



HAL
open science

Etude par Microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) des phénomènes d'injection et de stockage de charges électriques dans des couches minces de SiO₂ contenant des inclusions métalliques de taille nanométrique

C. Djaou, Christina Villeneuve-Faure, Laurent Boudou, Kremena Makasheva,
G. Teyssedre

► To cite this version:

C. Djaou, Christina Villeneuve-Faure, Laurent Boudou, Kremena Makasheva, G. Teyssedre. Etude par Microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) des phénomènes d'injection et de stockage de charges électriques dans des couches minces de SiO₂ contenant des inclusions métalliques de taille nanométrique. 11e Conf. Société Française d'Electrostatique (SFE), 29-31 août 2018, Grenoble, France. Proc. SFE 2018, pp. 1-5, 2018, Aug 2018, Grenoble, France. pp.1-5. hal-02397415v2

HAL Id: hal-02397415

<https://hal.science/hal-02397415v2>

Submitted on 29 Sep 2023

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.

Etude par Microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) des phénomènes d'injection et de stockage de charges électriques dans des couches minces de SiO₂ contenant des inclusions métalliques de taille nanométrique

C. Djaou, C. Villeneuve-Faure, L. Boudou, K. Makasheva et G. Teyssedre
LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9,
France

Abstract— Les matériaux diélectriques sont capables d'accumuler des charges lorsqu'ils sont soumis à des contraintes électriques. Lorsqu'il n'est pas contrôlé, ce phénomène peut avoir un impact sur la durée de vie et le comportement des systèmes. Afin d'apporter une partie de réponse à cette problématique, nous étudions ici les phénomènes d'injection et de stockage de charges électriques dans des couches minces contenant des nanoparticules métalliques. Les mesures réalisées par KPFM permettent d'observer une dynamique d'étalement des spots de charges injectées par pointe AFM similaire pour les charges positives et négatives mais aussi une injection plus importante lorsque les inclusions métalliques sont en surface.

Keywords—Diélectriques, couches minces nanostructurées, injection de charge, nanodiélectriques

I. INTRODUCTION

Une caractéristique commune aux matériaux diélectriques est d'accumuler des charges sous contrainte électrique. Ce phénomène étant le principal mécanisme de défaillance pour un grand nombre d'applications [1-2], il convient d'améliorer la compréhension des mécanismes en jeu lors de l'injection et du transport des charges de façon à mieux les contrôler et ainsi améliorer la fiabilité des systèmes.

En raison de la diminution des dimensions géométriques des couches isolantes (miniaturisation) [4] et de l'attractivité des nanomatériaux pour les applications électroniques et énergétiques [3], ces mécanismes doivent être caractérisés à l'échelle locale.

Pour cela, les modes électriques dérivés de la microscopie à force atomique (AFM) tels que la microscopie à force électrostatique (EFM) et la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) sont de plus en plus fréquemment utilisés pour la caractérisation des couches diélectriques minces [5-7].

L'utilisation de nanoparticules métalliques enterrées dans des matrices isolantes a montré des résultats intéressants que ce soit pour les applications liées au contrôle de l'injection de charges dans les matériaux de câbles [8] ou les microsystèmes [9], mais également pour les mémoires [10].

L'objectif de ce travail est donc d'étudier les modifications de l'injection et la dissipation des charges dans des couches minces diélectriques induites par la présence d'un plan de nanoparticules (NP) métalliques.

II. METHODOLOGIE

A. Echantillons

Pour étudier l'impact de la présence de nanoparticules métalliques dans une matrice isolante, sur l'injection et la rétention de charges, nous avons choisi des NPs d'argent dans une matrice de SiO₂. Des échantillons présentant un plan de nanoparticules d'argent enterrées dans une matrice de SiO₂ ont été déposés sur substrat de silicium par procédé plasma en combinant la pulvérisation cathodique et la polymérisation plasma selon un procédé détaillé dans la référence [9]. Cette démarche a permis d'obtenir des nanoparticules de différentes dimensions (D_{NP}) et situées à des profondeurs différentes (E_{NP}) par rapport à la surface de l'échantillon tel que représenté sur la Figure 1. Le Tableau I résume les caractéristiques des quatre échantillons.

Table I
Description des échantillons : épaisseur de la couche de SiO₂ au-dessus des NPs (E_{NP}), dimension des NPs (D_{NP}) et épaisseur totale (E_T) de la structure.

	E_{NP} (nm)	D_{NP} (nm)	E_T (nm)
1	7.0±1.8	20.0±7.8	203.0±9.6
2	21.0±2.0	20.0±7.8	193.0±8.4
3	5.0±1.5	11.0±2.4	97.0±3.4
4	-	-	150.6±1.8

Corresponding author: Cédric Djaou
e-mail address: cedric.djaou@laplace.univ-tlse.fr

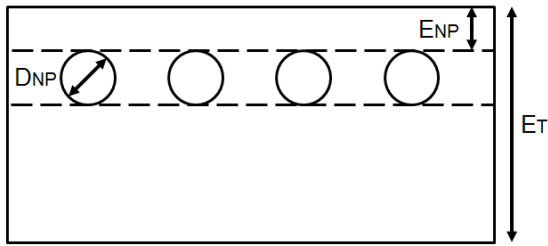


Fig. 1. Vue en coupe générique d'un échantillon.

B. Protocole expérimental

L'injection de charges et la mesure de potentiel de surface par KPFM ont été réalisées avec un microscope Multimode 8 de Bruker en utilisant des pointes en Silicium avec un revêtement en Platine/Iridium. La sensibilité et la raideur de la sonde ont été systématiquement mesurées pour assurer la reproductibilité des résultats. L'ensemble des mesures a été réalisé sous atmosphère d'azote sur des échantillons préalablement chauffés pendant 5 min à 130°C afin d'éliminer le film d'eau présent en surface [11].

L'injection de charges est faite en maintenant une force de contact d'environ 30nN entre la pointe et la surface et en appliquant une tension continue comprise entre -40V et +40V pendant 1min. La mesure de potentiel par KPFM est réalisée en modulation d'amplitude (AM – *Amplitude Modulation*) avec un lift de 50nm.

Des calculs de champ électrique ont été réalisés par éléments finis en utilisant le logiciel de simulation numérique COMSOL en configuration 2D axisymétrique et en résolvant l'équation de Poisson dans l'air et dans la couche diélectrique [12]. Les données issues de ces calculs sont utilisées comme support à l'interprétation des profils de potentiel.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Etude portant sur l'injection

Dans un premier temps nous avons étudié l'injection de charge dans des couches minces diélectriques nanocomposites. La Figure 2 représente des profils de potentiel de surface caractéristiques de la présence de charges injectées dans la couche. Comme paramètres pertinents pour cette étude nous avons retenu : (i) la largeur à mi-hauteur (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) qui traduit l'étalement latéral des charges et (ii) l'aire sous le pic de potentiel (notée I_S) qui représente en première approximation (pour des épaisseurs de couche diélectrique équivalente) la quantité de charges injectées [11, 13].

La Figure 2 met en évidence l'influence de la taille et de la position des nanoparticules sur l'injection de charges. Pour les échantillons présentant une épaisseur totale semblable et des NPs de 20nm, la présence de NPs près de la surface induit une cloche de potentiel dont l'amplitude est plus importante. Pour comprendre les phénomènes à l'origine de cette observation, l'évolution

des paramètres du profil de charge en fonction des conditions d'injection est analysée.

La Figure 3 représente l'évolution de la largeur FWHM du pic de potentiel en fonction de la tension d'injection. La FWHM augmente significativement avec la tension d'injection quelle que soit sa polarité, et pour tous les cas étudiés. De plus, pour chaque échantillon, la courbe est quasi-symétrique (par rapport à un axe vertical $V=0$) ce qui traduit un mécanisme d'étalement des charges similaire pour les type de porteurs les électrons et les trous. Cette similitude de comportement pour les différents échantillons est principalement due au fait que la présence de NPs modifie très faiblement le champ électrique latéral responsable de l'étalement des charges lors de l'injection [12].

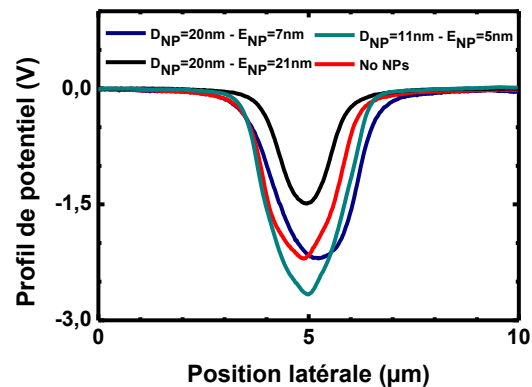


Fig. 2. Profil de potentiel mesuré par AM-KPFM après 1 min d'injection à -40V.

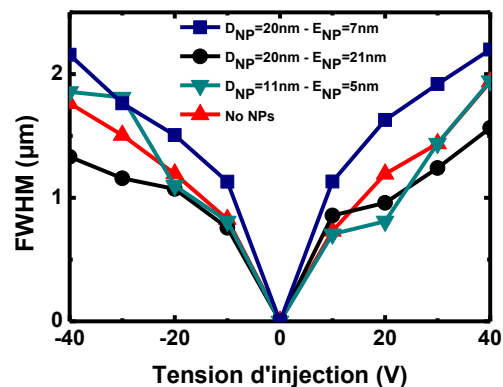


Fig. 3. Largeur à mi-hauteur du profil de potentiel pour chaque échantillon en fonction de la tension d'injection. Mesure faite immédiatement après le chargement.

La figure 4.a. représente l'évolution de l'aire sous le pic de potentiel en fonction de la tension appliquée. Pour l'ensemble des échantillons on peut voir que l'aire augmente avec la tension appliquée et que les courbes semblent symétriques. Cela implique que la quantité de charge injectée augmente avec la tension et ce de la même façon pour les électrons et pour les trous. Pour les échantillons ayant des NPs de dimensions 20nm (et une épaisseur totale comparable), on peut constater que la

quantité de charges injectées est plus importante lorsque les nanoparticules sont proches de la surface. Ce phénomène, déjà observé [9], a été attribué au fait que les NPs jouent le rôle de pièges pour les charges injectées. Toutefois cette interprétation ne rend pas compte de la modification du champ électrique due à l'épaisseur de l'échantillon ou à la présence des NPs. Pour cela, la figure 4.b représente l'évolution de l'aire sous le pic en fonction du champ électrique calculé par éléments finis au point d'injection. Pour les échantillons ayant des NPs de dimension 20nm, le champ électrique lors de l'injection est plus important quand les NPs sont proches de la surface. L'augmentation de la quantité de charges est donc en partie due à ce renforcement de champ, et pour l'autre partie à l'augmentation de la densité de pièges disponibles.

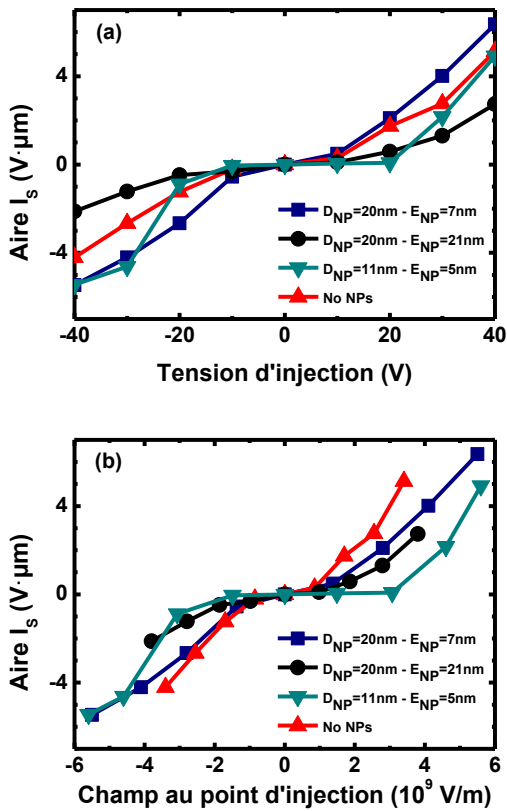


Fig. 4. Aire sous la courbe pour chaque échantillon en fonction (a) de la tension d'injection et (b) du champ électrique au point d'injection à $t=0s$.

Les résultats obtenus pour les échantillons sans NPs ou avec des NPs de 11nm sont plus difficiles à interpréter car leur épaisseur totale est différente. Toutefois il semblerait que l'échantillon avec les NPs de 11nm piège moins de charges que celui avec des NPs de 20nm.

B. Dynamique de relaxation des charges

La Figure 5.a représente l'évolution du profil de potentiel au cours du temps après chargement (sous +40V pendant 1min) dans la couche de SiO_2 sans nanoparticules. La mesure réalisée 48 minutes après

l'arrêt de la polarisation montre que l'amplitude du pic a diminué et que sa largeur a augmenté, comparativement à la mesure réalisée juste après l'arrêt de la polarisation ($t=0s$). Le même phénomène est observé pour une injection à -40V, Figure 5.b.

Pour étudier la dynamique des charges après injection il convient de quantifier ce phénomène. Pour cela deux paramètres ont été étudiés. (i) L'élargissement w du pic de potentiel qui s'exprime comme la différence entre la FWHM initiale du pic et sa valeur à un instant donné. Ce paramètre traduit l'étalement des charges sous l'effet de leur propre champ électrique au cours du temps. (ii) L'aire normalisée I_{sn} sous le pic qui s'exprime comme le rapport entre l'aire du pic à un instant donné et l'aire initiale. Ce paramètre traduit la décroissance de la quantité de charge.

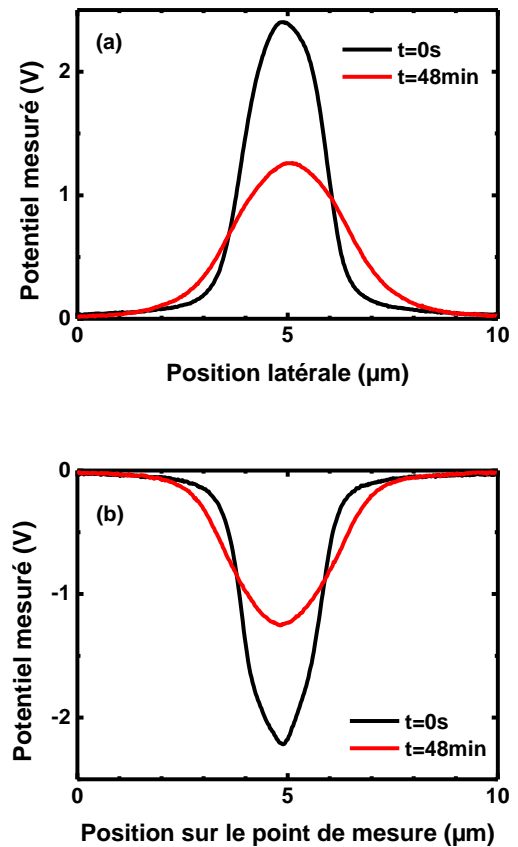


Fig. 5. Potentiel mesuré à $t=0s$ et à $t=48min$ après une injection réalisée à (a) +40V et (b) -40V sur la couche de SiO_2 sans NPs.

Les Figures 6 montrent l'évolution de l'élargissement w au cours du temps, pour une polarité positive (6a) ou négative (6b). Au bout de 48min, l'élargissement varie de $0.2\mu m$ à $1.2\mu m$, selon les échantillons, soit moins que la largeur initiale des pics qui est de 1.5 à $2\mu m$, cf. Figure 3. Quel que soit le signe de la tension d'injection les comportements sont similaires lorsqu'il n'y a pas de NP ou que ces dernières sont enfouies en profondeur. Pour un échantillon donné, les électrons et les trous ont par conséquent la même dynamique après injection.

En revanche, pour les échantillons présentant des NPs proches de la surface, l'étalement est plus important lorsque le signe de la tension d'injection est positif. Ce phénomène est à priori dépendant de la dimension des NPs. En effet, lorsque celles-ci sont en surface, plus leur diamètre est important moins les charges auront tendance à s'étaler. Néanmoins le rôle de la distance entre deux particules reste à être élucidé. Cependant, lorsque les NPs sont très enfouies, les charges s'étalent plus facilement lorsque la tension d'injection est positive.

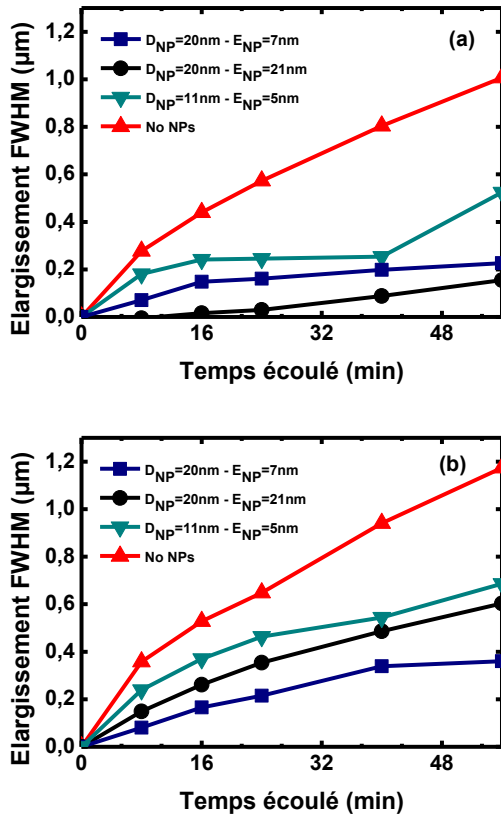


Fig. 6. Variation de la FWHM en fonction du temps pour une injection de 1min à (a) -40V et (b) +40V.

La Figure 7 montre l'évolution de l'aire normalisée en fonction du temps après injection. Quelle que soit la tension d'injection, on constate que la décroissance de l'aire est faible pour l'échantillon sans NPs ou pour celui pour lequel les NPs sont enterrées à 21nm. Au vu de la dynamique d'étalement des charges observée précédemment, nous pouvons conclure que le mécanisme principal intervenant dans la relaxation de charges est un déplacement latéral de ces charges sous leur propre champ électrique.

En revanche pour les échantillons présentant des nanoparticules près de la surface, la décroissance de l'aire est plus marquée. Au vu du faible étalement des charges observé précédemment, nous pouvons conclure que le mécanisme principal est un déplacement des charges en direction du volume dû à la présence des nanoparticules à proximité de la surface. Les NPs sont susceptibles de piéger les charges générées, à condition

qu'elles puissent être transportées en volume vers ces pièges. Pour ce processus interviennent différents facteurs, comme la distance à parcourir, l'aptitude des NP à piéger (leur taille et densité) et le champ électrique siègeant entre la surface et les NPs. A priori, d'après les résultats présentés ici, une profondeur d'implantation des charges de 21nm dans une matrice de SiO₂ est trop importante pour que l'étalement des charges soit impacté par la présence des NPs. Une profondeur d'implantation de 7nm dans de la silice représenterait un optimum pour la capacité à piéger les charges et induire une diminution du potentiel en surface lors de ce piégeage.

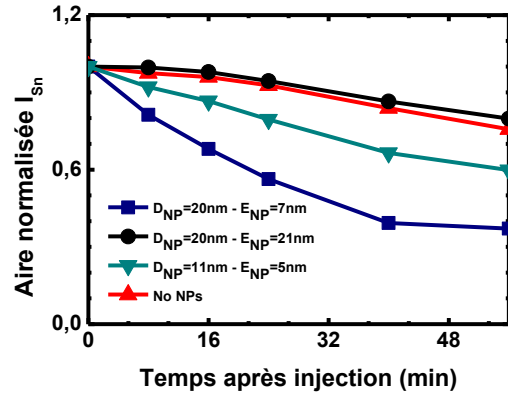


Fig. 7. Aire normalisée en fonction du temps pour une injection de 1min à +30V.

IV. CONCLUSION

Dans cette étude nous avons pu montrer l'influence de la position d'un plan de nanoparticules d'argent sur l'injection et le stockage des charges. Lorsque les nanoparticules sont proches de la surface la quantité de charges injectées est plus importante, en partie dû au renforcement du champ d'injection induit par la présence des NPs. Ce phénomène semble influencé par la taille des nanoparticules. Le déclin de potentiel est accéléré par la présence de NPs près de la surface.

En revanche lorsque les NP sont relativement loin de la surface (21nm) pour une matrice de SiO₂, le potentiel généré et son évolution dans le temps sont très faibles. Ces comportements sont observés pour des couches diélectriques très isolantes (le SiO₂ représentant un excellent isolant) et les tendances peuvent être très différentes pour des couches moins résistives.

Il serait maintenant intéressant d'étudier en détail les distributions de champ produites par les particules et d'estimer les modifications de potentiel produites par une capture des charges. L'étude de l'influence de la température sur ces mécanismes d'injection pourrait également aider à mieux les identifier.

ACKNOWLEDGMENT

Recherche réalisée dans le cadre du programme IDEX Actions Thématiques Stratégiques – ATS 2015 de l'Université de Toulouse, projet SEPHIR (2016-066-CIF-D-DRVD).

REFERENCES

- [1] A. Witvrouw, H.A.C. Tilmans and I. De Wolf, "Materials issues in the processing, the operation and the reliability of MEMS" *Microelectronic Engineering*, Vol. 76, pp. 245–257, 2007.
- [2] D. Fabiani, G. C. Montanari, C. Laurent, G. Teyssedre, P. H. F. Morshuis, R. Bodega, L. A. Dissado and U. H. Nilsson, "Polymeric HVDC cable design and space charge accumulation" *IEEE Electrical Insul. Mag.*, Vol. 23, pp. 11-18, 2007.
- [3] I. Plesa, P.V. Notingher, S. Schlogl, C. Sumereder and M. Muhr, "Properties of polymer composites used in High-voltage applications" *Polymers*, Vol. 8, pp.173-236, 2016
- [4] J. Swingler "Characterisation of electrical and electronic systems" Elsevier 2015
- [5] J.E. Stern, B.D. Terris, H.J. Mamin and D. Rugar, "Exposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using force microscope" *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 53, pp. 2717-2719, 1998
- [6] C.A. Rezende, R.F. Gouveia, M.A. da Silva and F. Galembeck, "Detection of charge distributions in insulator surfaces" *J. Phys.: Condens. Matter* Vol. 21, pp. 263002-263021, 2009
- [7] M. Ishii, "Static states and dynamic behavior of charges: observation and control by scanning probe microscopy" *J. Phys.: Cond. Matter* ,Vol. 22, pp. 173001-173013, 2010
- [8] L. Milliere, K. Makasheva, C. Laurent, B. Despax and G. Teyssedre, "Efficient barrier for charge injection in polyethylene by silver nanoparticles/plasma polymer stack" *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 105, 122908, 2014
- [9] K. Makasheva, C. Villeneuve-Faure, C. Bonafos, C. Laurent, A. Pugliara, B. Despax, L. Boudou and G. Teyssedre, "Dielectric Engineering of Nanostructured Layers to Control the Transport of Injected Charges in Thin Dielectrics" *IEEE Transaction on Nanotechnology* Vol. 15, pp. 839-848, 2016
- [10] Z. Z. Lwin, K. L. Pey, C. Liu, Q. Liu, Q. Zhang, Y. N. K. Singh and S. Mahapatra, "Localized charge trapping and lateral charge diffusion in metal nanocrystal-embedded High- j /SiO₂ gate stack" *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 99, 222102, 2011
- [11] C. Villeneuve-Faure, K. Makasheva, C. Bonafos, B. Despax, L. Boudou, P. Pons and G. Teyssedre, "Kelvin force microscopy characterization of charging effect in thin a-SiO_xNy:H layers deposited in pulsed plasma enhanced chemical vapordeposition process by tuning the Silicon-environment" *J. Appl. Phys.*, Vol. 113, 204102, 2013
- [12] C. Villeneuve-Faure, L. Boudou, K. Makasheva and G. Teyssedre, "Methodology for extraction of space charge density profiles at nanoscale from Kelvin probe force microscopy measurements", *Nanotechnology*, Vol. 28, 505701, 2017
- [13] M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann and J. Berger, "Charge dynamics and time evolution of contact potential studied by atomic force microscopy" *Phys. Rev. B*, Vol. 56, 15391, 1997