèse de l’existence de  $\psi(t)$ , et si celle-ci se comporte en  $t^{-(1+\alpha)}$  lorsque  $t \rightarrow \infty$ , alors le courant de relaxation des charges suivra une loi ”universelle” en  $t^{-1+\alpha}$  aux temps courts, et une loi en  $t^{-1-\alpha}$  aux temps longs<sup>3</sup>. Cette interprétation n’est malheureusement pas toujours validée expérimentalement ([144, 148]) : on n’observe pas systématiquement le comportement prédit par Scher et Montroll et l’on peut même distinguer plus de deux régimes de variation de  $i(t)$ .

Sur le plan théorique, Marshall ([144]) et Pollak ([149]) soulignent le caractère contraignant de l’hypothèse d’existence de  $\psi(t)$ . Celle-ci est valable lorsque l’on a affaire à un transport activé thermiquement via la bande de conduction, comme le mécanisme de Poole-Frenkel ; en revanche, elle n’est plus valable dans le cas d’un

<sup>2</sup>CTRW pour continuous time random walk [147].

<sup>3</sup>Le caractère universel étant ici invoqué en raison du fait que la somme des exposants des deux lois est égale à  $-2$ .

transport par saut de type "hopping", où les charges se meuvent d'un piège à l'autre par effet tunnel assisté par les phonons du réseau ionique. Néanmoins le fait que ce dernier mécanisme de transport ne rentre pas dans l'épure du modèle de Scher et Montroll ne signifie pas qu'il ne puisse pas engendrer de comportement de type dispersif.

Une dernière caractéristique du transport dispersif doit être soulignée : il s'agit du fait que ce type de transport est forcément associé à un régime transitoire ([145]). En régime permanent on pourra toujours associer une mobilité à un ensemble de charges thermalisées avec une distribution de pièges quelconque<sup>4</sup> comme le montrent Arkhipov *et al.* ([150]). En revanche si les charges ne sont pas thermalisées, *i.e.* si la densité de charges localisées dans des pièges situés à une énergie quelconque n'est pas stationnaire, le transport sera piloté par la vitesse de thermalisation des charges ([137, 138, 139, 135, 136, 145]).

C'est cet ensemble de facteurs qui rend difficile l'interprétation des courbes de relaxation de  $i(t)$  (ou, dans notre cas, de  $V_s(t)$ ) comme on l'a montré au chapitre 5. Nous suggérons, dans le cadre de notre étude, de revenir à la description directe de l'évolution du paquet de charges sous champ. L'évolution de la forme d'un paquet de charges soumis à un champ est représenté sur la figure 2 pour les deux régimes de transport décrits auparavant.

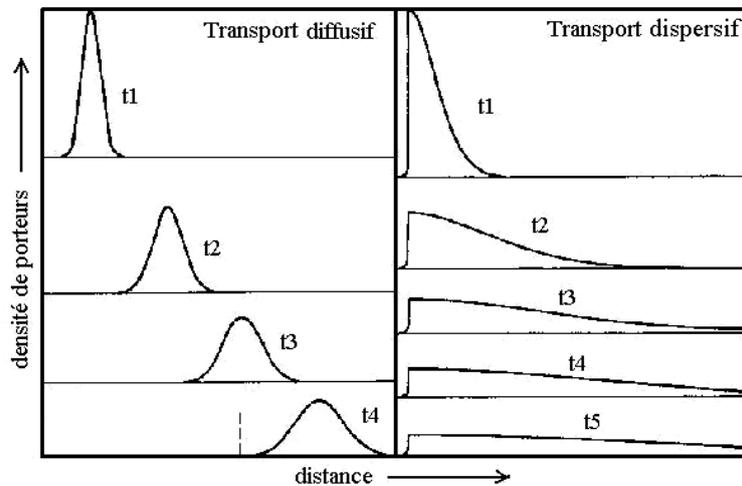


FIG. 2 – Evolution de la forme d'un paquet de charges sous champ dans les cas d'un transport de type diffusif (a) et d'un transport de type dispersif (b).

La différence entre les deux types de transport est visible sur cette figure. Le cas du transport diffusif est connu : tandis que l'ensemble des charges se déplace avec une vitesse moyenne égale à  $\langle \dot{x} \rangle = \mu \vec{E}$ , la largeur du paquet de charges suit une loi en  $\Delta x \propto t^{\frac{1}{2}}$ . Ainsi lorsque  $t \rightarrow \infty$ , la largeur du paquet devient négligeable devant la distance parcourue, ce qui justifie la description du transport par le seul paramètre  $\mu$ .

<sup>4</sup>Le temps de thermalisation dépendant, lui, de la distribution des pièges.

Dans le cas du transport dispersif, la largeur du paquet de charges suit une loi différente. Par exemple, dans le modèle de Scher et Montroll, la largeur du paquet, comme la position moyenne des charges, évoluent linéairement en fonction du temps. Il en résulte que le paquet de charges se déforme énormément au cours du temps. On remarque ainsi sur la figure 2 que le maximum du paquet de charges ne bouge pratiquement pas au cours du temps, tandis que la dissymétrisation du paquet s'accroît petit à petit. On peut ainsi distinguer très nettement un transport de type diffusif, pour lequel la mobilité du paquet de charges suffit à caractériser l'évolution du paquet de charges au cours du temps, d'un transport de type dispersif, où la seule détermination de la mobilité du paquet ne suffit pas à donner une description satisfaisante de l'évolution du paquet de charges.

Si chacun des deux types de transport, diffusif et dispersif, est bien caractérisé par des expériences de mesure de courant de décharge après photoémission, soulignons le fait que la forme des paquets de charges correspondants n'a jamais été observée. Notre objectif est donc d'évaluer qualitativement et quantitativement la déformation de paquets de charges déposées sur une surface isolante afin d'identifier le régime de transport adopté par ces charges. Le schéma de principe du dispositif est représenté sur la figure 3.

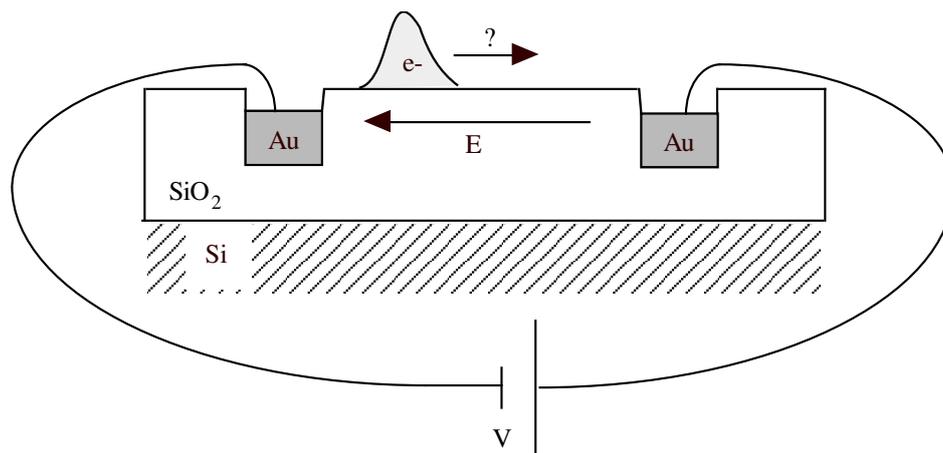


FIG. 3 – Schéma de principe du dispositif permettant l'observation directe de la déformation d'un paquet de charges soumis à un champ électrique.

Dans la première partie de ce chapitre nous décrivons le dispositif expérimental particulier utilisé pour les expériences : il s'agit de forcer le mouvement de charges le long de la surface d'une couche isolante. Le dispositif expérimental a été élaboré en incorporant des électrodes d'or dans une matrice de silice amorphe. Le mode de préparation ainsi que les contraintes nous ayant amené à choisir ce type de dispositif sont discutés.

Dans la deuxième partie nous exposons les résultats des expériences réalisées à l'aide du dispositif décrit dans la deuxième partie. On décrit la diffusion d'un paquet de charges soumis ou non à un champ parallèle à la surface de l'isolant, ainsi que la disparition d'un paquet de charges dans une électrode.

Les résultats sont interprétés dans une troisième partie, où l'on décrit une procédure systématique de dépouillement des résultats et d'extraction des paramètres significatifs pour la caractérisation du transport des charges.

## 6.1 Dispositif expérimental - production d'un champ parallèle à la surface

### 6.1.1 Dispositif expérimental

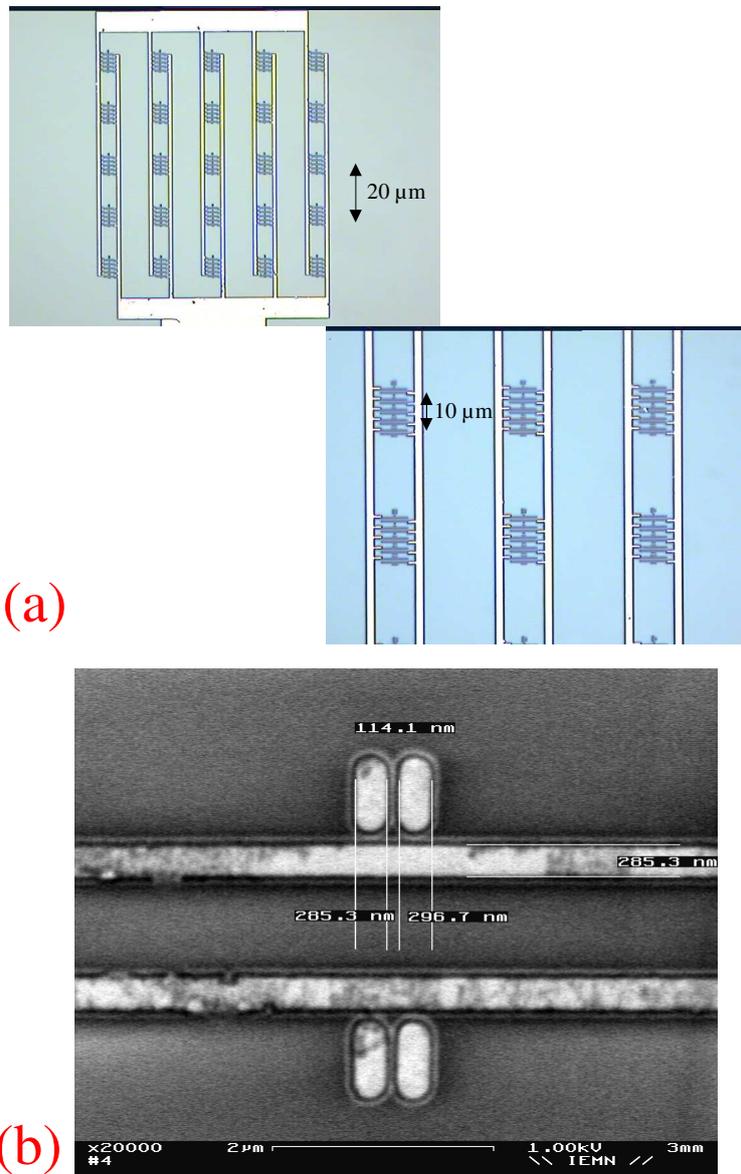


FIG. 4 – (a) Images optiques des peignes interdigités (en blanc) insérés dans une couche isolante de silice (en bleu) à différentes échelles. (b) Détail des électrodes obtenu par microscopie électronique.

## ”Cahier des charges”

Le dispositif expérimental a été conçu de manière à permettre l’observation du transport de charges sous champ à l’aide du MFE. Les contraintes sont de plusieurs types :

1. Sur la qualité des couches isolantes. Celles-ci doivent être les plus homogènes possible, de manière à éviter la fuite des charges le long d’éventuels joints de grain, et permettre l’incorporation de pistes conductrices afin d’appliquer un champ électrique parallèle à la surface. Le choix s’est orienté vers des couches de  $SiO_2$  amorphe en raison des connaissances accumulées dans le domaine de la lithographie de pistes conductrices sur ce matériau.
2. Sur l’épaisseur des couches isolantes. Afin de bloquer le processus de diffusion des charges à travers la couche isolante sous l’influence de leurs charges images, il était préférable de choisir des couches isolantes épaisses (cf. chapitre 5).
3. Sur la valeur du champ électrique parallèle à la surface. Le champ électrique doit être suffisamment élevé pour amener les charges injectées dans la couche isolante à se mouvoir dans un temps raisonnable. La valeur de ce champ a été choisie à partir du calcul de la valeur du champ induit par les charges images dans des couches plus minces. Le choix de l’ordre de grandeur du champ électrique appliqué fixe la distance maximale entre les électrodes ainsi que l’épaisseur de la couche isolante comme nous le verrons au §6.1.2 ; la distance minimale entre les électrodes devant quant à elle être choisie en fonction de la largeur des paquets de charges après injection.
4. Sur la quantité de charges injectées ; comme on l’a vu au chapitre 4, lorsque des charges sont injectées dans une couche isolante par MFE, c’est le champ électrique qui contrôle la quantité de charges injectées. La valeur de la tension de dépôt étant plafonnée pour des raisons expérimentales, il est préférable de fabriquer des couches de faible épaisseur.

Ces contraintes nous ont amené à fixer la valeur de l’épaisseur de la couche de silice à  $400\text{ nm}$ , et la distance entre les électrodes à quelques microns.

## Réalisation

Les couches isolantes que nous avons utilisées ont été fabriquées par T. Mélin à l’I.E.M.N. de Lille. Il s’agit de couches de  $SiO_2$  de  $400\text{ nm}$  d’épaisseur, déposées par PECVD sur des ”wafers” de silicium dopés. Les contacts sont des électrodes d’or obtenues par lithographie. Ces électrodes sont inscrites en creux dans l’isolant de manière à créer un champ électrique homogène dans la zone où les charges sont piégées. On a adopté une configuration géométrique des électrodes en ”peignes interdigités” de façon à optimiser la surface occupée par ces électrodes et à pouvoir placer aisément la pointe du MFE au dessus de l’une d’entre elles. La figure 4 représente des images obtenues par microscopie optique et électronique de la surface d’une telle couche.

## Validation du dispositif

La figure 5 représente des images topographiques et électriques du dispositif sous tension. Les tensions appliquées sur les deux jeux d'électrodes sont de  $-2,5 V$  et  $+2,5 V$  respectivement, la tension de référence étant celle de la pointe du MFE. On constate que l'image topographique ne permet pas de distinguer les deux jeux d'électrodes tandis que l'image électrique révèle la différence entre les tensions appliquées.

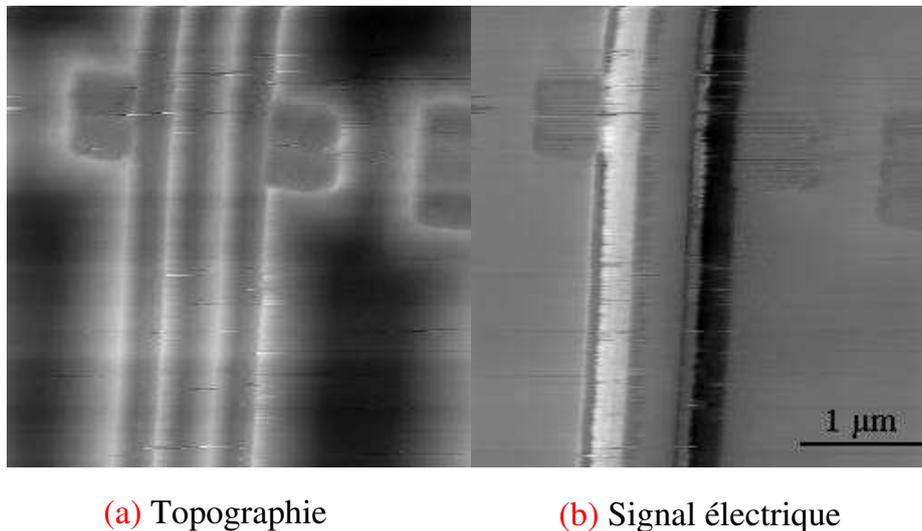


FIG. 5 – Images (a) topographique et (b) électrique du dispositif sous tension.

### 6.1.2 Ordre de grandeur du champ électrique induit par les électrodes

L'interface informatique du MFE est prévue pour permettre de contrôler la tension appliquée sur chacun des deux jeux d'électrodes via le PC d'acquisition. La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est de l'ordre de  $10 V$ . L'espacement entre deux électrodes rapprochées est de  $\Delta x = 1 \mu m$  et de  $10 \mu m$  entre les électrodes éloignées (voir figure 4). L'épaisseur de la couche isolante est de  $400 nm$ , et le substrat de Silicium dopé est considéré comme conducteur. Le champ électrique entre deux électrodes rapprochées peut, en première approximation, être calculé dans une configuration de condensateur plan :

$$E \approx \frac{\Delta V}{\epsilon_r \Delta x} \approx 2,5 \cdot 10^6 V.m^{-1}. \quad (6.1)$$

Nous avons d'abord essayé de déposer des charges entre ces électrodes éloignées de  $1 \mu m$ . Il s'avère qu'il se produit trop souvent un court-circuit avec l'une des deux électrodes pour que cette configuration soit retenue. On peut ainsi voir sur la figure 6 les images électrique et topographique d'un système de peignes interdigités après de nombreuses tentatives de dépôts entre deux électrodes proches.

Le calcul du champ électrique entre deux électrodes éloignées doit prendre en compte l'écrantage dû à la contre-électrode car la distance entre les électrodes

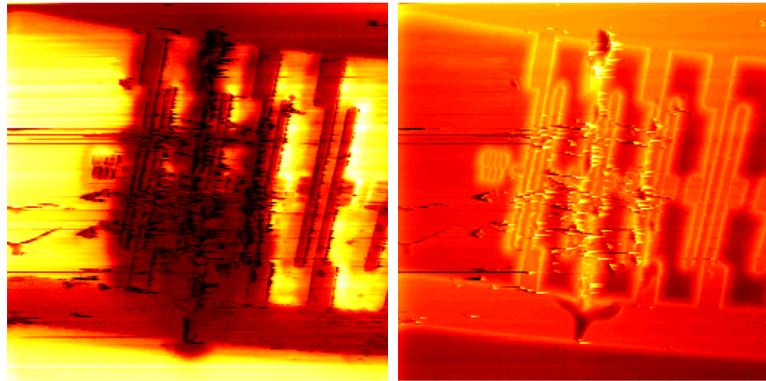


FIG. 6 – Images électriques (a) et topographique (b) de peignes interdigités après de nombreux dépôts entre des électrodes distantes de  $1 \mu m$ .

éloignées est supérieure à l'épaisseur de la couche isolante (cf. figure 7). On prend en compte cet écrantage en considérant les images des deux électrodes dans la contre-électrode comme on l'a représenté sur la figure 7.

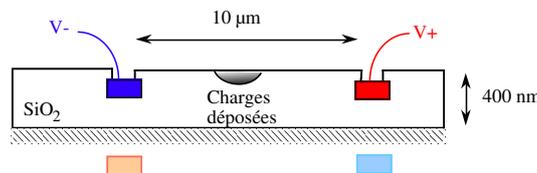


FIG. 7 – Disposition des électrodes et de leurs images dans le substrat de Silicium dopé. Les champ créés par les 4 électrodes doivent être pris en compte pour le calcul du champ appliqué sur le paquet de charges.

Le champ créé dans la couche isolante par chacune des électrodes et de ses images est approximativement le champ créé par un fil infini (en fait, très long) et varie<sup>5</sup> en  $\approx \frac{1}{r^2}$ , où  $r$  est la distance séparant la charge de l'électrode. On en déduit un ordre de grandeur du champ à mi-distance entre les électrodes :

$$E \approx 10^4 V.m^{-1}$$

Ce champ, bien que relativement faible, est suffisant pour observer la dérive de charges déposées à mi-chemin entre les électrodes éloignées. De plus, les électrode ne perturbent pas l'acquisition du profil de charges dans cette configuration. C'est donc cette dernière configuration que nous avons adoptée lors de nos expériences.

## 6.2 Expériences

L'objet premier de ces expériences était d'observer le transport de charges parallèlement à la surface d'une couche isolante à l'aide du MFE. Le deuxième paragraphe de cette partie rend compte de l'observation d'un tel phénomène. Il s'agissait

<sup>5</sup>le champ créé par un fil infini est en  $\frac{1}{r}$ , donc celui qui est créé par deux fils infinis de charges opposées est en  $\frac{1}{r^2}$ .

ensuite de déterminer les paramètres influençant le transport des charges à la surface : dans quelle situation expérimentale observe-t-on le plus facilement un transport des charges en surface, et quel type d'information tire-t-on de ces expériences ? Plusieurs types de paramètres ont été testés, tels que le signe des charges déposées ou la distance entre les charges et les électrodes, ainsi que le signe de la tension de lecture.

Après avoir déterminé les paramètres permettant l'observation la plus nette du transport de charges parallèlement à la surface, nous avons tenté d'extraire de ces observations les paramètres caractérisant l'évolution de la distribution de charges au cours du temps.

Les expériences décrites ici suivent ce cheminement : après avoir exposé les résultats d'une étude préliminaire du transport de charges en l'absence de champ parallèle à la surface, qui nous servira par la suite pour tester la robustesse des outils d'analyse employés, nous décrivons l'observation du transport de charges parallèlement à la surface (appelé "*transport latéral*" par la suite) lorsqu'un champ électrique est appliqué. Nous étudions ensuite l'influence de divers paramètres expérimentaux sur le transport latéral. Enfin nous détaillons les résultats de l'expérience ayant permis d'observer la plus forte dérive d'un paquet de charges.

### 6.2.1 Observation de la diffusion de charges sans champ appliqué

Avant de forcer le paquet de charges à se déplacer le long d'une direction parallèle à la surface de la couche isolante, on examine la relaxation de charges déposées sur la même surface en l'absence de champ. Cette étude préliminaire a plusieurs buts : tout d'abord elle permet de vérifier le caractère générique de la décroissance de charges sur des couches minces d'oxyde isolant amorphe, et ainsi de vérifier l'hypothèse formulée au chapitre 5 selon laquelle on observe la relaxation de charges piégées dans deux types de pièges. D'autre part il s'agit d'évaluer le temps de persistance des charges à la surface.

La courbe de décroissance de la force appliquée sur la pointe représentée sur la figure 8 a été obtenue après un dépôt à 80 V sur une couche de  $SiO_2$  décapée dans une zone située hors des électrodes. Le seul champ appliqué sur les charges, ici des électrons ont été injectés, est donc dû à leurs charges images dans la contre-électrode. On retrouve les comportements décrits au chapitre précédent : une décroissance en deux temps des charges vers la contre-électrode. Ici, les temps caractéristiques de décroissance sont environ de 170 s pour le premier, et de 770 s pour le second. Ce comportement est identique pour les deux signes de la tension de dépôt. Nous observons en outre qu'une fraction des charges injectées demeure longtemps après le dépôt. Comme on l'a observé au chapitre précédent, la vitesse de diffusion des charges dans la couche isolante dépend de la quantité de charges déposées : les charges diffusent d'autant plus lentement qu'elles sont en petit nombre initialement. Si l'on veut conserver

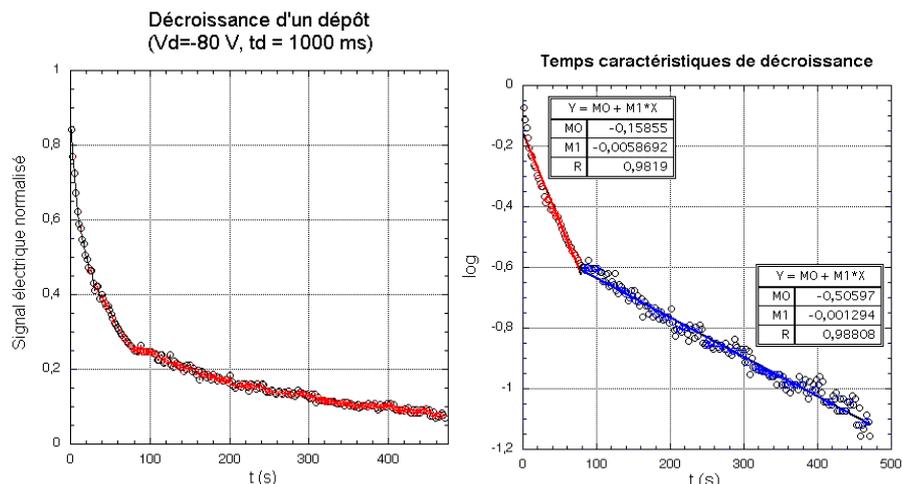


FIG. 8 – Décroissance temporelle du maximum de la force  $F_\Omega$  appliquée sur la pointe de MFE après un dépôt de charges ( $V_d = 80$  V,  $t_d = 1000$  ms) en coordonnées linéaires (a) et semi-logarithmique (b).

les charges injectées le plus longtemps possible près de la surface de l'isolant, il est préférable de déposer un petit nombre de charges. Il faut donc observer un compromis afin que la quantité de charges injectées assure une bonne résolution expérimentale tout en minimisant la vitesse de disparition des charges.

### 6.2.2 Transport sous champ

#### Evolution de la forme d'un paquet sous champ transverse

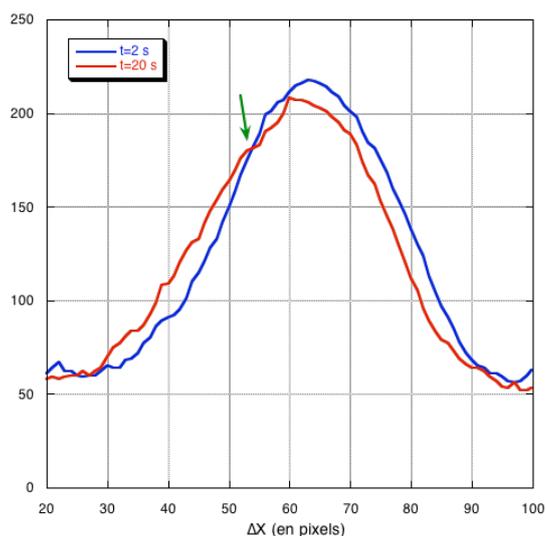


FIG. 9 – Évolution d'un paquet de charges ( $V_d = +50$  V,  $t_d = 200$  ms) situé à égale distance d'électrodes portées à  $+6,5$  V et  $-6,5$  V, distantes de  $10 \mu m$  l'une de l'autre. On observe un croisement (flèche) des deux courbes enregistrées à 18 secondes d'intervalle. L'amplitude du balayage est de  $1.4 \mu m$ .

Nous avons déposé des charges à égale distance des deux électrodes. En balayant la surface de l'échantillon perpendiculairement aux électrodes (i.e. parallèlement au champ), on peut observer l'évolution d'un dépôt sous champ transverse. Un grand nombre d'expériences de ce type ont été réalisées. Comme le montre la figure 9, on observe une déformation du paquet dans le sens du champ. De plus le maximum du paquet se déplace vers la droite; nous avons vérifié qu'il ne s'agit pas d'une dérive du tube piézo-électrique, mais d'un véritable déplacement du paquet de charges, comme en témoignent les mesures topographiques qui ne montrent pas de décalages entre les profils obtenus (à l'exception du premier).

Les charges se déplacent donc dans le sens du champ électrique. Nous repoussons la discussion sur la caractérisation fine du transport à la partie suivante pour nous arrêter ici sur l'observation qualitative du phénomène : le transport latéral se manifeste par un décalage du maximum du paquet de charges, par un croisement des profils successifs et par une déformation directement observable de la forme apparente de la distribution. Signalons que le croisement de profils successifs semble être un bon critère pour caractériser le déplacement du paquet de charges : il ne s'agit pas d'un simple étalement des charges par diffusion puisque le croisement visible sur la figure 9 ne se produit que d'un seul côté de la distribution.

### **Les pieds sont l'objet de soins constants [151]**

Un autre moyen de caractériser la déformation des paquets de charges observés est de s'intéresser aux "pieds" de ces distributions. En effet la forte dispersion des temps de piégeage des charges dans le cas du transport dispersif entraîne l'apparition d'une "avant-garde" de charges au niveau des pieds de la distribution lorsque le champ électrique est appliqué. Ce comportement est visible sur la figure 2. Expérimentalement, la figure 10 montre effectivement que la forme des pieds d'une distribution de charges change subitement lorsqu'on soumet cette dernière à un champ électrique parallèle à la surface.

Cette figure montre que l'effet de l'application du champ électrique est bien visible au niveau des pieds de la distribution : la déformation des pieds est imputable à la fraction la plus mobile des charges de la distribution et prouve la forte dispersion des temps de dépiégeage sous champ des charges injectées dans la couche isolante : en effet la majeure partie des charges injectées ne semble pas bouger à l'établissement du champ. Remarquons enfin que l'établissement du champ s'accompagne ici d'une dérive inexplicquée du signal électrique, qu'on sépare aisément du déplacement des charges au niveau des pieds car cette dérive est uniforme sur l'ensemble de l'image électrique.

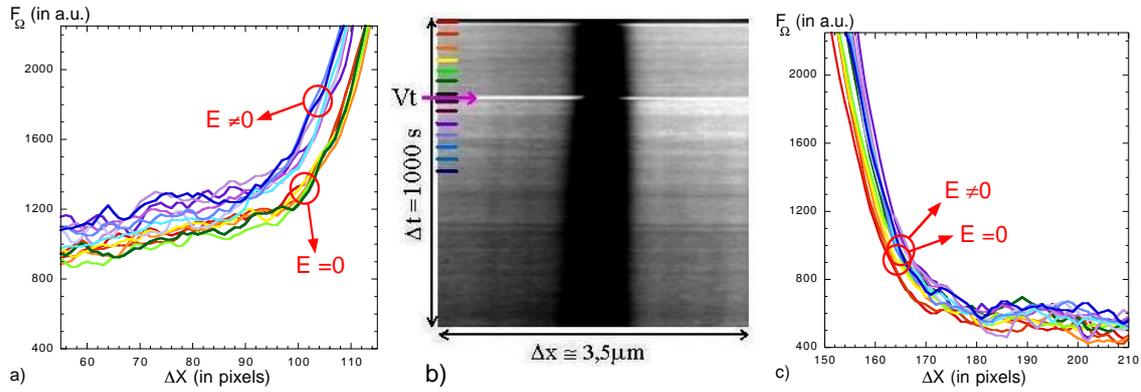


FIG. 10 – Évolution des pieds d’une distribution de charges avant et après l’application d’un champ électrique parallèle à la surface. A gauche (resp. droite) le pied gauche (resp. droit) de la distribution. L’application du champ entraîne la migration subite des charges vers la gauche, tandis que la forme du pied droit de la distribution ne change pas. Au centre l’image électrique correspondante.

### Influence des paramètres expérimentaux

On constate que l’on peut déplacer des charges des deux signes dans le matériau isolant, des dépôts des deux signes se déforment et se déplaçant sous l’influence du champ créé par les électrodes. On a aussi pu vérifier le fait que la polarisation de la pointe influençait la vitesse de disparition des charges déposées.

### Dérive de deux paquets de charges voisins

Nous avons également appliqué un champ transverse sur deux dépôts voisins de charges de même signe, et pu observer un décalage très net d’un des dépôts par rapport à l’autre, comme le montre la figure 11.

Le premier dépôt, à gauche sur la figure, a été réalisé 90 s avant le second. La tension de dépôt dans les deux cas est de  $-10 V$  ; les charges déposées sont donc des charges positives. Le champ étant orienté vers la droite selon la figure, on doit observer un déplacement des paquets vers la droite. En même temps que les deux paquets de charges semblent disparaître dans le volume de l’isolant, on observe un déplacement très net du deuxième paquet, dont le maximum se déplace de  $\approx 200 nm$  en quelques dizaines de secondes parallèlement au champ électrique appliqué, tandis que le premier paquet ne semble pas bouger. Ici, la visualisation directe d’un écartement relatif des deux dépôts permet d’exclure une éventuelle dérive du tube piézo-électrique qui assure le déplacement de l’échantillon sous la pointe lors du balayage.

L’écart relatif entre la position des maxima des deux dépôts (voir sur la figure 11) augmente d’abord très rapidement, puis plus lentement avant de se stabiliser au bout de  $\approx 200 s$ .

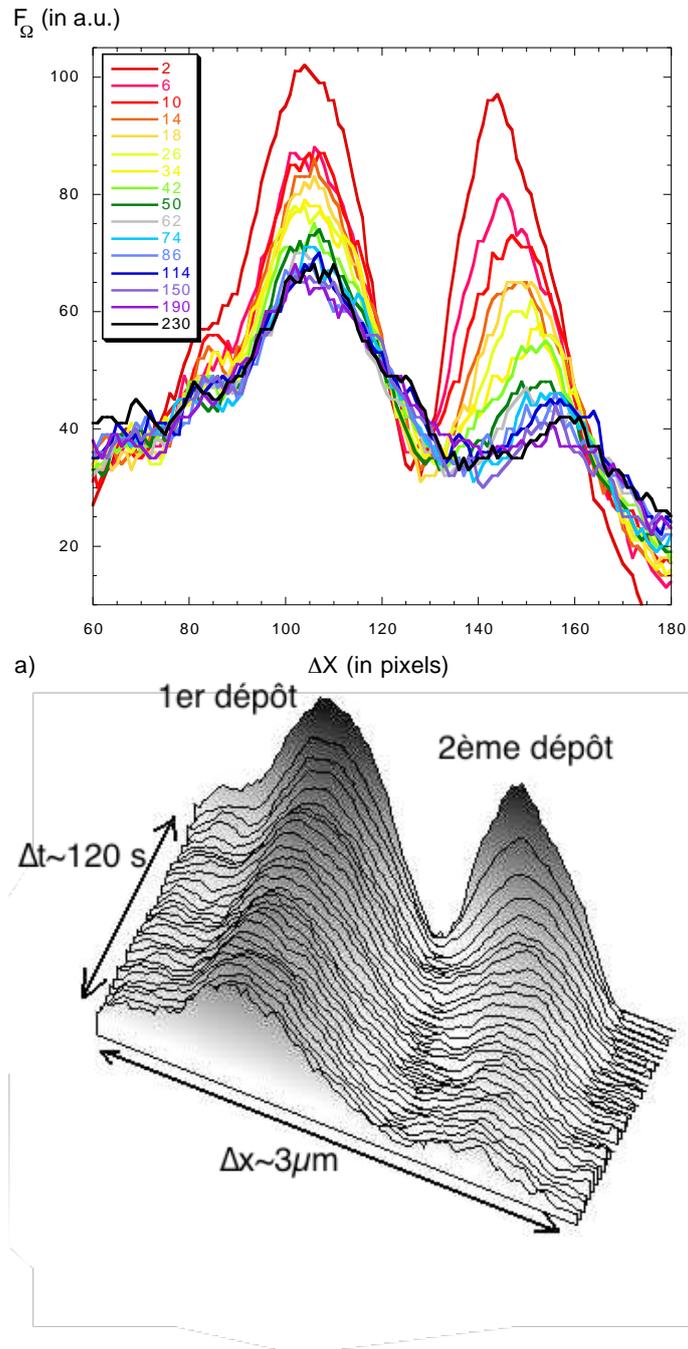


FIG. 11 – Evolution de la forme de deux paquets de charges déposés successivement sur une surface de  $SiO_2$  sous une tension de dépôt de  $-10 V$ .

## 6.3 Interprétation

### 6.3.1 Faits expérimentaux

La majeure partie des résultats obtenus durant les expériences de déplacement des charges soumis à un champ parallèle à la surface ont montré que :

1. Le maximum de la densité superficielle de charges se déplace dans le sens du champ de quelques dizaines de nanomètres pendant quelques dizaines de secondes. Ce déplacement s'arrête ensuite.
2. Une déformation visible de la distribution se produit durant les premières

secondes, puis s'atténue. L'analyse détaillée des profils montre néanmoins que cette déformation continue ensuite, comme le montre le fait que les profils enregistrés se croisent (voir la figure 9).

Rappelons de plus qu'un paquet de charges déposées à proximité d'un paquet plus ancien se meut plus rapidement comme le montrent les résultats représentés sur la figure 11. Ce comportement est interprété qualitativement au paragraphe suivant.

### 6.3.2 Interprétation qualitative

L'ensemble des résultats exposés ici est compatible avec le modèle que nous avons introduit pour expliquer les résultats du chapitre 5 : on suppose qu'il existe deux phases dynamiques successives distinctes lors du processus de décroissance de la force, auxquelles on associe deux mobilités moyennes des charges. L'une de ces deux mobilités est suffisamment élevée pour que les charges se déplacent notablement lorsqu'on applique un champ électrique suffisamment élevé. En revanche, les charges se mouvant dans des pièges profonds, auxquelles on associe la deuxième mobilité, restent piégées dans les états localisés. De plus, au fur et à mesure de leur progression dans la direction du champ appliqué, les charges mobiles peuvent être absorbées par des pièges profonds, et ainsi demeurer piégées. Il en résulte un ralentissement de l'avancée du paquet de charges.

Conjointement à ce déplacement dans la direction du champ, le paquet de charges s'enfonce dans le volume de l'isolant, si bien que les charges deviennent moins visibles. Pour tenter de déduire des valeurs des différents moments de la distribution de charges : on suppose d'une part, que les mouvements dans la direction du champ, donc parallèlement à la surface, et vers la contre-électrode, sont décorrélés. On s'appuie d'autre part sur le fait qu'en l'absence de champ, la forme des dépôts de charges est conservée durant la disparition du paquet dans le volume de l'isolant (*cf.* chapitre 5). On suppose donc qu'à tout instant une fraction de charges identique en tout point du paquet fuit vers la contre-électrode.

Le comportement particulier de deux paquets de charges déposés à proximité l'un de l'autre nous suggère l'interprétation suivante. Lors du premier dépôt, les charges injectées peuplent les pièges profonds et les pièges peu profonds. Les charges piégées dans les pièges peu profonds ont le temps de fuir avant le deuxième dépôt. En revanche, les pièges profonds sont saturés, ce qui empêche les charges déposées lors du deuxième dépôt d'être piégées dans des pièges profonds. Il en résulte que les charges du deuxième dépôt sont, en moyenne, plus mobiles que les charges déposées lors du premier dépôt, car elles ne peuvent pas être piégées par des pièges profonds.

### 6.3.3 Outils d'analyse pour une interprétation quantitative des résultats expérimentaux

Il s'agit ici de présenter les outils d'analyse que nous avons employés pour étudier, à partir des images obtenues par MFE, l'évolution des paquets de charges soumis à

un champ électrique parallèle à la surface de l'isolant.

Depuis le chapitre 2, nous avons adopté une description de l'interaction entre la pointe et les charges en termes de "lignes de champ effectives" verticales, de manière à prendre en compte la forme de la pointe, mais en négligeant de fait le caractère à longue portée de l'interaction pointe-charges. Cette approximation semble valable lorsque l'on observe des paquets de charges d'extension latérale suffisamment grande devant la distance pointe-surface (de l'ordre de  $50\text{ nm}$ ). Les paquets de charges examinés ici sont suffisamment étendus pour que l'on utilise cette approximation qui revient à adopter une fonction d'appareil pour la pointe<sup>6</sup>. Dans cette approximation la force mesurée en un point est proportionnelle à la densité superficielle de charges en ce point. On mesure ainsi la densité superficielle de charges à un facteur multiplicatif près.

Pour caractériser cette densité superficielle de charges, on s'intéresse à l'évolution temporelle des moments de la distribution de charges. Le premier moment de la distribution donne une information sur la mobilité globale du paquet de charges. Le second moment donne, lui, une information sur la largeur du paquet de charges. Les paramètres dérivés des troisième et quatrième moments de la distribution (respectivement "skewness" et "kurtosis") donnent quant à eux des informations sur la dissymétrisation du paquet et sur son aplatissement. Tous ces moments sont calculables à partir de la donnée du profil<sup>7</sup>, pourvu que l'on ait pu définir une référence convenable correspondant à un profil mesuré en l'absence de charges déposées. C'est ce dernier point qui est le plus délicat dans notre analyse. Parmi les profils enregistrés pour lesquels une telle référence a pu être dégagée, on a pu noter quelques tendances du comportement des paramètres évoqués précédemment.

<sup>6</sup>Ainsi, la force appliquée en permanence sur la pointe est le produit de la densité moyenne de charges sous la pointe et d'un facteur purement géométrique, la fonction d'appareil.

<sup>7</sup>En assimilant le profil de charges enregistré, auquel on a soustrait la référence, à une distribution de densité de charges  $P(i)$ , où  $i$  désigne un pixel-point du profil, on calcule les différents moments de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \text{la norme} \quad N(i) &= \frac{\sum P(i)}{N(i)} \\ \text{donne :} \quad \langle x \rangle &= \frac{\sum iP(i)}{N(i)}, \\ \sigma &= \frac{\sum (i-\langle x \rangle)^2 P(i)}{N(i)}, \\ \text{etc...} \end{aligned} \tag{6.2}$$

Les paramètres  $s$  et  $k$  (skewness et kurtosis) se déduisent quant à eux des troisième et quatrième moments  $m_3$  et  $m_4$  :

$$\begin{aligned} s &= \frac{m_3}{\sigma^3}, \\ k &= \frac{m_4}{\sigma^4} - 3. \end{aligned} \tag{6.3}$$

### 6.3.4 Analyse de l'élargissement et du déplacement d'un paquet de charges en l'absence de champ parallèle à la surface

Calculons dans un premier temps l'évolution des premier et deuxième moments d'une distribution de charges en l'absence de champ électrique parallèle à la surface. La figure 12 représente l'évolution au cours du temps d'un profil de la distribution de charges ainsi que les premiers et deuxièmes moments calculés à partir de cette distribution. On constate que la dérive du tube piézo-électrique portant la couche

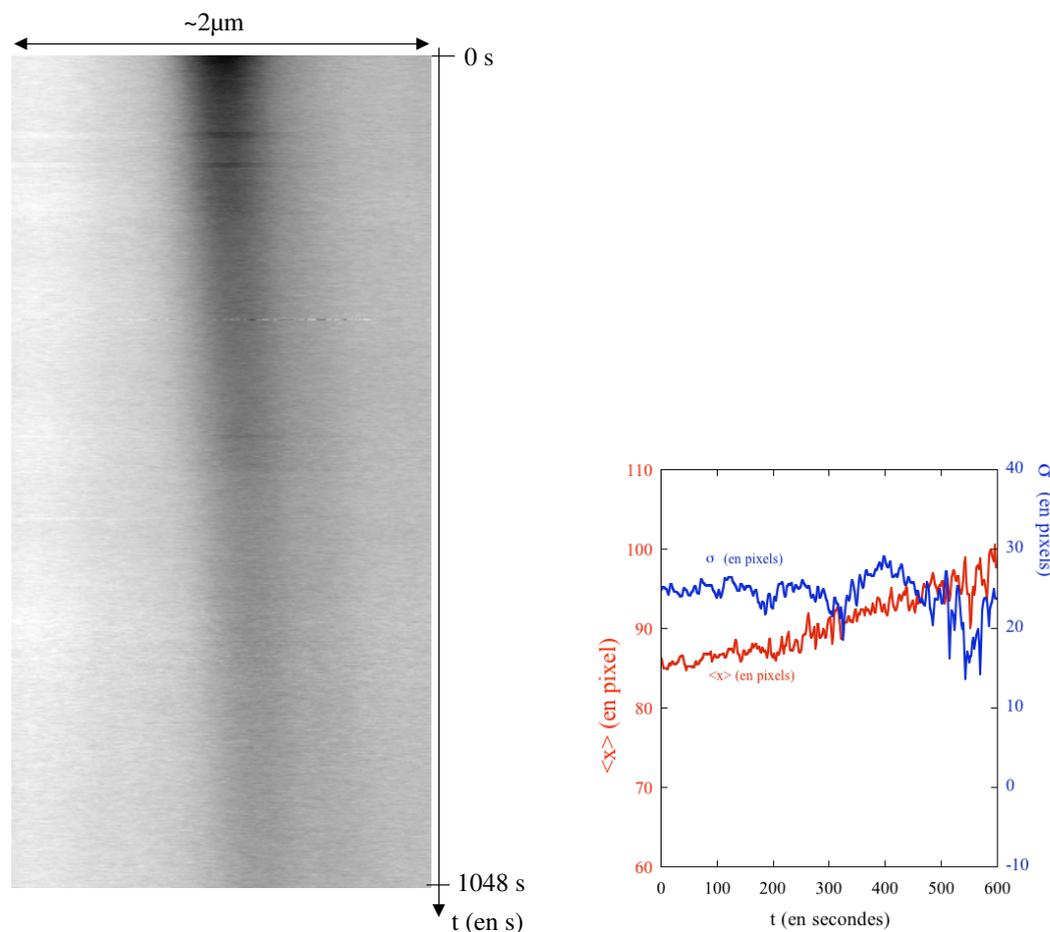


FIG. 12 – Enregistrement de l'évolution du profil d'une distribution de charges ( $Vd = -60 V$ ) en l'absence de champ électrique parallèle à la surface ; évolution des premier et deuxième moments de la distribution de charges déduite du profil.

isolante est visible sur les deux types de courbes : le paquet de charges semble bouger vers la droite, ce qui se traduit par une augmentation de  $\langle x \rangle$  au cours du temps. En revanche, le deuxième moment de la distribution semble constant tant que le rapport signal/bruit du profil reste bon. Ceci confirme le fait qu'on n'observe pas d'élargissement du profil de charges lorsque celui-ci n'est pas soumis à un champ électrique parallèle à la surface.

Remarquons qu'il est nécessaire de se placer hors du dispositif de "peignes interdigués" pour observer cette absence d'élargissement du paquet de charges. En effet,

nous avons effectué plusieurs dépôts de charges entre les électrodes en maintenant ces dernières à un potentiel nul (le même que celui de la pointe de MFE). Nous avons alors pu constater que les charges dérivait vers les électrodes. Nous attribuons ce comportement au fait que le champ crée par les charges images dans les électrodes suffit à amener les charges déposées à se mouvoir en direction des électrodes. D'autres expériences seraient nécessaires pour caractériser plus nettement ce phénomène.

### 6.3.5 Comportement d'un paquet de charges placé dans un champ électrique parallèle à la surface

Puisque la signature des transports dispersifs et diffusifs est contenue dans le comportement temporel des premiers moments de la distribution de charges, nous examinons ici le comportement de ces moments pour quelques données expérimentales. Appliquons dans un premier temps cette procédure au paquet de charges le plus mobile, i.e. au deuxième paquet de charges de la figure 11. La figure 13 représente trois enregistrements du profil de charges avant et après soustraction d'une ligne de référence. La déformation du paquet apparaît lorsque l'on compare l'évolution de la

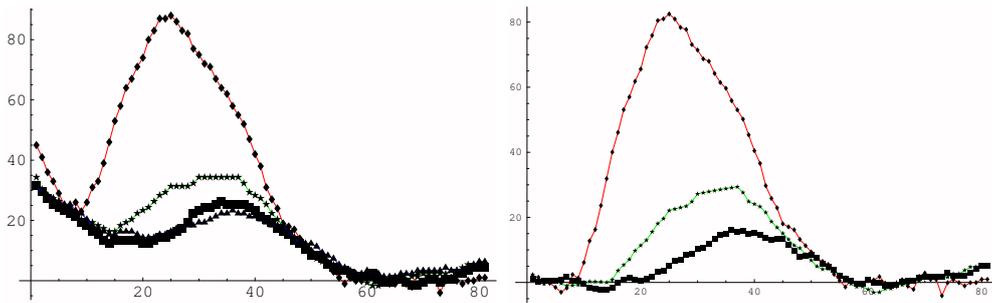


FIG. 13 – Enregistrements de l'évolution de la distribution de charges avant (gauche) et après (droite) soustraction d'une ligne de référence.

position du maximum du paquet au cours du temps avec celle du premier moment (ou barycentre) du paquet comme on peut le voir sur la figure 14.

En premier lieu, il convient de souligner que le maximum et la position moyenne des charges ne se comportent pas de la même manière au cours du temps. Une analyse de ces enregistrements en termes de moments d'ordres supérieurs confirme ce résultat. Toutefois, une étude systématique serait nécessaire. Ceci constitue une preuve du caractère non diffusif du transport des charges. En effet, le fait que ces deux quantités ne se comportent pas de la même manière prouve qu'il y a déformation du paquet de charges au cours du transport, et donc, que *la seule détermination de la mobilité du paquet de charges ne suffit pas à caractériser entièrement le transport à la surface de la couche isolante.*

L'évolution de la position moyenne des charges au cours du temps, ainsi que la connaissance du sens du champ électrique appliqué, semblent montrer que les

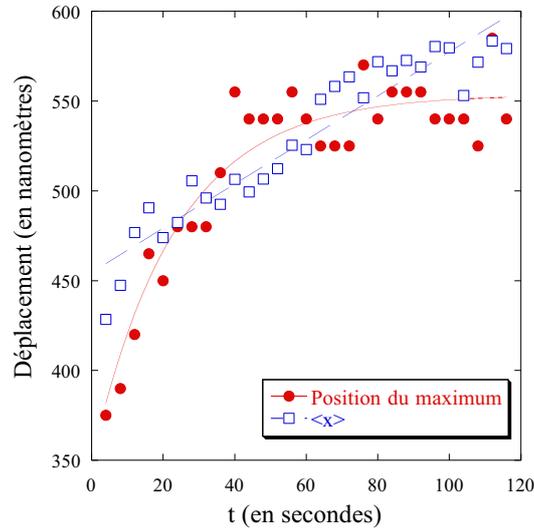


FIG. 14 – Evolution au cours du temps de la position du maximum du paquet de charges (en rouge) et du premier moment de la distribution de charges (en bleu). Des lignes figurant une évolution linéaire et exponentielle des deux quantités sont également représentées pour guider l’oeil.

charges sont de signe positif. Cependant il faut se rappeler que c’est le barycentre de l’ensemble des charges présentes sous la pointe qui est mesuré. La figure 14 nous permet de déduire une valeur de la mobilité des charges se déplaçant à la surface de la couche de  $SiO_2$  à partir de la vitesse moyenne des charges<sup>8</sup> :

$$\mu = \frac{\langle \dot{x} \rangle}{E} = \frac{150 \text{ nm}/100 \text{ s}}{10^4 \text{ V.m}^{-1}} = 0,15 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}. \quad (6.4)$$

Cette valeur est inférieure de deux ordres de grandeur à la valeur de la mobilité répertoriée pour les électrons de la bande de conduction dans le  $SiO_2$  ( $\mu_e = 20 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  d’après Mott (cf. [152])); elle est en revanche bien supérieure à la mobilité des trous dans ce même matériau ( $\mu_h = 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ , ([152])). Notre interprétation de ce résultat est la suivante : ce sont des électrons qui viennent compenser les charges positives créées lors du dépôt. Ces électrons sont moins mobiles que les électrons de la bande de conduction car ils se meuvent de pièges en pièges dans le ”gap” du matériau. La mobilité déduite de ce calcul est relativement élevée pour une mobilité rendant compte d’un processus de ”hopping” entre pièges, et correspond vraisemblablement à des électrons de bord de bande de conduction, dont l’énergie est légèrement inférieure à l’énergie  $E_c$  marquant la limite entre les états localisés et les états délocalisés dans la bande de conduction. Ce sont donc certainement des pièges liés au désordre de la structure du matériau qui permettent aux électrons de venir compenser les charge positives déposées par MFE.

<sup>8</sup>Cette mobilité est celle que l’on déterminerait par des expériences de relaxation de la tension de surface.

## 6.4 Conclusion

On a décrit, dans ce chapitre, le dispositif élaboré durant cette thèse dans le but d'observer le transport de charges sur une surface isolante dans l'espace direct. Ce dispositif, des électrodes d'or incorporées dans une couche de  $SiO_2$  amorphe de  $400\text{ nm}$  d'épaisseur, a ensuite été fabriqué par Thierry Mélin. Des expériences de polarisation des deux jeux d'électrodes ont permis de valider ce dispositif expérimental. De nombreuses expériences de transport de charges sous l'influence d'un champ électrique parallèle à la surface ont été réalisées. On a extrait de ces expériences des informations sur le comportement générique de paquets de charges sous champ, et sur les moyens d'optimiser l'ampleur du déplacement du paquet de charges. On a ainsi montré qu'un paquet de charges déposées à proximité d'un autre paquet déposé précédemment est très mobile.

La déformation des paquets de charges observés est la signature d'une certaine dispersion des mobilités des charges. On a pu mesurer la mobilité moyenne associée à un paquet de charges, et en déduire que celles-ci se déplaçaient probablement par l'entremise de pièges situés en bord de bande de conduction. On attribue le fait que l'on n'ait pas observé d'effet plus important de déplacement des charges à la trop faible valeur du champ électrique appliqué. Un dispositif permettant de soumettre les charges à un champ électrique plus fort devrait permettre d'obtenir des informations plus précises sur le transport des charges dans les états de surface de couches amorphes de  $SiO_2$ . On peut souligner le caractère générique d'une telle étude, qui devrait être transposable à l'étude d'autres matériaux de manière relativement aisée.

D'un point de vue fondamental, la caractérisation fine du transport dans des expériences ultérieures présenterait un intérêt en vue de déterminer les conditions d'apparition du transport dispersif et de valider les différentes théories. La mesure de paramètres caractérisant la distribution comme la largeur, les facteurs "skewness" et "kurtosis"<sup>9</sup>, devrait fournir de nombreux renseignements sur les types de transport à l'œuvre. Remarquons à cette occasion que l'on n'a pas pas évoqué les problèmes liés aux corrélations entre les charges dans ce chapitre. Il est cependant certain que le dispositif décrit ici présenterait un intérêt évident pour l'étude de "verres de Coulomb". Certains comportements observés ici et dans les chapitres précédents suggèrent qu'une approche de ce type pourrait être envisagée pour décrire la relaxation de paquets denses de charges déposés par MFE.

---

<sup>9</sup>Respectivement déterminés à l'aide des moments d'ordre 3 et 4.



# Conclusion

On a étudié dans ce mémoire les apports de la technique de microscopie à force électrostatique à l'étude de la dynamique de charges déposées sur des matériaux isolants.

Dans un premier temps l'instrument utilisé dans le cadre de ce travail de thèse a été décrit. Cet instrument ayant été fabriqué au sein du laboratoire, nous avons procédé à une description détaillée du microscope à force électrostatique. Nous avons ainsi montré que cet instrument présente des caractéristiques tout à fait adaptée à l'étude de la dynamique de charges dans des matériaux isolants :

- une gamme de temps d'acquisition compatible avec les temps caractérisant la dynamique de certains types de charges dans les isolants, *i.e.* les charges se mouvant par saut de pièges en pièges.
- une résolution latérale suffisamment élevée pour s'affranchir des inhomogénéités des matériaux étudiés.

On a, de plus, exposé de manière détaillée la principale modification technique apportée à cette instrument durant ce travail de thèse, *i.e.* un changement de l'interface informatique permettant une acquisition plus fiable des données ainsi que l'interfaçage de fonctions externes telles que l'application d'un champ électrique sur les échantillons.

Afin d'analyser les forces mesurées avec un tel instrument, il est nécessaire de caractériser au préalable l'interaction entre la pointe du microscope et des charges déposées sur une couche isolante. L'analyse des limites de validité des différents modèles existant nous a convaincus qu'il était indispensable d'introduire la prise en compte de couches diélectriques dans ces modèles, de l'extension spatiale de la pointe ainsi que du mode de fonctionnement particulier du microscope, fondé sur un asservissement de l'amplitude de vibration du cantilever.

Ceci nous a permis de discuter les difficultés que peut présenter l'interprétation d'images de distributions de charges obtenues par MFE et de proposer les moyens d'y remédier. On a de plus donné des critères pratiques afin de déterminer quels les sont modèles pertinents permettant de décrire l'interaction pointe-charge pour une distribution de charges donnée.

Le troisième chapitre est consacré à une étude des propriétés électrostatiques d'oxydes anodiques d'aluminium et de tantale. Ces matériaux isolants présentent

un intérêt pratique certain, puisque largement utilisés dans l'industrie, mais aussi fondamental, car ils possèdent une polarisation électrique permanente - ce sont des électrets - dont l'origine a largement été discutée par le passé. Nous avons exposé une étude bibliographique de ce sujet avant d'exposer les résultats d'expériences de caractérisation de ces matériaux par MFE. La répartition des charges dans ces matériaux a ainsi été précisée; en surface, d'une part, en montrant que des charges négatives sont incorporées à la surface de ces matériaux durant leur synthèse; et en volume, d'autre part, en montrant que des charges positives sont incorporées à l'interface métal/isolant durant ce processus de fabrication. Ces charges induisent l'existence d'une polarisation permanente de l'échantillon. Cette composante statique de la polarisation influence le comportement de ce matériau lors du dépôt de charges par électrification de contact. On a ainsi pu montrer le comportement redresseur de certaines couches d'oxydes anodiques très polarisées : alors que l'on peut déposer des charges des deux signes par électrification de contact sur une surface d'oxyde anodique non polarisée, il est impossible de déposer des charges négatives sur un oxyde anodique très polarisé. On a interprété cette différence de comportement dans le cadre d'un modèle de bande de l'isolant, en s'appuyant sur l'équivalent d'une énergie de Fermi pour ce matériau. On a, de plus, souligné l'importance de pouvoir effectuer des expériences de dépôt de charges par MFE avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette remarque est illustrée par le fait que la dynamique de charges déposées sur une couche isolante présentant des fissures, dépend de la proximité de ces paquets de charges avec ces fissures.

Le quatrième chapitre de ce mémoire est consacré à la description et à l'interprétation d'expériences de dépôts de charges par MFE sur des couches minces isolantes. Ceci nous a permis de préciser la nature des charges mobiles lors d'un dépôt : ce sont des électrons, que l'on injecte ou que l'on prélève selon la polarité de la pointe. D'autre part, on a étudié le processus de transfert de charges à l'interface métal/isolant en faisant varier différents paramètres influençant ce transfert, comme le temps de dépôt ou la tension de dépôt. On a, d'autre part, caractérisé précisément les lignes de champ électrique lors d'un dépôt de charges par MFE. On a ainsi souligné la différence fondamentale existant entre le système pointe/surface lors du dépôt et son pendant macroscopique. Le champ électrique est localement très intense au voisinage de la pointe, et relativement faible dans le reste de la couche isolante. Ceci permet d'affirmer que les expériences de dépôt de charges sur des couches minces permettent une étude sélective des pièges de surface de couches isolantes, au contraire des expériences macroscopiques durant lesquelles le champ électrique appliqué est uniforme dans les couches. Il serait intéressant, dans le futur, de profiter de ce caractère local des expériences de dépôt de charges par MFE pour procéder à une sorte de "spectroscopie" des états de surfaces de différentes sortes de couches isolantes. Une façon d'affûter les outils offerts par ce type d'expérience serait d'étudier des couches isolantes dont la distribution de pièges a une profondeur réglable, par exemple, grâce à l'implantation d'ions.

---

On a ensuite étudié la relaxation "libre" de charges après dépôt sur différents types de couches isolantes. Si le chapitre 5 est pratiquement entièrement consacré à la relaxation de charges sur des couches d'alumine anodique, il faut souligner que semblable étude a été menée sur des couches d'oxyde de tantale (*cf.* chapitre 3) et de silice (*cf.* chapitre 6). Toutes ces études ont permis de dégager des comportements "génériques" des charges lors de leur relaxation après dépôt. Une étude de la décroissance en fonction de l'épaisseur des couches isolantes, de la quantité de charges déposées ou de la tension de lecture de la pointe<sup>10</sup>. On a ainsi pu montrer que les charges participant au processus de relaxation sont des électrons dans les trois cas considérés, et que le moteur de la relaxation des charges après dépôt est le champ électrique permanent induit par les charges images des charges déposées dans la contre-électrode métallique.

Dans le cas de l'alumine anodique, on a pu préciser la distribution énergétique des pièges impliqués dans le transport des charges ainsi que leur répartition spatiale. Les hypothèses formulées à cette occasion ont été reformulées dans le cadre de modèles existants. Le modèle ainsi élaboré nous a permis de retrouver une partie des caractéristiques des résultats obtenus.

Les écarts constatés entre notre modèle et les résultats expérimentaux ont été attribués au fait que l'on a considéré que les charges se mouvant dans le matériau isolant étaient à l'équilibre thermique, et que l'on pouvait donc leur attribuer une mobilité moyenne caractérisant le transport dans les couches. On a souligné le caractère partiel des informations que l'on pouvait tirer de ce type d'expérience, et la nécessité d'effectuer un grand nombre d'expériences en faisant varier de nombreux paramètres expérimentaux, afin de pouvoir caractériser complètement le transport de charges dans ce type de matériau.

Au chapitre 6, on a proposé une approche alternative pour l'étude du transport de charges dans des matériaux isolants : on y décrit un dispositif permettant de forcer les charges déposées à se déplacer dans le plan de la surface du matériau, ce qui permet d'observer *directement* l'évolution de la distribution des charges, et donc de caractériser complètement le transport de charges dans les états de surface du matériau. Cette approche a ainsi permis de mesurer la mobilité de charges déposées sur une couche de silice de 400 nm d'épaisseur, et de montrer que la seule détermination de ce paramètre était insuffisante pour caractériser le transport de charges : ce transport est dit *dispersif*. Les résultats obtenus lors de cette étude préliminaire sont très encourageants et il est probable que cette approche sera prometteuse en vue de valider les différents modèles existants pour décrire ce type de transport.

---

<sup>10</sup>La tension de lecture fixe la valeur moyenne du champ électrique induit dans la couche isolante par la pointe.

## Synthèse et perspectives

Cette étude a donc permis de montrer que le MFE était un appareil adapté à l'étude de la dynamique de charges dans des matériaux isolants. De manière générale, on s'est attaché à décrire les procédures systématiques employées pour les différentes étapes de la caractérisation des propriétés électrostatiques d'un matériau isolant particulier, ici l'alumine anodique, mais ces procédures sont aisément transposables à d'autres types de matériaux. Les résultats obtenus ont été interprétés dans le cadre général de la théorie des bandes, où les excitations élémentaires d'un matériau sont assimilables à des électrons excités, indépendants les uns des autres. On peut cependant adopter une autre approche, qui sera certainement productive à l'avenir : la forte densité de charges en un point du matériau, et certains traits du comportement des charges après dépôt, semblent montrer que l'on a à faire à un système un peu plus complexe que cela. Des expériences préliminaires ont ainsi permis de mettre en évidence un phénomène de vieillissement de paquets de charges, suggérant que le comportement collectif des charges doit être pris en compte. Il est probable qu'à l'avenir, le MFE devrait permettre d'étudier des phases de "verres de Coulomb" réalisées localement par dépôt de charges sur des surfaces isolantes ([153]).

Un autre aspect prometteur de ce sujet est certainement l'adjonction, à court terme, d'un dispositif de contrôle de la température de l'échantillon. Un contrôle de la température permettrait de lever les incertitudes sur les mécanismes microscopiques de transport des charges dans les couches, et éventuellement d'observer la transition entre les deux régimes de transport dispersifs et diffusifs ([144]).

# Bibliographie

- [1] R.P. FEYNMAN, R. LEIGHTON, et M. SANDS  
Le cours de physique de Feynman (Electromagnétisme 1)  
*Dunod*, 1979.
- [2] G. BINNIG, H. ROHRER, Ch. GERBER, et E. WEIBEL  
Tunneling through a controllable vacuum gap  
*Appl. Phys. Lett.*, 40(2) : 178–180, 1982.
- [3] T. CREN, D. RODITCHEV, W. SACKS, et J. KLEIN  
Nanometer scale mapping of the density of states in an inhomogeneous superconductor  
*EuroPhys. Lett.*, 54(1) : 84–90, 2001.
- [4] A. DOWNES, P. GUAINO, et P. DUMAS  
Color mapping by scanning tunneling microscopy : chemical analysis of metal surfaces  
*Appl. Phys. Lett.*, 80(3) : 380–382, 2002.
- [5] J.R. HAHN et W. HO  
Single molecule imaging and vibrational spectroscopy with a chemically modified tip of a scanning tunneling microscope  
*Phys. Rev. Lett.*, 87(19) : 196102–196105, 2001.
- [6] G. BINNIG, C.F. QUATE, et Ch. GERBER  
Atomic force microscope  
*Phys. Rev. Lett.*, 56(9) : 930–933, 1986.
- [7] M. SAINT-JEAN, S. HUDLET, C. GUTHMANN, et J. BERGER  
Van der waals and capacitive forces in atomic force microscopies  
*J. Appl. Phys.*, 86(9) : 5245–5248, 1999.
- [8] S. HUDLET  
Etude des propriétés électrostatiques de surface par microscopie à force atomique : l'exemple de la triboélectricité  
Thèse de doctorat, Université Paris 7, 1997.
- [9] M. SAINT-JEAN, S. HUDLET, C. GUTHMANN, et J. BERGER  
Charge dynamics and time evolution of contact potential studied by atomic force microscopy  
*Phys. Rev. B*, 56(23) : 15391–15395, 1997.

- [10] M. SAINT-JEAN, S. HUDLET, C. GUTHMANN, et J. BERGER  
Local triboelectricity on oxide surfaces  
*Eur. Phys. J. B*, 12 : 471–477, 1999.
- [11] N. FÉLIDJ, J. LAMBERT, M. SAINT-JEAN, et C. GUTHMANN  
Charge stability on thin insulators studied by atomic force microscopy  
*Eur. Phys. J. AP*, 12 : 85–81, 2000.
- [12] J.D. JACKSON  
Classical electrodynamics, 2nd edition  
*John Wiley and sons*, 1975.
- [13] Christian FRÉTIGNY  
Aspects expérimentaux de la microscopie à force atomique  
Cour de l'école prédoctorale des Houches, 2000 en cours de publication.
- [14] D. ROYER et E. DIEULESAINT  
Mesures optiques de déplacements d'amplitude  $10^{-4}$  Å . Application aux ondes élastiques  
*Revue de Physique appliquée*, 24 : 833–846, 1989.
- [15] Y. MARTIN, C.C. WILLIAMS, et H.K. WICKRAMASINGHE  
High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy  
*J. Appl. Phys.*, 61 : 4723, 1987.
- [16] S. HUDLET, M. SAINT-JEAN, D. ROYER, J. BERGER, et C. GUTHMANN  
In-situ measurement of large piezoelectric displacement in resonant AFM  
*Rev. Sci. Instrum.*, 66 : 2848, 1995.
- [17] J.E. STERN, B.D. TERRIS, H.J. MAMIN, et D. RUGAR  
Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope  
*Appl. Phys. Lett.*, 53 : 2717–2719, 1988.
- [18] B.D. TERRIS, J.E. STERN, D. RUGAR, et H.J. MAMIN  
Contact electrification using force microscopy  
*Phys. Rev. Lett.*, 63 : 2669–2672, 1989.
- [19] C. SCHÖNENBERGER  
Charge flow during metal-insulator contact  
*Phys. Rev. B*, 45 : 3861–3864, 1992.
- [20] S.B. SCHUJMAN, R. VAJTAI, S. BISWAS, B. DEWIHRST, L.J. SCHOWALTER, et P. AJAYAN  
Electrical behavior of isolated multiwall carbon nanotubes characterized by scanning surface potential microscopy  
*Appl. Phys. Lett.*, 81(3) : 541–543, 2002.
- [21] H. FUJII, T. MATSUKAWA, S. KANEMARU, H. YOKOYAMA, et J. ITOH  
Characterization of electrical conduction in silicon nanowire by scanning maxwell-stress microscopy  
*Appl. Phys. Lett.*, 78(17) : 2560–2562, 2001.

- [22] G.H. BUH, H.J. CHUNG, C.K. KIM, J.H. YI, I.T. YOON, et Y. KUK  
Imaging of a silicon p-n junction under applied bias with scanning capacitance microscopy and kelvin probe force microscopy  
*Appl. Phys. Lett.*, 77(1) : 106–108, 2000.
- [23] S. CUNNINGHAM  
On the role of field-induced polarization in the surface electrification of insulators  
*Appl. Phys. Lett.*, 69(23) : 3605–3606, 1996.
- [24] E. DURAND  
Electrostatique  
*Masson*, 1953.
- [25] H. W. HAO, A. M. BARÓ, et J. J. SÁENZ  
Electrostatic and contact forces in force microscopy  
*J. Vac. Sci. Technol. B*, 9 : 1323, 1991.
- [26] S. WATANABE, K. HANE, T. OHYE, M. ITO, et T. GOTO  
Electrostatic force microscope imaging analyzed by the surface charge method  
*J. Vac. Sci. Technol. B*, 11(5) : 1774–1781, 1993.
- [27] H. YOKOYAMA, T. INOUE, et J. ITOH  
Nonresonant detection of electric force gradients by dynamic force microscopy  
*Appl. Phys. Lett.*, 65 : 3143, 1994.
- [28] S. BELAIDI, F. LEBON, P. GIRARD, G. LEVEQUE, et S. PAGANO  
Finite element simulations of the resolution in electrostatic force microscopy  
*Appl. Phys. A*, 66 : S239–S243, 1998.
- [29] S. BELAIDI, P. GIRARD, et G. LEVÊQUE  
Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy modelization and comparison with analytic expressions  
*J. Appl. Phys.*, 81(3) : 1–8, 1997.
- [30] S. GÓMEZ-MOÑIVAS, L.S FROUFE-PÉREZ, A.J. CAAMAÑO, et J.J. SÁENZ  
Electrostatic forces between sharp tips and metallic and dielectric samples  
*Appl. Phys. Lett.*, 79(79(24)) : 4048–4050, 2001.
- [31] T.S. GROSS, C.M. PRINDLE, K. CHAMBERLIN, N. bin KAMSAH, et Y. WU  
Two-dimensional, electrostatic finite element study of tip-substrate interactions in electric force microscopy of high density interconnect structures  
*Ultramicroscopy*, 87 : 147–154, 2000.
- [32] W. R. SMYTHE  
Static and dynamic electricity  
*McGraw-Hill*, 1950.
- [33] S. HUDLET, M. SAINT-JEAN, C. GUTHMANN, et J. BERGER  
Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface  
*Eur. Phys. J. B*, 2 : 5–10, 1997.

- [34] J. COLCHERO, A. GIL, et A.M. BARÒ  
Resolution enhancement and improved data interpretation in electrostatic force microscopy  
*Phys. Rev. B*, 64 : 245403–245413, 2001.
- [35] B.M. LAW et F. RIEUTORD  
Electrostatic forces in atomic force microscopy  
*Phys. Rev. B*, 66(23) : 35402–35407, 2002.
- [36] Y. MARTIN, D.W. ABRAHAM, et H.K. WICKRAMASINGHE  
High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy  
*Appl. Phys. Lett.*, 52 : 1103, 1988.
- [37] L.-H. BIZE  
Etude de la diffusion d'électrons à la surface d'un isolant, par microscopie à force atomique  
Stage de DEA, 1998.
- [38] J. LAMBERT, C. GUTHMANN, et M. SAINT-JEAN  
Relationship between charge distribution and its image by electrostatic force microscopy  
*J. Appl. Phys*, 93, 2003.
- [39] C. GUILLEMOT, P. BUDAU., J. CHEVRIER, F. MARCHI, F. COMIN, C. ALANDI, F. BERTIN, N. BUFFET, Ch. WYON, et P. MUR  
Imaging of stored charges in Si quantum dots by tapping and electrostatic force microscopy  
*Euro. Phys. Lett.*, 59 : 566–571, 2002.
- [40] I. SOMERVILLE et P. VIDAUD  
Surface spreading of charge due to ohmic conduction  
*Proc. R. Soc. Lond. A*, 399 : 277–293, 1985.
- [41] A.R. DESPIĆ et V.P. PARKHUTIK  
*Modern aspects of electrochemistry*, volume 20, chapitre Electrochemistry of Aluminum in aqueous solutions and physics of its anodic oxide, pages 401–503 Plenum Press (N.Y.), 1975.
- [42] J. SIEJKA, J.P. NADAL, et G. AMSEL  
A study of the oxygen growth law of anodic oxide films on aluminum and tantalum using nuclear microanalysis  
*J. of the Electrochem. Soc.*, 118(5) : 727–737, 1971.
- [43] A.I. ZUDOV, L.A. ZUDOVA, G.N. SADAKOVA, et S.I. NAIMUSHINA  
Influence of oxidation conditions on electret characteristics and space charge of aluminum-aluminum oxide systems  
*Sov. Electrochem.*, 19 : 164–168, 1983.
- [44] L.A. ZUDOVA, S.I. AGAPOVA, A.I. ZUDOV, et V.A. STERKHOV  
Effect of the conditions of anodic oxide film formation on the polarization state

- established during film growth  
*Sov. Electrochem.*, 11 : 1153–1156, 1974.
- [45] G.E. THOMPSON, P. SKELDON, K. SHIMIZU, et G.C. WOOD  
The composition of barrier-type anodic films formed on aluminium in molybdate and tungstate electrolytes  
*Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 350 : 143–168, 1995.
- [46] G.E. THOMPSON, Y. XU, P. SKELDON, K. SHIMIZU, S.H. HAN, et G.C. WOOD  
Anodic oxidation of aluminium  
*Phil. Mag. B*, 55(6) : 651–667, 1987.
- [47] K. OZAWA et T. MAJIMA  
Inhomogeneity of anodic oxide films of Al and Al alloys characterized by scanning electron microscopy observation and analysis of frequency response behavior  
*J. Appl. Phys.*, 85(3) : 1883–1894, 1999.
- [48] P. SKELDON, K. SHIMIZU, G.E. THOMPSON, et G.C. WOOD  
I-film density and stopping power of anodic alumina films for alpha particles  
*Surf. and Inter. Analysis*, 5(6) : 247–251, 1983.
- [49] K. SHIMIZU, G.E. THOMPSON, et G.C. WOOD  
Direct observation of the two-layer structure of anodic oxide films on tantalum  
*Phil. Mag. A*, 60(6) : 591–596, 1989.
- [50] I.A. POPOVA  
Electron-diffraction investigation of the structure of amorphous films of  $Al_2O_3$   
*Inorg. Mater.*, 14 : 1934, 1978.
- [51] Christophe CHANNELIÈRE  
Réalisation et analyse-caractérisation de dispositifs mos à diélectrique de grille en  $ta_2o_5$   
*Thèse de L'INSA de Lyon*, 1999.
- [52] D.A. VERMILYEA  
Stresses in anodic films  
*J. Electrochem. Soc.*, 110 : 345–346, 1963.
- [53] C. CISMARU, J.L. SHOHEIT, J.L. LAUER, R.W. HANSEN, et S. OSTAPENKO  
Depletion of charge produced during plasma exposure in aluminum oxide by vacuum ultraviolet radiation  
*Appl. Phys. Lett.*, 77(24) : 3914–3916, 2000.
- [54] A.M. STONEHAM  
Why model high- $k$  dielectrics?  
*J. Non Cryst. Sol.*, 303 : 114, 2002.
- [55] A.M. GOODMAN  
Photoemission of holes and electrons from aluminum into aluminum oxide  
*J. Appl. Phys.*, 41(5) : 2176–2179, 1970.

- [56] I. MONTERO, J.M. ALBELLA, C. ORTEGA, et J. SIEJKA  
Space charge and electret behaviour in anodic  $Ta_2O_5$  films  
*Thin Solid Films*, 167 : 95–100, 1988.
- [57] G.M. SESSLER et J.E. WEST  
Electrets (topics in applied physics, vol. 33, g.m. sessler (éd))  
*Springer-Verlag*, 1980.
- [58] T.W. HICKMOTT  
Polarization and fowler-nordheim tunneling in anodized  $Al-Al_2O_3-Au$  diodes  
*J. Appl. Phys.*, 87(11) : 7903–7912, 2000.
- [59] J. LAMBERT, C. GUTHMANN, C. ORTEGA, et M. SAINT-JEAN  
Permanent polarization and charge injection in thin anodic alumina layers studied by electrostatic force microscopy  
*J. Appl. Phys.*, 91(11) : 9161–9169, 2002.
- [60] P.H. KEMP  
The chemistry of borates, part i  
*Borax consolidated limited, London*, 1956.
- [61] K. SHIMIZU, G.E. THOMPSON, et G.C. WOOD  
The electrical breakdown during anodizing of high purity aluminium in borate solutions  
*Thin Sol. Films*, 92(3) : 231–241, 1982.
- [62] V.P. PARKHUTIK et V.I. SHERSHULSKII  
The modelling of DC conductivity of thin disordered dielectrics  
*J. Phys. D : Appl. Phys.*, 19 : 623, 1986.
- [63] R.M. FLEMING, D.V. LANG, C.D.W. JONES, M.L. STEIGERWALD, D.W. MURPHY, G.B. ALERS, Y.-H. WONG, R.B. van DOVER, J.R. KWO, et A.M. SERGENT  
Defect dominated charge transport in amorphous  $Ta_2O_5$  thin films  
*J. Appl. Phys.*, 88(2) : 850–862, 2000.
- [64] C.-F. YEH, J.-Y. CHENG, et J.-H. LU  
The characteristics of  $Al_2O_3$  prepared by anodic oxidation  
*Jpn. J. Appl. Phys., Part I*, 32 : 2803, 1993.
- [65] S. IKONOPISOV  
Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films  
*Electrochem. Acta*, 22 : 1077, 1977.
- [66] G. BLAISE  
Charge localization and transport in disordered dielectric materials  
*J. Electrostat.*, 50 : 69–89, 2001.
- [67] A. BALZAROTTI et A. BIANCONI  
Electronic structure of aluminium oxide as determined by x-ray photoemission  
*Phys. Stat. Sol. (b)*, 76 : 689–694, 1976.

- [68] T.W. HICKMOTT  
Interface states at the anodized  $Al_2O_3$ -metal interface  
*J. Appl. Phys.*, 89(10) : 5502–5508, 2001.
- [69] H. LIU, Y. WU, J. YUAN, K. MA, et X. HUANG  
Effect of utilizing hydrogen-treated tantalum anodized oxidation on symmetry of current-voltage characteristic of metal-insulator-metal element  
*Jpn. J. Appl. Phys.*, 86(12A) : 7334–7336, 1997.
- [70] N. N. AXELROD et N. SCHWARTZ  
Asymmetric conduction in thin film tantalum/tantalum oxide/metal structures : interstitial and substitutional impurity effects and direct detection of flaw breakdown  
*J. Electrochem. Soc.*, 116(4) : 460–465, 1969.
- [71] C.A. MEAD  
Anomalous capacitance of thin dielectric structures  
*Phys.Rev. Lett.*, 6 : 545, 1961.
- [72] S. CUNNINGHAM, I.A. LARKIN, et J.H. DAVIS  
Noncontact scanning probe microscope potentiometry of surface charge patches : Origin and interpretation of time-dependent signals  
*Appl. Phys. Lett.*, 73(1) : 123–125, 1998.
- [73] W.R. HARPER  
Contact and frictional electrification  
*Oxford at the Clarendon Press*, 1967.
- [74] A.G. BAILEY  
The charging of insulator surfaces  
*J. of Elect.*, 51-52 : 82–90, 2001.
- [75] J. LOWELL et A.C. ROSE-INNES  
Contact electrification  
*Advances in Physics*, 29 : 947–1023, 1980.
- [76] R.M. FLEMING, C.M. VARMA, D.V. LANG, C.D.W. JONES, M.L. STEIGERWALD, et G.R. KOWACH  
Coulomb glass origin of defect-induced dielectric loss in thin-film oxides  
*Appl. Phys. Lett.*, 78(25) : 4016–4018, 2001.
- [77] C.G. GARTON  
Charge transfer from metal to dielectric by contact potential  
*J. Phys. D : Appl. Phys.*, 7 : 1814–1823, 1974.
- [78] K. OHARA  
A method of exponential function analysis of contact and frictional electrification curves  
*J. of Elect.*, 20 : 319–326, 1988.
- [79] G. YU et K. WATSON  
Two-step model for contact charge accumulation  
*J. of Elect.*, 51-52 : 313–318, 2001.

- [80] P.K. WATSON et Y. ZHAO-ZHI  
The contact electrification of polymers and the depth of charge penetration  
*J. of Elect.*, 40-41 : 67–72, 1997.
- [81] W.J. BRENNAN, J. LOWELL, M.C. O'NEILL, et M.P.W. WILSON  
Contact electrification : the charge penetration depth  
*J. Phys. D : Appl. Phys.*, 25 : 1513–1517, 1992.
- [82] J. LOWELL  
Tunnelling between metals and insulators and its role in contact electrification  
*J. Phys. D : Appl. Phys.*, 12 : 1541–1554, 1979.
- [83] I. LUNDSTRÖM et C. SVENSSON  
Tunneling to traps in insulators  
*J. Appl. Phys.*, 43(12) : 5045–5047, 1972.
- [84] U. WOLF, V.I. ARKHIPOV, et H. BÄSSLER  
Current injection from a metal to a disordered hopping system. i. Monte-Carlo simulation  
*Phys. Rev. B*, 59 : 7507–7513, 1999.
- [85] C. NOGUÉRA  
Physique et chimie des surface d'oxydes  
*Aléa Saclay, Eyrolles*, 1995.
- [86] W. MONCH  
Metal-semiconductor contacts : electronic properties  
*Surf. Science*, 299/300 : 928–944, 1994.
- [87] W.A. HARRISON  
Theory of band line-ups  
*J. Vac. Sci. Technol. B*, 3(4) : 1231–1236, 1985.
- [88] P. HESTO  
*The nature of electronic conduction in thin insulating layers*, pages 263–314  
North-Holland Publisher, 1986.
- [89] M.A. LAMPERT et P. MARK  
Current injection in solids  
*Academic Press (Londres)*, 1970.
- [90] J. KIM, J. SONG, O. KWON, S. KIM, C.S. HWANG, S.-H PARK, S.J. YUN, J. JEONG, et K.S. HYUN  
Improvement in electrical insulating properties of 10-nm-thick  $Al_2O_3$  film grown on  $Al/TiN/Si$  substrate by remote plasma annealing at low temperatures  
*Appl. Phys. Lett.*, 80(15) : 2734–2736, 2002.
- [91] E. BOER  
Séminaire de l'université d'orsay  
pas d'acte, 2000.

- [92] S. MORITA, T. UCHIHASHI, T. OKUSAKO, Y. YAMANASHI, T. OASA, et Y. SUGAWARA  
Stability of densely contact-electrified charges on thin silicon oxide in air  
*Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 : 5811–5814, 1996 ( and references therein).
- [93] P. MOLINIÉ, M. GOLDMAN, et J. GATELLET  
Surface potentiel decay on corona-charged epoxy samples due to polarization processes  
*J. Phys. D : Appl. Phys.*, 28 : 1601–1610, 1995.
- [94] Raphaëlle Dianoux et AL.  
en cours de publication  
Expériences de dépôt par MFE sur des couches isolantes inhomogènes, 2003.
- [95] A.R. AKANDE et J. LOWELL  
Charge transfer in metal/polymer contacts  
*J. Phys. D : Appl. Phys.*, 20(5) : 565–578, 1987.
- [96] A.F. LABADZ et J. LOWELL  
Charge transfer across metal- $SiO_2$  interfaces  
*J. Phys. D : Appl. Phys.*, 24(8) : 1416–1421, 1991.
- [97] A.M. COWLEY et S.M. SZE  
Surface states and barrier height on metal-semiconductor system  
*J. Appl. Phys.*, 36 : 3212, 1965.
- [98] D.A. HAYS  
Contact electrification between mercury and polyethylene. effect of surface oxidation  
*J. Chem. Phys.*, 61 : 1455–1462, 1974.
- [99] J. LOWELL  
Contact electrification of silica and soda glass  
*J. Phys. D : Appl. Phys.*, 23 : 1082–1091, 1990.
- [100] S. ZAFAR, A. CALLEGARI, V. NARAYANAN, et S. GUHA  
Impact of moisture on charge trapping and flatband voltage in  $Al_2O_3$  gate dielectric films  
*Appl. Phys. Lett.*, 81(14) : 2608–2610, 2002.
- [101] H. SUGIMURA, Y. ISHIDA, K. HAYASHI, O. TAKAI, et N. NAKAGIRI  
Potential shielding by the surface water layer in Kelvin probe force microscopy  
*Appl. Phys. Lett.*, 80(8) : 1459–1461, 2002.
- [102] K. OZAWA et T. MAJIMA  
Anodization of Al, and physical and electrical characterization of its oxide films  
*J. Appl. Phys.*, 80(10) : 5828–5836, 1996.
- [103] M. BELHAJ, S. ODOF, K. MSELLAK, et O. JBARA  
Time-dependent measurement of the trapped charge in electron irradiated insulators : application to  $Al_2O_3$ -sapphire  
*J. Appl. Phys.*, 88 : 2289–2294, 2000.

- [104] M. HENNECKE, R. HOFFMANN, et J. FUHRMANN  
Simulation of contact electrification of polymers by an analogue model  
*J. of Elect.*, 6 : 15–27, 1979.
- [105] T. R. OLDHAM, A.J. LELIS, et F.B. MCLEAN  
Spatial dependence of trapped holes determined from tunneling analysis and measured annealing  
*IEEE Trans. On Nuclear Sci.*, NS-33 : 1203–1209, 1986.
- [106] H. KRAUSE  
Tunnel hopping current and trap filling in insulating layers  
*Phys. Stat. Sol. (a)*, 52 : 565–575, 1979.
- [107] H. KRAUSE  
Electron injection and trap filling in insulating layers  
*Phys. Stat. Sol. (a)*, 36 : 705–715, 1976.
- [108] T.W. HICKMOTT  
Polarization measurements in anodized  $Al - Al_2O_3 - Au$  diodes  
*Appl. Phys. Lett.*, 75(19) : 2999–3001, 1999.
- [109] M.D. GRONER, J.W. ELAM, F.H. FABREGUETTE, et S.M. GEORGE  
Electrical characterization of thin  $Al_2O_3$  films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates  
*Thin Solid Films*, 413 : 186–197, 2002.
- [110] G. PETITE, P. DAGUZAN, S. GUIZARD, et P. MARTIN  
Conduction electrons in wide-bandgap oxides : a subpicosecond time-resolved optical study  
*Nucl. Instr. Meth. In Phy. Res. B*, 107 : 97–101, 1996.
- [111] D.A. MEHTA, S.R. BUTLER, et F.J. FEIGL  
Electronic charge trapping in chemical vapor-deposited thin films of  $Al_2O_3$  on silicon  
*J. Appl. Phys.*, 43(11) : 4631–4638, 1972.
- [112] P. PARUCH, T. TYBELL, et J.-M. TRISCONE  
Nanoscale control of ferroelectric polarization and domain size in epitaxial  $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$  thin films  
*Appl. Phys. Lett.*, 79(4) : 530–532, 2001.
- [113] T. TYBELL, P. PARUCH, T. GIAMARCHI, et J.-M. TRISCONE  
Domain wall creep in epitaxial ferroelectric  $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$  thin films  
*Phys. Rev. Lett.*, 89(9) : 97601–97604, 2002.
- [114] V.V. BRYKSIN, M.N. D'YAKONOV, et S.D. KHANIN  
Hopping transport in noncrystalline tantalum oxide  
*Sov. Phys. Solid State*, 22(5) : 818–822, 1980.
- [115] A. AKSELI  
Conduction and dielectric polarization in thin anodic aluminium oxide films  
*Thin Solid Films*, 80(4) : 395–401, 1981.

- [116] V.V. BRYKSIN, S.N. DOROGVTSEV, M.S. MORGUNOV, et S.D. KHANIN  
Relaxation of the polarized state of amorphous  $Ta_2O_5$  oxides  
*Sov. Phys. Solid State*, 33(7) : 1144–1148, 1991.
- [117] N.F. MOTT et E.A. DAVIS  
Electronic processes in non-crystalline materials  
*Clarendon Press, Oxford*, 1979.
- [118] A.K. JONSCHER  
Dielectric relaxation in solids  
*Chelsea Dielectrics Press*, 1983.
- [119] A.K. JONSCHER  
Dielectric relaxation in solids  
*J. Phys. D : Appl. Phys.*, 32 : R57–R70, 1999.
- [120] M. ERSHOV, H.C. LIU, L. LI, M. BUCHANAN, Z.R. WASILEWSKI, et A.K. JONSCHER  
Negative capacitance effect in semiconductor devices  
*IEEE Trans. on Electron. Devices*, 45(10) : 2196–2206, 1998.
- [121] T. DATTA et M. SILVER  
On anomalous drift mobility results in *a*-silicon alloys  
*Solid State Communications*, 38 : 1067–1071, 1981.
- [122] G.H. BUH, H.J. CHUNG, et Y. YUK  
Real-time evolution of trapped charge in a  $SiO_2$  layer : An electrostatic force microscopy study  
*Appl. Phys. Lett.*, 79(13) : 2010–2012, 2001.
- [123] H.J. WINTLE  
Interpretation of atomic force microscope (afm) signals from surface charge on insulators  
*Meas. Sci. Technol.*, 8 : 508–513, 1997.
- [124] Y. FUKANO, Y. SUGAWARA, T. UCHIHASHI, T. OKUSAKO, S. MORITA, Y. YAMANISHI, et T. OASA  
Phase transition of contact-electrified negative charges on a thin silicon oxide in air  
*Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 : 2394–2401, 1996.
- [125] T. UCHIHASHI, T. OKUSAKO, Y. SUGAWARA, Y. YAMANISHI, T. OASA, et S. MORITA  
Heat treatment and steaming effects on silicon oxide upon electron dissipation on silicon oxide surface  
*Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 : L1128–L1130, 1994.
- [126] T. UCHIHASHI, T. OKUSAKO, Y. SUGAWARA, Y. YAMANISHI, T. OASA, et S. MORITA  
Proximity effects of negative charge groups contact-electrified on thin silicon oxide in air  
*J. Appl. Phys.*, 79(8) : 4174–4177, 1996.

- [127] M.S. MORGUNOV, V.M. MUZHDAVA, V.N. TAIROV, S.D. KHANIN, et M.N. D'YAKONOV  
Relaxation of the electret state in amorphous tantalum oxide  
*Sov. Phys. Solid State*, 25(11) : 1974–1977, 1984.
- [128] M.S. MORGUNOV et S.D. KHANIN  
Recovery of the surface potential of amorphous tantalum oxide  
*Sov. Phys. Solid State*, 26(12) : 2133–2134, 1985.
- [129] I.P. BATRA, K. Keiji KANAZAWA, B.H. SCHECHTMAN, et H. SEKI  
Charge-carrier dynamics following pulsed photoinjection  
*J. Appl. Phys.*, 42(3) : 1124–1130, 1971.
- [130] T.J. SONNONSTINE et M.M. PERLMAN  
Surface-potential decay in insulators with field-dependent mobility and injection efficiency  
*J. Appl. Phys.*, 46(9) : 3975–3981, 1975.
- [131] H.J. WINTLE  
Surface charge decay in insulators with nonconstant mobility and with deep trapping  
*J. Appl. Phys.*, 43(7) : 2927–2930, 1972.
- [132] K. Keiji KANAZAWA, I.P. BATRA, et H.J. WINTLE  
Decay of surface potential in insulators  
*J. Appl. Phys.*, 43(2) : 719–720, 1972.
- [133] P. ANDRY, A.Y. FILION, et M.M. PERLMAN  
Increased surface voltage relaxation times in polyvinylidene fluoride films  
*J. Appl. Phys.*, 71(2) : 750–752, 1992.
- [134] P.W. CHUDLEIGH  
Charge transport through a polymer foil  
*J. Appl. Phys.*, 48(11) : 4591–4596, 1977.
- [135] J. NOOLANDI  
Multiple trapping model of anomalous transit-time dispersion in a-Se  
*Phys. Rev. B*, 16(10) : 4466–4473, 1977.
- [136] J. NOOLANDI  
Equivalence of multiple-trapping model and time-dependent random-walk  
*Phys. Rev. B*, 16(10) : 4474–4479, 1977.
- [137] A. I. RUDENKO et V. I. ARKHIPOV  
Drift and diffusion in materials with traps, I. quasi-equilibrium transport regime  
*Phil. Mag.B*, 45(2) : 177–187, 1982.
- [138] V. I. ARKHIPOV et A. I. RUDENKO  
Drift and diffusion in materials with traps, II. non-equilibrium transport regime  
*Phil. Mag.B*, 45(2) : 189–207, 1982.

- [139] A. I. RUDENKO et V. I. ARKHIPOV  
Drift and diffusion in materials with traps, III. analysis of transient current and transit time characteristics  
*Phil. Mag. B*, 45(2) : 209–226, 1982.
- [140] M.M. PERLMAN, T.J. SONNONSTINE, et J.A. SAINT-PIERRE  
Drift mobility determinations using surface-potential decay in insulators  
*J. Appl. Phys.*, 47(11) : 5016–5021, 1976.
- [141] H. BIREY  
Dielectric properties of aluminum oxide films  
*J. Appl. Phys.*, 49(5) : 2898–2904, 1978.
- [142] A.M. STONEHAM  
Electronic and defect processes in oxides, the polaron in action  
*IEEE Trans. Dielect. Elect. Ins.*, 4(5) : 604–613, 1997.
- [143] H. SCHER et E.W. MONTROLL  
Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids  
*Phys. Rev. B*, 12 : 2455–2477, 1975.
- [144] J.M. MARSHALL  
Carrier diffusion in amorphous semiconductors  
*Rep. Prog. Phys.*, 46 : 1235–1282, 1983.
- [145] J.M. MARSHALL  
Simulation of hopping transport for a random spatial distribution of localized sites  
*Phil. Mag. B*, 38(4) : 335–348, 1978.
- [146] R. ZALLEN  
The physics of amorphous solids  
*John Wiley & Sons*, 1983.
- [147] H. SCHER et M. LAX  
Stochastic transport in a disordered solid. I. Theory  
*Phys. Rev. B*, 7(10) : 4491–4502, 1972.
- [148] M.M. PERLMAN et S. BAMJI  
Applicability of the Scher-Montroll model to transient photocurrent and surface potential decay in insulators  
*Appl. Phys. Lett.*, 33(7) : 581–583, 1978.
- [149] M. POLLAK  
On dispersive transport by hopping and by trapping  
*Phil. Mag.*, 36(5) : 1157–1169, 1977.
- [150] V.I. ARKHIPOV, E.V. EMELIANOVA, et H. BÄSSLER  
Equilibrium carrier mobility in disordered hopping systems  
*Phil. Mag. B*, 81(9) : 985–996, 2001.
- [151] A. NONYME  
"De quoi sont les pieds?"  
*Manuel d'instruction militaire*, page 1, 1900.

- [152] Sir Nevill MOTT  
Conduction in non-crystalline materials  
*Clarendon Press - Oxford*, 1987.
- [153] M. POLLAK et M. ORTUÑO  
*Electron-electron interactions in disordered systems*, volume A04, chapitre The effect of Coulomb interactions on electronic states and transport in disordered insulators, pages 287–408 North-Holland, 1985.