



# Couches minces diélectriques avec des inclusions de nanoparticules d'argent réalisées par voie plasma conçues pour le contrôle du gradient de charges électriques sous irradiation électronique pour des applications spatiales

Charles Rigoudy

## ► To cite this version:

Charles Rigoudy. Couches minces diélectriques avec des inclusions de nanoparticules d'argent réalisées par voie plasma conçues pour le contrôle du gradient de charges électriques sous irradiation électronique pour des applications spatiales. Energie électrique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30268 . tel-02966113

**HAL Id: tel-02966113**

**<https://theses.hal.science/tel-02966113>**

Submitted on 13 Oct 2020

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

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



# THÈSE

## En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

---

Présentée et soutenue par  
**Charles RIGOUDY**

Le 18 décembre 2019

**Couches minces diélectriques avec des inclusions de  
nanoparticules d'argent réalisées par voie plasma conçues pour  
le contrôle du gradient de charges électriques sous irradiation  
électronique pour des applications spatiales**

---

Ecole doctorale : **GEET - Génie Electrique Electronique et Télécommunications :  
du système au nanosystème**

Spécialité : **MicroNano Systèmes**

Unité de recherche :

**LAPLACE - Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie - CNRS-UPS-INPT**

Jury

**Mme. Ana LACOSTE**, Professeur à l'Université Grenoble-Alpes, Rapporteure  
**M. Jérôme CASTELLON**, Maître de Conférences à l'Université Montpellier 2, Rapporteur  
**M. Gilbert TEYSSEDE**, Directeur de Recherche au CNRS, LAPLACE, Examineur  
**M. Jean-Charles MATEO-VELEZ**, Chercheur à l'ONERA, Examineur  
**M. Johannes BERNDT**, Chargé de Recherche à l'Université d'Orléans, Examineur  
**M. Mohamed BELHAJ**, Maître de recherche à l'ONERA, Encadrant ONERA  
**M. Laurent BOUDOU**, Maître de Conférences à l'Université Toulouse 3, Directeur de thèse  
**Mme. Kremena MAKASHEVA**, Directrice de Recherche au CNRS, LAPLACE, Directrice de thèse









## Remerciements

---

*Les travaux présentés dans ce document ne sont pas le fruit d'une seule personne, nombreux sont ceux ayant contribué à différentes échelles, parfois sans le savoir.*

*Cette thèse a été rendue possible grâce à de nombreux acteurs ayant permis à l'université Paul Sabatier d'obtenir le label IDEX (Initiative D'EXcellence), financement de ces travaux.*

*Je tiens à remercier tous ceux avec qui j'ai interagi durant mes 3 années de thèse. Je remercie sincèrement en premier lieu mes encadrants, Kremena Makasheva, Laurent Boudou et Mohamed Belhaj de m'avoir fait confiance, et de m'avoir encouragé à être toujours plus précis et exigeant. Votre réactivité et votre implication ont été d'une aide précieuse durant ces 3 années. Les nombreuses relectures et commentaires de mes travaux m'ont permis d'apprendre grandement et d'améliorer la qualité de mes travaux. Je les remercie ainsi que Gilbert Teyssedre pour les conversations scientifiques que nous avons eu qui confortent mon attrait pour la science. Je remercie Ana Lacoste, Jérôme Castellon, Gilbert Teyssedre, Jean-Charles Mateo-Vélez et Johannes Berndt d'avoir accepté de composer mon jury de thèse. Merci pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux, vos questions et vos commentaires.*

*Merci aux groupes DSF, MPP, et DPHY pour leur accueil et leur convivialité, les after work, les pauses goûter, les barbecues, les triathlons... Merci aussi à Benoit S et Benoit L pour leurs aides et formations aux différents appareils ainsi que des vérifications de mon état physique et mental après 20h.*

*Au LAPLACE, merci à Marvin, Rémi, Cédric, Flora, Aurélien, Amin, Louiza, Julien, Simo, Abdel, Ali, Laurent, Christine, Nicolas, Frédéric ...etc, ainsi que le bureau de l'ADEL pour l'organisation des événements. A l'ONERA merci à Rémi 1, Rémi 2, Marc, Pauline, Marina, Damien, Quentin, Guillaume, Pablo, Marine, Kevin, Eudes, Bernard, Pierre, Sébastien, Angélica, Claude et Stéphane...etc, ainsi que Willy pour m'avoir aidé à garder l'équilibre. Un grand merci à Virginie I pour l'animation du groupe et l'attention particulière à ma santé. Merci Sarah, c'était un plaisir de travailler avec quelqu'un d'aussi organisé et rayonnant, j'ai écrit aussi bien que je le pouvais dans les cahiers de manips !*

*Coté enseignement, merci à Laurent Bo., Nicolas, Gérald, Marc, David, Dominique, Pascale, Laurent Ba. et aux nombreux étudiants qui m'ont écouté avec passion (on peut rêver non ?).*

*Merci aussi à Marie Estruga et sa patience, qui répond toujours avec un grand sourire qu'il manque des papiers à mes mails « dossier complet ».*

*Dans la communauté du Quidditch, merci aux joueurs des Titans et Olympiens, de l'équipe de France, ainsi qu'aux joueurs des autres équipes nationales, qui m'ont permis de*

*m'évader quelques weekends par an dans cette ambiance de rivalité particulièrement amicale et inclusive.*

*Merci à Jipé, Titouan, JB d'avoir toujours été là, même si certains mettent parfois du temps à répondre à un message, je sais que je peux compter sur vous.*

*Merci Audrey pour ton soutien, ton aide et ta bienveillance qui ont rendu cette fin de thèse plus douce.*

*Merci la famille, ma mère, ma sœur Maud et ma tante Sonia pour leurs encouragements, et le long voyage pour m'écouter des heures dans un langage pas si loin du chinois.*

*Encore merci à tous ceux qui ont fait partie de cette page de ma vie, et si j'ai oublié de citer votre nom, le cœur y est !*

## Table des matières

<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>4</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>10</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART.....</b>	<b>19</b>
1.1. Contexte et objectifs .....	19
1.2. Matériaux diélectriques en couches minces seules ou avec des inclusions métalliques : intérêt d'utilisation et élaboration .....	21
1.2.1. Intérêt d'utilisation des couches minces diélectriques .....	21
1.2.2. Elaboration des couches minces diélectriques de silice SiO <sub>2</sub> .....	22
1.2.3. Couches minces de silice SiO <sub>2</sub> élaborées par procédés plasmas.....	24
1.2.4. Elaboration des couches minces nanocomposites de SiO <sub>2</sub> contenant des inclusions métalliques par procédés plasmas .....	26
1.2.5. Propriétés optiques et électriques des nanoparticules métalliques enterrées dans des matrices diélectriques .....	27
1.2.6. Elaboration de couches minces nanocomposites contenant des AgNPs par une décharge asymétrique RF à couplage capacitif : travaux antérieurs réalisés au LAPLACE .....	30
1.3. Phénomène d'émission électronique sous irradiation .....	35
1.3.1. Généralités sur l'émission électronique sous irradiation.....	35
1.3.2. Paramètres principaux influençant l'émission électronique secondaire .	37
1.3.3. Conductivité induite par irradiation (RIC) .....	49
1.3.4. Modèles d'émission électronique.....	51
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>54</b>
<b>CHAPITRE 2. ELABORATION DES MATERIAUX ET MOYENS EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>65</b>
2.1. Croissance des couches minces de silice thermique dans un four tubulaire .....	65
2.2. Ajustement de l'épaisseur des couches de SiO <sub>2</sub> par gravure chimique.....	66
2.3. Procédé plasma utilisé pour le dépôt de couches minces de silice et nanocomposites : décharge électrique Radio Fréquence (RF) asymétrique à couplage capacitif .....	67
2.3.1. Description du réacteur plasma .....	67
2.3.2. Protocole expérimental : réalisation d'une couche mince nanocomposite.....	70
2.4. Caractérisation structurale des dépôts réalisés .....	73
2.4.1. Ellipsométrie spectroscopique.....	73
2.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	77
2.4.3. Microscopie électronique en transmission .....	79
2.5. Caractérisation électrique des structures réalisées .....	81

2.5.1.	Mesure d'émission électronique.....	81
2.5.2.	Analyse de surface de l'échantillon par les modules complémentaires du dispositif DEESSE (XPS et AES).....	86
2.5.3.	Mesures de la constante diélectrique, mesures dynamiques .....	87
2.5.4.	Mesures de courants à champs forts : caractéristique I(V) .....	91

## **BIBLIOGRAPHIE ..... 95**

### **CHAPITRE 3. ETUDES STRUCTURALES DES COUCHES MINCES DIELECTRIQUES NANOSTRUCTUREES A BASE DE NANOPARTICULES D'ARGENT ENTERREES DANS UNE MATRICE DE SILICE ..... 99**

3.1.	Silice thermique – un matériau modèle dans l'étude du phénomène d'émission électronique .....	99
3.1.1.	Mesures d'épaisseurs.....	100
3.1.2.	Réduction de l'épaisseur des couches de silice thermique.....	101
3.1.3.	Caractérisation structurale par FTIR .....	102
3.1.4.	Caractérisation structurale par XPS de la surface des couches SiO <sub>2</sub> thermiques .....	103
3.2.	Elaboration et caractérisation des couches minces de silice plasma .....	104
3.2.1.	Mesures d'épaisseurs, homogénéité du dépôt .....	104
3.2.2.	Caractérisation structurale par FTIR de la couche silice plasma .....	110
3.2.3.	Caractérisation structurale de la silice par XPS .....	112
3.3.	Couches minces nanocomposites contenant des AgNPs enterrées dans une matrice de silice.....	113
3.3.1.	Caractérisation structurale des couches nanocomposites par XPS .....	113
3.3.2.	Etude des structures nanocomposites par microscopie électronique en transmission - TEM.....	115

## **BIBLIOGRAPHIE ..... 125**

### **CHAPITRE 4. MODELISATION DU TEEY DANS LE CAS DES MATERIAUX DIELECTRIQUES ET EN PRESENCE DES AGNPS.....129**

4.1.	Relation entre l'énergie des électrons primaires et la profondeur de pénétration	136
4.2.	Résultats du modèle pour le TEEY dans le cas de couches minces de silice.....	138
4.2.1.	Influence de l'épaisseur de la couche diélectrique sur le TEEY .....	142
4.2.2.	Influence de la polarisation du collecteur sur le TEEY .....	143
4.2.3.	Influence de la durée de l'irradiation sur le TEEY .....	143
4.3.	Modulation du TEEY par l'introduction d'un plan d'AgNPs dans la couche mince de silice.....	144
4.3.1.	Influence de la profondeur du plan d'AgNPs.....	147
4.3.2.	Influence de la taille des AgNPs .....	148

## **BIBLIOGRAPHIE ..... 150**

<b>CHAPITRE 5. COMPORTEMENT ELECTRIQUE DES COUCHES MINCES DIELECTRIQUES DE SILICE SEULES ET NANOCOMPOSITES AVEC DES INCLUSION DE AGNPS .....</b>	<b>155</b>
5.1. Etude de l'émission électronique d'un matériau modèle : couche mince de silice thermique.....	155
5.1.1. Influence de l'épaisseur de la couche mince .....	156
5.1.2. Influence du type de dopage du substrat de Si sur le TEEY des couches minces de silice .....	158
5.1.3. Influence de la durée de l'irradiation lors des mesures de TEEY à partir des couches minces de silice .....	161
5.1.4. Influence de la polarisation du collecteur sur le TEEY des couches minces de SiO <sub>2</sub> .....	164
5.2. Etude de propriétés électriques des couches minces de silice plasma.....	165
5.2.1. Permittivité relative des couches minces de silice plasma.....	165
5.2.2. Caractérisation I(V) des couches minces de silice plasma.....	166
5.2.3. Emission électronique sous irradiation des couches minces de silice plasma.....	168
5.3. Couches minces nanocomposites de silice contenant un plan d'AgNPs.....	169
5.3.1. Permittivité relative des couches minces de silice contenant un plan d'AgNPs .....	170
5.3.2. Etude des courants de polarisation sous champs forts des couches minces de silice contenant un plan d'AgNPs .....	170
5.3.3. Emission électronique sous irradiation des couches minces de silice contenant un plan d'AgNPs .....	179
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>183</b>
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>185</b>
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>187</b>
ANNEXE I : Gravure chimique .....	195
ANNEXE II : Métallisation des électrodes .....	195
ANNEXE III : Gravure ionique .....	197
ANNEXE IV : Artefact de mesure TEEY .....	202
ANNEXE V : Résolution de l'équation de Poisson, modèle en couche .....	203
ANNEXE VI : Claquages et phénomènes de « guérison » .....	206

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1. Représentation schématique des phénomènes physiques liés à l'interaction entre électrons incidents et matériau a) cas du diélectrique seul b) cas d'un matériau nanocomposite contenant un plan d'AgNPs enterré dans une matrice de silice à une distance contrôlée de la surface.....	20
Figure 1-2. Structure d'unité de base de $\text{SiO}_2$ (d'après [19]). .....	23
Figure 1-3. Spectre d'absorption d'une distribution de particules d'argent dans la gélatine pour différentes formes. Le taux d'argent est le même pour tous les échantillons (issu de [60], adapté des travaux de [61]). .....	29
Figure 1-4. Evolution spatiale du potentiel du plasma dans l'espace inter-électrode. .	30
Figure 1-5. Images MET en vue transversale des AgNPs enterrées dans une matrice amorphe d'hydrocarbure oxygénée [27]. La taille et la densité des AgNPs diminuent en fonction de l'épaisseur de la couche (voir la flèche rouge) à cause du phénomène d'empoisonnement de la cible métallique. ....	32
Figure 1-6. Images MET en coupe transversale d'une couche mince organosiliciée contenant des AgNPs déposée sur du silicium, insert : image associée de microdiffraction électronique [83]. .....	33
Figure 1-7. Image MET en champ clair en section transverse d'un échantillon élaboré par pulvérisation d'argent suivie par PECVD. Conditions : $t_s = 5$ s, $P = 40$ W ( $V_{dc} = -750$ V). Le temps de dépôt du $\text{SiO}_2$ plasma est $t_d = 60$ s. En insert, image MEHR d'une AgNP (Taille des AgNPs = $11.1 \pm 2.4$ nm) [45]. .....	34
Figure 1-8. Schématisation de trajectoires d'électrons primaires et secondaires.....	36
Figure 1-9. Courbe typique de rendement d'émission électronique total en fonction de l'énergie des électrons primaires en eV. ....	37
Figure 1-10. Trajectoires des électrons primaires lors d'une irradiation à 1keV en incidence normale d'une cible d'Aluminium simulées par CASINO [104]. Les trajectoires rouges correspondent aux électrons rétrodiffusés (issu de [7]). .....	39
Figure 1-11. Distributions en énergie des électrons secondaires émis à partir de différentes profondeurs z pour la silice (d'après [107]). .....	40
Figure 1-12. Courbes TEEY pour différents angles d'incidence d'un verre dopé de composition (en mole %) 50-20-30 $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $2\text{C}_8\text{O}$ , issu de [108]. .....	41
Figure 1-13. Schéma des niveaux d'énergie pour les métaux et les diélectriques. ....	42
Figure 1-14. Mesures expérimentales de TEEY de l'Ag exposé à l'air et nettoyé (a) (issu de [113]), et TEEY de différents polymères (b) (issu de [114]). .....	43
Figure 1-15. Rendement d'émission électronique secondaire de couches minces de $\text{SiO}_2$ sur substrat Si sous un flux d'électrons d'intensité $0.97 \mu\text{A}$ (issu de [120]). .....	44
Figure 1-16. Modélisation de la variation du rendement total avec le temps d'irradiation (issu de [122]). .....	46
Figure 1-17. Courbes d'émission électronique d'un échantillon de cuivre pour trois états de surfaces (d'après[100]). En bleu, la surface est celle du matériau cuivre exposé à l'air et non	

traité. En rose, la surface correspond à un échantillon cuivre après traitement thermique à 300°C. En vert, la surface a reçu un traitement par une décharge électrique entretenue dans l'argon. ....	48
Figure 1-18. Illustration de l'effet de la rugosité sur le TEEY (d'après [127])......	49
Figure 1-19. Schéma d'une couche mince de SiO <sub>2</sub> sur un substrat de Si durant une irradiation électronique. ....	50
Figure 2-1. Protocole de variation de la température pour la réalisation de silice thermique.....	66
Figure 2-2. Variation de l'épaisseur gravée par HF en fonction du temps.....	67
Figure 2-3. Photo du réacteur PECVD (issue de [4]). ....	68
Figure 2-4. Schéma du réacteur pour dépôt PECVD. ....	69
Figure 2-5. Schéma de la structure des couches minces nanocomposites, en coupe transversale (haut) et vue de dessus (bas). ....	71
Figure 2-6. Principe d'une mesure par ellipsométrie (d'après [10]). ....	74
Figure 2-7. Représentations schématiques des modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman. ....	76
Figure 2-8. Principaux modes vibratoires d'un dipôle de type H <sub>2</sub> O. ....	78
Figure 2-9. Schéma de principe d'une mesure FTIR (d'après [15]). ....	78
Figure 2-10. Figure de diffraction électronique de AgNPs. ....	81
Figure 2-11. Schéma de DEESSE pour mesures TEEY, XPS, AES.....	82
Figure 2-12. Dispositif DEESSE à l'ONERA pour les mesures d'émission électronique (d'après [16])......	84
Figure 2-13. Schématisation des deux configurations permettant la mesure du TEEY. ....	85
Figure 2-14. Principe de mesure en spectroscopie diélectrique (a), forme des signaux (b) ....	88
Figure 2-15. Schéma du contact entre le connecteur métallique et l'échantillon.....	91
Figure 2-16. Dispositif expérimental des mesures de courant à champs forts. ....	91
Figure 2-17. Photo de la pointe de contact du dispositif expérimental de mesure de courant à champs forts.....	92
Figure 2-18. Protocole de tension en fonction du temps (a), et courant en résultant (b). ....	93
Figure 3-1. Superposition des mesures et modélisation via le modèle de Bruggeman d'une couche mince de SiO <sub>2</sub> <sup>th</sup> d'épaisseur 90,5 ± 0,05nm (substrat Si dopé bore, type p++) pour évaluation de l'épaisseur. ....	100
Figure 3-2. Protocole de distribution des points de mesure (a) et cartographie d'épaisseur (b) d'une couche mince de SiO <sub>2</sub> <sup>th</sup> d'épaisseur 120,6 ± 3.0nm ....	101
Figure 3-3. Spectre FTIR d'une couche SiO <sub>2</sub> <sup>th</sup> d'épaisseur 91.5nm ....	103
Figure 3-4. XPS d'une couche mince SiO <sub>2</sub> <sup>th</sup> sur substrat Si(I) d'épaisseur 90,3nm. .	104
Figure 3-5. Mesures des grandeurs tan(Ψ) et cos(Δ) de différentes épaisseurs de couches minces de silice thermiques et plasmas.....	105



Figure 3-6. Mesures des grandeurs $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ d'une couche de $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ de 5,1 nm par ellipsométrie et modélisations avec les modèles de Bruggeman et Forouhi-Bloomer. ...	106
Figure 3-7. Mesures des grandeurs $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ d'une couche de $\text{SiO}_2^{\text{th}}$ de 20,9nm (a) de $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ de 22,4nm (b) par ellipsométrie et modélisations avec les modèles de Bruggeman et Forouhi-Bloomer.....	107
Figure 3-8. Mesures des grandeurs $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ d'une couche de $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ de 97,8nm par ellipsométrie et modélisations avec les modèles de Bruggeman et Forouhi Bloomer.....	108
Figure 3-9. Protocole (a) et cartographie (b) d'une couche mince de $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ d'épaisseur moyenne 81,1nm (substrat inox).....	109
Figure 3-10. Cartographie d'une couche mince de $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ d'épaisseur 156,2nm (substrat inox). ....	110
Figure 3-11. Spectre FTIR d'une couche $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ d'épaisseur 242,5nm, l'intensité du signal est divisée par l'épaisseur. ....	111
Figure 3-12. Mesure XPS d'une couche mince de $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ d'épaisseur 50nm. ....	112
Figure 3-13. Mesure XPS d'une couche mince nanocomposite dont le plan d'AgNPs (formées avec une puissance injectée dans le plasma de 40W) est situé à 6nm de la surface. ....	114
Figure 3-14. Mesure XPS d'une couche mince nanocomposite dont le plan d'AgNPs (formées avec une puissance injectée dans le plasma de 80W) est situé à 9nm de la surface. ....	114
Figure 3-15. Image TEM X40 000 en champ clair en section transversale d'un échantillon nanocomposite réalisé par procédé plasma, de structure $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ 181.5nm, AgNPs : $t_s=5s$ , $P=80W$ , et $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ 9,1nm. L'insert est un grossissement X100 000.....	116
Figure 3-16. Détection HAADF des éléments chimique : Si (orange, (a)) et O (bleu (b)), vue en coupe transversale l'échantillon contenant des AgNPs élaborées à $P = 80 \text{ W}$ , $t_s = 5 \text{ s}$ . ....	116
Figure 3-17. Détection HAADF de l'élément chimique Ag, vue en coupe transversale de l'échantillon contenant des AgNPs élaborées à $P = 80 \text{ W}$ , $t_s = 5 \text{ s}$ . ....	117
Figure 3-18. Visualisation 3D du relief de surface d'un échantillon nanocomposite réalisé par PECVD, de structure $\text{SiO}_2$ 180nm, AgNPs : $t_s=5s$ , $P=80W$ , et $\text{SiO}_2$ 5,0nm. ....	118
Figure 3-19. Visualisation 2D du relief de surface d'un échantillon nanocomposite réalisé par PECVD, de structure $\text{SiO}_2$ 180nm, AgNPs : $t_s=5s$ , $P=80W$ , et $\text{SiO}_2$ 5,0nm. ....	118
Figure 3-20. Image TEM X40 000 en champ clair en section transversale d'un échantillon nanocomposite réalisé par PECVD, de structure $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ 185,3nm, AgNPs : $t_s=5s$ , $P=40W$ , et $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ 10,6nm. L'insert est un grossissement X100 000.....	119
Figure 3-21. Vue plane TEM en champ clair des échantillons nanocomposites, avec des AgNPs formées avec une puissance $P= 40W$ (a) et $P= 80W$ (b), agrandie 10 000 fois.....	120
Figure 3-22. Vue plane TEM en champ clair des échantillons nanocomposites, avec des AgNPs formées avec une puissance $P= 40W$ (a) et $P= 80W$ (b), agrandie 40 000 fois.....	121
Figure 3-23. Distribution des axes majeurs d'AgNPs pour des nanoparticules réalisées à 40W (a) et 80W (b).....	121

Figure 3-24. Vue plane TEM en champ clair des échantillons nanocomposites, avec des AgNPs formées avec une puissance $P=40\text{W}$ (a) et $P=80\text{W}$ (b), agrandie 400 000 fois.....	122
Figure 3-25. Images TEM en champ sombre, figure de diffraction de couches minces nanocomposites avec des AgNPs réalisées avec une puissance injectée $P=40\text{W}$ (a) et .....	122
Figure 4-1. Schématisation d'une couche de $\text{SiO}_2$ et de la répartition des charges pendant une irradiation. ....	130
Figure 4-2. Circuit logique de la modélisation dynamique de TEEY. ....	133
Figure 4-3. Illustrations CASINO résultat de suivi de trajectoires dans le cas d'une couche de 90nm de $\text{SiO}_2$ sur un substrat de Si. Poire d'interactions pour des électrons primaires de 1.5keV (a). En bleu ceux s'arrêtant dans le matériau, en rouge ceux rétrodiffusés. Distribution des électrons primaires au sein du matériau pour un faisceau incident d'énergie 1.5keV (b).....	135
Figure 4-4. Simulations du TEEY d'une couche mince $\text{SiO}_2$ d'épaisseur 90nm. ....	139
Figure 4-5. Champ électrique interne (a) et profondeur moyenne d'échappement des ES (b) au fil de l'irradiation électronique à la profondeur $P_r$ .....	140
Figure 4-6. (a) Schéma de répartition des charges électriques dans une couche mince diélectrique et (b) schéma électrique équivalent d'une couche mince de $\text{SiO}_2$ durant une irradiation électronique. ....	140
Figure 4-7. Résistivité des parties irradiée, non-irradiée et totale d'une couche mince de silice d'épaisseur 90nm extraites du modèle. ....	141
Figure 4-8. TEEY de différentes épaisseurs de couches minces de $\text{SiO}_2$ . ....	142
Figure 4-9. TEEY d'une couche mince de $\text{SiO}_2$ d'épaisseur 90nm pour différentes polarisations du collecteur.....	143
Figure 4-10. TEEY d'une couche mince de $\text{SiO}_2$ d'épaisseur 90nm pour différentes durées de pulse du faisceau d'électrons primaires. ....	144
Figure 4-11. Schéma d'une nanoparticule sphérique inscrite dans un cylindre. ....	145
Figure 4-12. Travail de sortie d'une nanoparticule d'argent polycristalline sphérique en fonction de son diamètre. ....	146
Figure 4-13. Rendement d'émission électronique total simulé pour des couches minces nanocomposites d'épaisseur totale 90nm de $\text{SiO}_2$ , selon la profondeur du plan d'AgNPs de diamètre 18nm.....	147
Figure 4-14. TEEY simulé pour des couches minces nanocomposites d'épaisseur totale 90nm de $\text{SiO}_2$ , selon la taille des AgNPs à une profondeur fixe de 15nm (a) et 5nm (b).....	148
Figure 5-1. TEEY selon l'épaisseur de la couche mince $\text{SiO}_2$ thermique. (Remarque : les mesures pour les échantillons de 9,6, 59,7 et 89,9 nm ont été réalisées lors d'une première campagne de mesure, l'échantillon de 25,0 nm lors d'une seconde campagne.).....	156
Figure 5-2. TEEY selon l'angle du faisceau incident pour les échantillons de $\text{SiO}_2$ thermique d'épaisseurs 90nm (a) et 25nm (b).....	157
Figure 5-3. Schéma d'une couche mince de $\text{SiO}_2$ sur un substrat de Si durant une irradiation électronique. ....	158
Figure 5-4. TEEY des couches minces $\text{SiO}_2$ d'environ 90nm selon le type de substrat. ....	159

Figure 5-5. TEEY des couches minces $\text{SiO}_2$ d'environ 25nm selon le type de substrat, et selon l'angle d'incidence des électrons primaire (a) Incidence normale (b) angle d'ncidence de $60^\circ$ .....	160
Figure 5-6. Mesure TEEY selon la densité de courant incidente pour une couche mince $\text{SiO}_2^{\text{th}}$ de 90nm sur un substrat $\text{Si(p+)}$ .....	161
Figure 5-7. Schéma de mesure TEEY dans le dispositif DEESSE. ....	162
Figure 5-8. TEEY d'un échantillon de $\text{SiO}_2$ thermique de 9,8nm sur un substrat de Si .....	163
Figure 5-9. TEEY d'un échantillon de $\text{SiO}_2$ thermique de 92,7nm sur un substrat de Si .....	163
Figure 5-10. TEEY de couches minces $\text{SiO}_2$ de 25nm (a) et 90nm (b) selon la polarisation du collecteur. ....	164
Figure 5-11. Partie réelle de la permittivité relative d'une couche mince de silice plasma $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ d'épaisseur 205nm. ....	166
Figure 5-12. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour une couche mince de silice plasma d'épaisseur 107nm. ....	166
Figure 5-13. Variations temporelles des courants de polarisation d'une couche mince $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ 107nm pour les faibles tensions du protocole.....	167
Figure 5-14. Variations temporelles des courants de polarisation d'une couche mince $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ 107nm pour les tensions intermédiaires (a), et hautes tensions (b) du protocole. ....	168
Figure 5-15. Comparaison de TEEY en incidence normale de silices thermique et plasmas. ....	168
Figure 5-16. Parties réelles de la permittivité relative des couches minces nanocomposites, comparées à celle de la silice plasma. ....	170
Figure 5-17. Courbe de tendance des densités de courants normalisées par le champ électrique appliqué ( $10^7$ V/m) pour des échantillons nanocomposites selon l'épaisseur de silice couvrant les AgNPs.....	171
Figure 5-18. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour 2 échantillons nanocomposites aux AgNPs proches de la surface, comparés à 1 échantillon de silice plasma. ....	172
Figure 5-19. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour 3 échantillons nanocomposites aux AgNPs à différentes profondeurs, comparés à l'échantillon de silice plasma. ....	173
Figure 5-20. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour 2 échantillons nanocomposites aux AgNPs situé loin de la surface, comparés à l'échantillon de référence $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ . ....	174
Figure 5-21. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour 2 échantillons nanocomposites aux AgNPs de petites tailles (réalisées à 40W), comparés à l'échantillon de silice plasma. ....	175
Figure 5-22. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour 2 échantillons nanocomposites aux AgNPs situées à des profondeurs différentes. ....	175

Figure 5-23. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour des échantillons comparables. ....	176
Figure 5-24. Comparaison des densités de courant d'une couche mince $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ d'épaisseur 50nm et de la couche mince nanocomposite s6 en fonction du champ électrique. ....	178
Figure 5-25. TEEY en incidence normale d'échantillon nanocomposites s5-s10-s11 et s12 ainsi que d'une couche mince $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ d'épaisseur 107nm. ....	179
Figure 5-26. TEEY en incidence normale d'échantillon nanocomposites s5-s10-s11-s13 et s14 ainsi que d'une couche mince $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ d'épaisseur 107nm. ....	181

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1. Epaisseurs des échantillons de silice thermique après réalisation selon le type de dopage du substrat. ....	101
Tableau 3-2. Comparaison des épaisseurs visées et mesurées suite aux gravures chimiques. ....	102
Tableau 3-3. Comparaison des épaisseurs de silice estimées et des coefficients de corrélation pour les modèles de Bruggeman et de Forouhi-Bloomer. ....	108
Tableau 3-4. Identification des orientations de plan de l'Ag depuis les distances entre les plans atomiques. ....	123
Tableau 3-5. Liste des échantillons retenus pour l'analyse, désignation et détail des structures. ....	124
Tableau 4-1. Liste des grandeurs et paramètres utiles à la modélisation du TEEY. ....	134
Tableau 5-1. Positions des maximums et minimums locaux de TEEY pour les différents échantillons. ....	160

## LISTE DES ABREVIATIONS

**AES** : Auger Electron Spectroscopy : spectrométrie par électrons Auger

**AgNPs** : Nano-Particules d'Ag (argent)

**BEEY** : Backscattered Electron Emission Yield aussi noté  $\eta$  : rendement d'émission électronique rétrodiffusé

**CVD** : Chemical Vapor Deposition : dépôt en phase vapeur

**DDA** : Approximation des Dipôles Discrets

**DDP** : Différence De Potentiel

**DEESSE** : Dispositif d'Emission Electronique Secondaire Sous faisceau d'Electrons

**E<sub>c</sub>** : Energie de crossover, énergie telle que  $\sigma = 1$

**EE** : Emission Electronique

**EELS** : Electron Energy Loss Spectrometry : Spectroscopie des pertes d'énergie

**ESD** : ElectroStatic Discharge : décharge électrostatique

**FTIR** : Fourier Transform InfraRed spectroscopy : spectroscopie infrarouge par transformées de Fourier

**HMDSO** : Hexa Méthyl DiSilOxane

**PECVD** : Plasma Enhanced Chemical Vaport Deposition : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

**RIC** : Radiation Induced Current : courant induit par irradiation

**SCLC** : Space Charge Limited Current : courant limité par charge d'espace

**SEELY** : Secondary Electron Emission Yield aussi noté  $\delta$  : rendement d'émission électronique secondaire

**SPR** : Surface Plasmon Resonance : résonance plasmon de surface

**TEEY** : Total Electron Emission Yield aussi noté  $\sigma$  : rendement d'émission électronique total

**TEM** : Transmission Electron Microscopy

**XPS** : X-ray Photoelectron Spectrometry : spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

# **INTRODUCTION**



Lors de l'irradiation électronique d'un matériau diélectrique, celui-ci peut piéger, transporter et/ou émettre des électrons. Si la différence entre électrons incidents et émis est importante, un gradient de tension peut se former. Ces gradients de charge peuvent atteindre plusieurs milliers de volt, engendrant décharges électrostatiques (ESD) et effets corona. Se présentent alors des risques de détérioration des matériaux, voire de destruction, du fait des ionisations et élévations locales de température qui peuvent provoquer des fusions des matériaux. Dans le domaine spatial, ces dommages ont des conséquences importantes pour les satellites.

Maîtriser le gradient de charge de matériaux sous irradiation est donc un enjeu important pour la fiabilité des systèmes spatiaux en environnement spatial, mais aussi en physique des plasmas, dans les accélérateurs de particules, *etc.* Une des voies à la maîtrise du gradient consiste à développer des matériaux innovants qui permettent le contrôle des phénomènes de piégeage, du transport des charges et de l'émission électronique. Le rendement d'émission électronique (TEEY) indique le nombre d'électrons émis pour chaque électron reçu. Ce rendement d'émission est extrêmement sensible aux propriétés de matériau irradié (composition, physico-chimie, état de surface, ...), ainsi que des caractéristiques des électrons incidents (énergie, angle d'incidence, flux, ...). Très bien décrit pour les métaux, le TEEY des diélectriques fait intervenir des phénomènes plus complexes auxquels peu d'études ont été consacrées dans le cas particulier des couches minces.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet IDEX-ATS2015 SEPHIR « Secondary Electron Phenomena from Innovative Functional Materials in Space Environment ». L'étude des phénomènes d'émission électronique a été réalisée en étroite collaboration avec l'ONERA Département Physique, Instrumentation, Environnement, Espace (DPHY). L'objectif principal de ce travail est d'explorer les potentialités de matériaux nanocomposites innovants élaborés par procédé plasma, pour contrôler le phénomène de chargement de la surface des matériaux diélectriques, mais aussi les phénomènes d'émission électronique et de transport des charges.



Ce travail pluridisciplinaire porte donc sur trois aspects :

- i) L'élaboration par procédé plasma de couches minces diélectriques ( $\text{SiO}_2$ ) et nanostructurées (matrice  $\text{SiO}_2$  incluant un plan de nanoparticules d'argent) et l'étude de leurs propriétés optiques et structurales. Le contrôle de la taille, de la forme des nanoparticules d'argent, de la position du plan de nanoparticules est essentiel pour cette étude ;
- ii) L'étude des propriétés électriques des couches élaborées dans les cas des couches diélectriques homogènes de silice et des couches comportant des plans de nanoparticules d'argent positionnés à différentes profondeurs sous la surface du diélectrique ;
- iii) L'étude, expérimentale et de modélisation par un modèle 1D, des propriétés d'émission électronique secondaire sous faisceau incident d'électrons des couches minces diélectriques homogènes et nanostructurées.

Ce mémoire de thèse est structuré en 5 chapitres.

Le premier chapitre permet de mieux cerner l'état de l'art. L'environnement spatial, le rendement d'émission électronique, les phénomènes de chargement diélectrique et de transport des charges, les couches minces diélectriques, les nanoparticules d'argent et les procédés plasmas y sont ainsi abordés.

Le deuxième chapitre détaille en premier les différents dispositifs et protocoles permettant l'élaboration et les caractérisations structurales des couches minces réalisées. Les différentes méthodes de caractérisation électrique et sous irradiation électronique sont présentées ensuite.

Le troisième chapitre présente les études des propriétés structurales des couches minces de silice thermique et de silice plasma, puis des couches minces nanocomposites alliant silice plasma et nanoparticules d'argent. L'étude sur la silice thermique, employée dans ce travail comme un matériau modèle, permet de limiter le nombre de paramètres à prendre en compte dans la compréhension des phénomènes en jeu.

Le quatrième chapitre présente une modélisation du rendement d'émission électronique total de couches minces diélectriques. Ceci dans le but d'améliorer notre compréhension des phénomènes liés à l'émission secondaire de matériaux diélectriques en couches minces. En partant du formalisme de Dionne qui décrit la variation du TEEY pour des matériaux conducteurs, nous avons ajouté plusieurs améliorations afin de tenir compte de phénomènes physiques spécifiques aux matériaux diélectriques sous irradiation, comme la conductivité

induite par radiation (RIC) ou l'influence du champ électrique interne sur le transport des électrons secondaires.

Le cinquième chapitre traite des propriétés électriques des échantillons réalisés. Nous étudions l'impact de différents paramètres sur le TEEY, appuyé par des mesures de courants de conduction à champ forts et mesures de permittivité relative. L'influence des nanoparticules sur les propriétés électriques est aussi étudiée. Les résultats expérimentaux sont discutés à l'aide des résultats de la simulation.

En conclusion sont soulignés les résultats les plus marquants de cette étude et les perspectives de travail à partir de ces résultats.



# CHAPITRE I



## CHAPITRE 1. ETAT DE L'ART

### 1.1. Contexte et objectifs

L'émission d'électrons par un matériau soumis à une irradiation, qu'elle soit électronique, ionique ou provenant d'une autre source ionisante, est un phénomène physique appelé émission électronique (EE). L'EE est un processus d'émission d'électrons à partir du matériau irradié résultant du transfert d'énergie des particules incidentes au matériau cible.

Le phénomène EE sous irradiation électronique, qui suscite un intérêt considérable depuis sa découverte et dont la littérature associée est très abondante, est exploité dans de nombreux domaines applicatifs ou scientifiques. Dans le domaine des hautes énergies, il est à l'origine du développement de la microscopie électronique et des spectroscopies d'analyse des surfaces [1]. L'EE est également un phénomène très important dans le domaine de la physique des plasmas. Elle est une source d'électrons nécessaire pour l'entretien du plasma dans une large gamme des décharges électriques maintenues entre deux électrodes : décharge à courant continue, décharges capacitatives, décharge à barrière diélectrique (DBD), décharges à cathode creuse, etc [2, 3]. Dans le domaine des propulseurs plasmas, la nature (électrons rétrodiffusés ou secondaires), l'énergie et l'angle d'émission sont autant de paramètres qui influencent les performances du propulseur [4]. Dans le cas des réacteurs à fusion, l'EE des surfaces de l'enceinte de confinement est un paramètre primordial contribuant à la stabilité du plasma [3]. Dans le cas des décharges à barrière diélectrique (DBD), l'EE des diélectriques contribue à la production d'électrons germes nécessaires à l'obtention d'une décharge homogène [5].

L'EE peut également, lorsqu'elle est non contrôlée, être à l'origine de dégradations des matériaux et des systèmes. Dans le domaine des guides d'ondes et composants RF, travaillant dans le vide, l'effet «Multipactor» lié à l'interaction entre le champ RF et l'EE des parois du guide d'onde peut conduire à la détérioration du composant [7]. Dans le domaine spatial l'EE intervient dans l'équilibre électrostatique des satellites [8]. Les matériaux diélectriques composent une large partie de la surface externe des satellites (coverglass des cellules solaires, revêtements de contrôle thermique à base de Kapton). Lorsqu'ils sont irradiés, les matériaux diélectriques se chargent, positivement ou négativement, jusqu'à générer des potentiels de surface relativement élevés, typiquement de plusieurs milliers de volt. Ces différences de potentiels (DDP) engendrent un champ électrique important qui applique un stress électrique aux matériaux diélectriques. Les DDP les plus importantes peuvent être à l'origine d'arcs

électriques de décharge [9] (ElectroStatic Discharge = ESD). Les destructions locales des matériaux suite aux ESD sont les effets les plus visibles, mais l'accumulation de charges se traduit aussi par des anomalies opérationnelles (commandes fantômes), ou encore par une modification des propriétés thermiques et électriques suite aux pulvérisations et contaminations des surfaces [10].

L'EE n'est cependant qu'un des nombreux phénomènes physiques qui se produisent lors de l'irradiation d'un matériau diélectrique par des électrons. Des phénomènes de piégeages de charges, entraînant la formation de charge d'espace, ainsi que les phénomènes de transport de charges ont lieu dans le matériau irradié et influencent l'EE (Figure 1-1) [11–14].

Dans ce contexte, notre stratégie consiste à explorer les potentialités de matériaux nanocomposites à base de nanoparticules métalliques (nanoparticules d'argent - AgNPs) enterrées dans des matrices de silice, élaborées par procédé plasma, pour contrôler le phénomène de chargement de la surface des matériaux diélectriques et de transport des charges, et par conséquent les phénomènes d'émission électronique (EE).

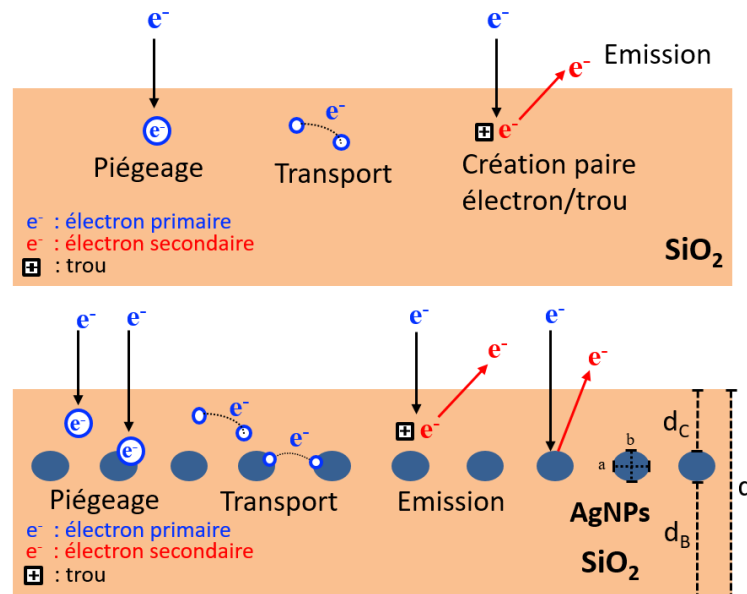


Figure 1-1. Représentation schématisée des phénomènes physiques liés à l'interaction entre électrons incidents et matériau a) cas du diélectrique seul b) cas d'un matériau nanocomposite contenant un plan d'AgNPs enterré dans une matrice de silice à une distance contrôlée de la surface.

Dans le cas de la matrice diélectrique seule, les principaux phénomènes à prendre en considération sont classiques et concernent le piégeage de charges, leur transport et l'EE (Figure 1-1). Dans le cas des matériaux nanocomposites, la situation est relativement plus complexe.

En effet, aux phénomènes classiques liés à la matrice diélectrique s'ajoutent ceux dus à la présence des nanoparticules avec du piégeage de charges aux interfaces AgNPs/matrice  $\text{SiO}_2$ , du transport de charges dans le plan entre les AgNPs, ainsi que de l'EE propre aux AgNPs.

Les matériaux nanocomposites développés dans cette thèse seront constitués d'une base de silice plasma ( $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ ), d'épaisseur  $d_B$ , sur laquelle un plan d'AgNPs de taille contrôlée sera déposé à différentes distances de la surface, en contrôlant l'épaisseur  $d_C$  de la couche de couverture. La forme sphérique ou sphéroïde prolata des AgNPs ainsi que leurs dimensions seront ajustées par le contrôle des paramètres du procédé plasma, dont la maîtrise est une étape essentielle à la réussite du projet.

## **1.2. Matériaux diélectriques en couches minces seules ou avec des inclusions métalliques : intérêt d'utilisation et élaboration**

### **1.2.1. Intérêt d'utilisation des couches minces diélectriques**

L'intérêt pour l'utilisation des couches minces diélectriques concerne de nombreux domaines industriels, notamment la micro-électronique, l'optique et la photonique, les télécommunications, et ce plus particulièrement depuis les années 1970, suite au développement des matériaux semi-conducteurs. Avec l'essor des couches minces diélectriques plusieurs dispositifs ont pu être améliorés, tels que les lasers, les scintillateurs, les guides d'ondes ou encore les amplificateurs optiques. Les couches minces diélectriques ont aussi naturellement permis la fonctionnalisation de surface.

La réalisation de couches d'une épaisseur comprise entre le nanomètre et le micromètre suit la demande de miniaturisation des équipements en réponse à l'augmentation des besoins, mais aussi permet d'exploiter des phénomènes physiques spécifiques à cette échelle, tels les forces de Casimir, Van Der Waals, l'effet tunnel, *etc.* Cependant, en micro-électronique, ce passage à l'échelle nanométrique soulève entre autres le problème de dissipation de la chaleur [15].

Dans le secteur spatial les couches minces diélectriques sont un enjeu fondamental, où la course à la légèreté est en compétition avec la nécessité d'une résistance mécanique importante ainsi que d'une bonne longévité. Un exemple de dépôts minces siliciés utilisés dans l'aérospatial est la silice renforcée de fibres de silice  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$  [16], autant pour leurs propriétés thermiques que mécaniques, leur faible densité et leur faible constante diélectrique.



Leurs structures les rendent pourtant difficiles à souder aux métaux, en cause leur coefficient d'expansion thermique trop différents ainsi qu'une texture trop souple. La solution est d'utiliser un traitement par procédé plasma pour modifier l'état de surface et ainsi faciliter les jointures avec les alliages de brasage. De plus, le traitement par plasma (dans un mélange des gaz  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ ) peut faciliter la pénétration de l'alliage de brasage au sein des  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ , réduisant les contraintes mécaniques et renforçant l'ensemble des soudures (résistant à une pression 11 fois supérieure au cas sans traitement plasma).

A travers des couches minces diélectriques qui font sujet de ces travaux de thèse nous allons aborder un autre problème des parties diélectriques des systèmes dans l'environnement spatial : leur soumission à une irradiation engendrant une accumulation de charges électriques importante. Le champ électrique qui en résulte influence le transport des charges ou encore l'irradiation, mais applique aussi un stress aux matériaux alentours. Cette accumulation de charges pouvant élever la tension à plusieurs milliers de volt, il est important d'évaluer l'influence des champs électriques sur les couches minces diélectriques. Les travaux de Gulyaev, Goldman et Chucheva [17] montrent que les couches très minces de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseurs inférieures à 4,0nm sont plus facilement détériorées par des champs électriques intenses de l'ordre de  $10^6\text{V/cm}$ , mais leur régénération est davantage facilitée à température ambiante en comparaison avec une couche épaisse. Les claquages de couches minces diélectriques d'épaisseurs supérieures à 10nm proviennent généralement d'une accumulation de charges aux interfaces une fois les pièges du volume comblés, ce qui augmente la conductivité du matériau.

### ***1.2.2. Elaboration des couches minces diélectriques de silice $\text{SiO}_2$***

De règle générale, les couches minces peuvent être réalisées par différentes méthodes. D'un côté les procédés top-down (= de haut en bas) par réduction d'échelle : ceux-ci comprennent entre autre les techniques de lithographie, gravure chimique, gravure ionique, etc. Un matériau massif est érodé de différentes façons jusqu'à obtenir une couche mince. De l'autre côté les procédés bottom-up (= de bas en haut), avec par exemple la nano-impression (via un moule), l'évaporation sous vide, l'épitaxie par jet moléculaire, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la pulvérisation cathodique, l'ablation laser, les méthodes sol-gel pour les couches amorphes, etc. Les procédés bottom-up ont l'avantage de minimiser la quantité de matériaux jetée, mais aussi de pouvoir croître sur un relief non planaire. Ces procédés sont privilégiés dans le cas de couches très minces.

L'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) en couches minces fait partie des matériaux très fréquemment utilisés dans l'industrie de la micro-électronique en raison de sa bonne

compatibilité avec le silicium. La silice est un excellent isolant avec une énergie de gap de 9,0eV. Son faible coût de production permet des utilisations extrêmement variées. Parmi les applications majeures en micro-électronique, on retrouve ce matériau comme isolant de grille dans les transistors à film mince (TFT pour Thin Film Transistor) et aussi dans les transistors à effet de champ Métal/Oxyde/semi-conducteur (MOSFET) qui sont les plus exigeants au niveau des qualités électriques [18]. Il existe deux grandes techniques de fabrication de la silice : par oxydation thermique du silicium ou par voie de plasma : Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) ou Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). La particularité de la PECVD réside essentiellement dans la possibilité d'opérer à des températures relativement basses ( $<450^{\circ}\text{C}$ ) contrairement à la LPCVD ( $700-800^{\circ}\text{C}$ ) et à l'oxydation thermique ( $1000^{\circ}\text{C}$ ). Ce faible coût énergétique est à l'origine de l'intérêt que suscite la PECVD pour les applications micro-électroniques [19].

La matrice diélectrique sera de composition  $\text{SiO}_2$  dont les propriétés peuvent légèrement varier selon la méthode d'élaboration. L'oxydation thermique qui se fait à l'équilibre thermodynamique (température très élevée) permet d'atteindre la stœchiométrie du matériau. Ainsi l'organisation des tétraèdres ( $\text{O}-\text{Si}=\text{O}$ ) dans la matrice suit les unités de base montrées sur la Figure 1-2.

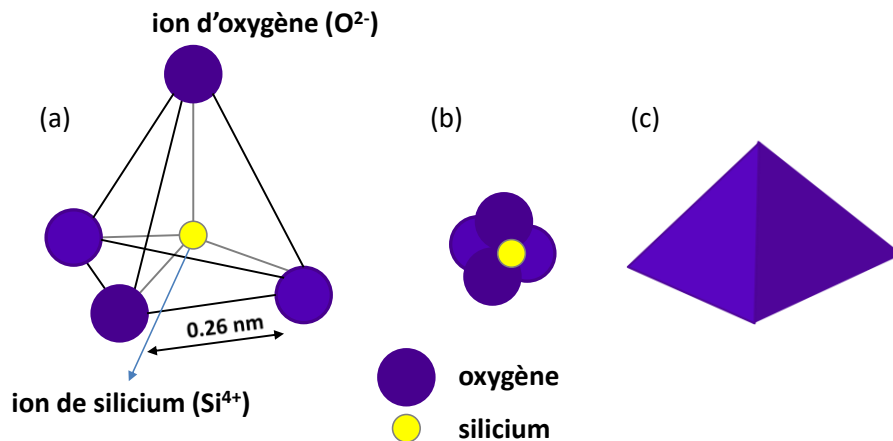


Figure 1-2. Structure d'unité de base de  $\text{SiO}_2$  (d'après [19]).

La structure de base la silice  $\text{SiO}_2$  est un tétraèdre avec un atome de silicium en son centre lié à 4 oxygènes placés sur les côtés comme on peut le voir sur la Figure 1-2 (a). L'arrangement spatial atomique de  $\text{SiO}_2$  est dû à la valence respective de Si et O (+4 et -2), de

leur taille et de leur interaction électrostatique. L'ion  $\text{Si}^{4+}$  lourdement chargé attire donc ses plus proches voisins les ions  $\text{O}^{2-}$ .

La permittivité diélectrique de la silice à température ambiante est de 3,9 [20, 21] et reste globalement constante en fréquence, bien qu'elle augmente aux faibles fréquences (inférieure à 1Hz) lorsque la température dépasse les 200°C jusqu'à 5,3 pour une fréquence de 0.1Hz et une température de 350°C [22]. L'effet tunnel est présent pour les couches minces de silice d'une épaisseur inférieure à 5,0nm [23, 24]. Dans les couches minces de  $\text{SiO}_2$ , il est observé [24] que les pièges en volume pour les électrons sont majoritairement dus à la présence de parties hydrogénées sous forme de  $\text{H}^\circ$ , de radicaux  $\text{OH}^\cdot$  voire d' $\text{H}_2\text{O}$ . Une attention particulière lors de la formation de la silice permet de minimiser cette « eau » interne et donc ces pièges. Les pièges en volume peuvent aussi être introduits par irradiation ou implantation d'ions.

Le transport des électrons dans une couche de  $\text{SiO}_2$  est entièrement contrôlé par leur interaction avec le réseau et non par leur interaction avec les défauts ou les pièges dans la bande interdite [25] comme c'est le cas pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les électrons injectés dans le  $\text{SiO}_2$  peuvent gagner une quantité importante d'énergie d'un champ électrique  $> 1.5\text{MV/cm}$ . La stabilisation de la distribution des électrons thermiques est alors assurée par leur interaction avec les phonons du réseau.

### ***1.2.3. Couches minces de silice $\text{SiO}_2$ élaborées par procédés plasmas***

L'élaboration de couches mince par procédés plasma n'est qu'une branche dans la large variété des applications des procédés plasmas. Suite à leur versatilité les procédés plasmas sont grandement utilisés dans l'industrie. Par exemple on trouve les plasmas dans le cas de décharges corona pour le traitement de surface, pour synthétiser de l'ozone à échelle industrielle [6] (utilisée pour le traitement de l'eau ou pour son fort pouvoir oxydant) ou encore pour briser les chaînes moléculaires en surface de polymères pour en améliorer l'adhésion pour une peinture, un revêtement, etc. Une décharge électrique permet également de réaliser différentes méthodes de diagnostic [2] : (i) de gaz, appelée chromatographie plasma, en détectant et mesurant les gaz contaminants via la mobilité des ions, (ii) de matériaux, par GD-OES (pour Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) qui est une spectrométrie d'émission multi-élémentaire permettant la caractérisation des surfaces et interfaces des matériaux solides conducteurs et non-conducteurs [26] ou (iii) la spectrométrie par plasma à couplage inductif (ICP-MS) qui est une méthode physique d'analyse chimique permettant de sonder la quasi-totalité des éléments.

De manière générale l'amorçage d'une décharge électrique dans un gaz à basse pression entre deux plaques conductrices requiert un champ électrique supérieur à la rigidité électrique du milieu. Pour cela, on applique une tension supérieure à la tension d'amorçage  $V_b$  dépendant de la pression  $p$  et de la nature des gaz ainsi que de la distance inter-électrodes  $d$ . Cette tension d'amorçage est définie selon la loi de Paschen ( $V_b = f(p \times d)$ ). Lorsque le champ appliqué est suffisamment élevé, les électrons acquièrent une énergie permettant d'ioniser les molécules et les atomes du gaz. Au cours de leur déplacement, les électrons créés génèrent de nouveaux électrons qui seront susceptibles d'ioniser à leur tour le gaz. Ce phénomène de multiplication des charges permet l'auto-entretien de la décharge [2]. Le milieu plasma est ainsi constitué d'espèces chargées (électrons et ions) et neutres (atomes, molécules). Les électrons sont les espèces les plus légères et par conséquent, les plus mobiles. Leur énergie moyenne (ou température) est très supérieure à celle des ions ( $T_e \gg T_i$ ) et d'autres espèces lourdes (atomes, molécules, radicaux). Pour une décharge RF capacitive entretenue à basse pression du gaz (quelque Pa), la température électronique est typiquement d'environ 2 – 3 eV, lorsque la température des espèces lourdes reste celle de la température ambiante ou légèrement supérieure. Étant à l'origine du transfert d'énergie aux espèces lourdes, les électrons permettent l'excitation, la dissociation et l'ionisation du milieu gazeux.

Maintenir une décharge électrique dans un gaz permet la dissociation des molécules, et ainsi de former des produits plus ou moins réactifs. La réaction des produits formés avec d'autres molécules ou produits forment les précurseurs du dépôt, genèse des couches minces par dépôt de matière. Dans les plasmas de dépôt, les réactions chimiques entre les espèces radicalaires produites par impact électronique et les gaz réactifs contrôlent l'arrivée des précurseurs du dépôt sur les surfaces. Pour les procédés plasmas, il existe les dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma (PECVD) qui utilisent des précurseurs gazeux et les dépôts physiques en phase vapeur (PVD), correspondant à une évaporation ou une pulvérisation de la matière. Sans rentrer dans les détails, deux méthodes sont globalement utilisées pour un dépôt silicié. La première se base sur un gaz précurseur dans une décharge accompagné d'un gaz vecteur, ou sur un mélange gazeux portant les éléments souhaités [27, 28]. La seconde est une pulvérisation réactive sur une cible, par exemple en silicium. Ceci mêlé à un gaz de dioxygène permet un dépôt de  $\text{SiO}_2$  [29–31]. Les couches réalisées par PECVD ont en général de meilleures propriétés mécaniques que leurs équivalents réalisés par PVD [32].

De plus, les dépôts PECVD permettent un dopage simultané au dépôt pour contrôler les propriétés optiques ainsi que la conductivité électrique [32]. Un dépôt d'une couche mince

allant du nm à quelques  $\mu\text{m}$  [33] peut ainsi croître sur une surface placée à proximité ou dans la source plasma. Comme mentionné ci-dessus un avantage de l'utilisation des plasmas est une température plus basse lors du dépôt ( $<450^\circ\text{C}$ ). D'autres avantages notables sont la précision dans la vitesse de croissance des dépôts, permettant de viser une épaisseur au nm près, ainsi que le panel de précurseurs utilisables et les substrats utilisés. Pour l'élaboration de couches minces de  $\text{SiO}_2$  au moyen de cette technique, on peut identifier différentes méthodes selon la nature du mélange gazeux employé. Les couches minces de  $\text{SiO}_2$  de haute qualité sont élaborées par des procédés plasma à partir des précurseurs du silicium (Si) comme le silane ( $\text{SiH}_4$ ), le tétraéthoxysilane (TEOS) ou l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO,  $\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{18}$ ) qui sont les plus utilisés. Dans ce procédé, on utilise également un gaz noble (hélium ou argon) qui est mélangé à des molécules d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) ou de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Le TEOS et l'HMDSO sont tous les deux non toxiques, non explosifs et beaucoup plus sûrs que le silane. Le fait que l'HMDSO possède une pression de vapeur plus élevée à la température ambiante, comparé au TEOS, facilite son utilisation [34]. L'HMDSO est aussi peu coûteux, chimiquement stable et permet d'atteindre des vitesses de dépôt plus élevées qu'avec d'autres précurseurs de silice [35]. De plus, avec l'ajout d'oxygène, il est possible d'augmenter la dureté et le caractère hydrophile des dépôts siliciés, qui présentent alors une composition similaire à celle du verre (« silica like ») [36–38]. Selon les conditions expérimentales (puissance injectée dans le plasma, pressions partielles de précurseurs et du gaz vecteur, température du substrat, *etc.*), il est possible d'élaborer des couches minces de silice dont la composition est très proche de la de celle de la silice thermique -  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$  [23].

#### ***1.2.4. Elaboration des couches minces nanocomposites de $\text{SiO}_2$ contenant des inclusions métalliques par procédés plasmas***

Différentes méthodes d'élaboration [39] sont utilisées dans le but d'obtenir des nanoparticules (NPs), chacune avec ses avantages et inconvénients. On peut classer celles-ci en deux groupes : d'un côté le groupe top-down, qui grave un matériau pour en obtenir des poussières et nanoparticules, c'est le cas des méthodes de micro explosions, ultrasonication (fragmentation par des ultrasons de haute énergie, méthode très énergivore), radiolyse, mécanosynthèse, *etc.* De l'autre côté le groupe bottom-up, où les NPs croissent atome par atome, ceci regroupe les méthodes d'évaporation condensation, par synthèse chimique en phase vapeur, liquide (lorsque le potentiel standard de réduction est positif), mixte (sol-gel), faisceau d'ions, pyrolyse laser, production par des molécules organiques, ou encore par plasma. Une méthode appelée dry dipping consiste à plonger le matériau que l'on souhaite recouvrir de NPs

dans une solution les contenant. Le matériau en question est généralement traité en surface via des plasmas pour contrôler l'adhésion des NPs [40]. Cependant les procédés plasma ont bien plus d'utilités que le traitement de surface. Les différentes méthodes listées ci-dessus nécessitent en général plusieurs étapes voire équipements, des solvants qui sont ensuite jetés, *etc.* Les procédés plasmas sont très efficaces à la réalisation de nanoparticules, et permettent un contrôle de leurs dimensions. En réalisant à la fois la matrice et les nanoparticules au sein d'un même réacteur, les manipulations intermédiaires sont minimisées afin de limiter l'exposition à l'air entre chaque étape.

Parmi les méthodes d'élaboration de couches minces nanocomposites par procédés plasmas au sein d'un unique réacteur, notons la combinaison PECVD avec une chambre d'agrégation des gaz pour la formation d'AgNPs [28, 41, 42]. Cette chambre nécessite d'être refroidie, et comporte sa propre alimentation, elle est par conséquent séparée de la chambre principale de dépôt. Il faut selon la géométrie du réacteur parfois déplacer le substrat entre les étapes qui ne peuvent être simultanées. Cette méthode est majoritairement utilisée pour les dépôts de nanoparticules métalliques sur une matrice de type polymère. Cette technique permet de répartir les NPs de façon homogène sur l'échantillon, mais permet difficilement un contrôle sur la distribution granulométrique [43].

La méthode alliant pulvérisation cathodique au sein du plasma développée au LAPLACE [34] concilie homogénéité de dépôt et homogénéité de la distribution de la taille des nanoparticules. Un inconvénient de cette méthode pourrait advenir avec un métal très réactif tel le Fe ou le Co, qui pourrait éventuellement réagir chimiquement dans le plasma et donc modifier la chimie ou la structure du dépôt. Pour ces métaux, l'agrégation des nanoparticules dans une chambre séparée paraît plus appropriée [43].

#### ***1.2.5. Propriétés optiques et électriques des nanoparticules métalliques enterrées dans des matrices diélectriques***

La présence de nanoparticules métalliques dans une matrice diélectrique confère plusieurs avantages à la couche résultante, autant par la modification des propriétés électriques, mécaniques (superplasticité) que optiques, notamment via l'effet de résonance des plasmons de surface (SPR pour Surface Plasmon Resonance).

Selon la théorie de Mie, qui représente une solution aux équations de Maxwell pour la diffusion du rayonnement électromagnétique à partir de l'électrodynamique classique, à chaque volume de nanoparticule correspond une énergie stockée. Les nanoparticules métalliques permettent de moduler la conductivité électrique et thermique d'un matériau isolant, d'augmenter localement le champ électrique [23, 44], de diminuer la réflectivité d'un matériau irradié [45], de doper des supercondensateurs [46], de comprendre la genèse des poussières cosmiques [47, 48], *etc.* Un des enjeux extrêmement prometteur est la capacité bactéricide des AgNPs [28, 40, 49, 50].

Notons que notre étude des couches minces nanocomposites a également pour but d'augmenter le temps de vie de matériaux irradiés en limitant les décharges électrostatiques. Cette structure alliant SiO<sub>2</sub> et AgNPs est aussi extrêmement prometteuse pour augmenter les performances des panneaux solaires, en augmentant le facteur de conversion photovoltaïque via les SPR [51–53], en réduisant les pertes associées à la non absorption des photons en dessous de la bande interdite et à la thermalisation des photons au-dessus de la bande interdite en bord de bande [54], pour refroidir les panneaux par radiation dans l'infrarouge [55], pour passiver efficacement la surface [56], ou plus simplement pour réduire les coûts de fabrication de panneaux photovoltaïques en utilisant le procédé PECVD [57].

Une nanoparticule de diamètre 1 à 10nm comporte quelques  $10^2$  à  $10^5$  atomes. Les modes de vibration définis dans les cristaux massifs sont donc encore valables, mais on ne peut plus définir ici de vecteur d'onde et le terme de phonon n'est plus adapté [58]. La taille de la NP va influencer sur la partie imaginaire de la constante diélectrique et par conséquent sur ses propriétés optiques. La théorie de Mie, l'approximation des dipôles discrets (DDA) et le modèle de Drude peuvent expliquer en partie la théorie des SPR pour les NP métalliques, mais il s'agit d'un domaine comprenant encore de nombreux verrous. La géométrie a été identifiée comme un des facteurs principaux à l'apparition de SPR (Figure 1-3) [59].

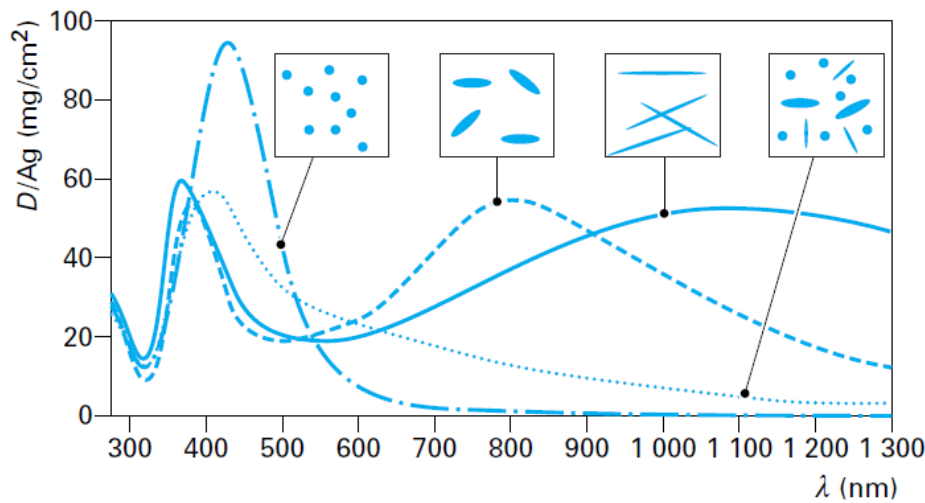


Figure 1-3. Spectre d'absorption d'une distribution de particules d'argent dans la gélatine pour différentes formes. Le taux d'argent est le même pour tous les échantillons (issu de [60], adapté des travaux de [61]).

Ajouter des nanoparticules métalliques à un matériau diélectrique devrait d'un point de vue théorique en augmenter sa conductivité, pourtant, la réalité montre des résultats différents. Leur présence dans la matrice diélectrique définit une conduction limitée par la charge d'espace (SCLC) et une distribution exponentielle des pièges en fonction de l'énergie [62, 63]. Dans le cas des travaux de Wei *et al.* [64], les auteurs montrent que l'ajout de AuNPs proche de la surface d'une couche de MgO augmente le rendement d'émission électronique jusqu'à 30%, alors que l'Au massif possède un TEEY inférieur au MgO. Le MgO possède un TEEY élevé, mais sous irradiation continue ce rendement diminue suite à l'accumulation de charges. L'ajout d'AuNPs diminue de manière effective cette contrainte et permet donc d'augmenter le TEEY ainsi que de limiter la baisse de TEEY lors d'irradiations prolongées.

Maintenant que nous avons vu les différentes méthodes d'élaboration de couches minces nanocomposites ainsi que différentes perspectives de tels matériaux, penchons-nous sur le réacteur assemblé au laboratoire LAPLACE, avec un aperçu de ce que celui-ci a permis. Une brève visite des travaux antérieurs nous donnera un aperçu de l'optimisation des différents paramètres liés à notre réacteur, permettant la réalisation de couches minces nanocomposites répondant à notre problématique.



### 1.2.6. Elaboration de couches minces nanocomposites contenant des AgNPs par une décharge asymétrique RF à couplage capacitif : travaux antérieurs réalisés au LAPLACE

La pulvérisation cathodique ou PVD mentionnée dans la section précédente, est largement utilisée pour le dépôt des nanoparticules en éjectant des atomes d'une cible métallique via un transfert de moment issu d'un ion incident du plasma. Les systèmes de pulvérisation sont habituellement des pulvérisations cathodiques de type magnétron. Il existe une variante qui prend sa source dans une pulvérisation cathodique dans une décharge de type Radiofréquence (RF) à couplage capacitif, tel le procédé plasma utilisé dans ce travail. L'efficacité de ce processus dépend entre autre de la configuration géométrique du réacteur [34, 65]. Une forte asymétrie entre les deux électrodes favorise la pulvérisation de la petite électrode (qui est souvent l'électrode connectée au signal RF).

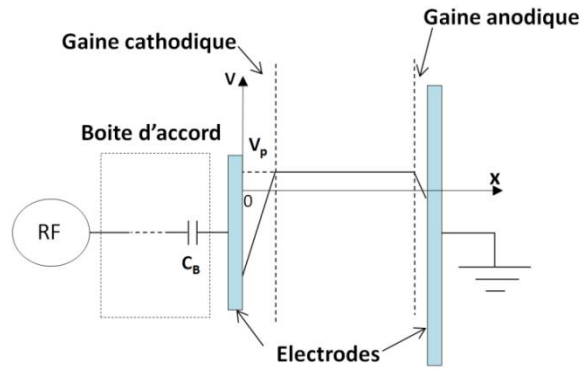


Figure 1-4. Evolution spatiale du potentiel du plasma dans l'espace inter-électrode.

Dans une décharge RF capacitive avec une asymétrie entre les deux électrodes, telle que celle utilisée dans ce travail (Figure 1-4), le rapport entre les potentiels, l'un situé au niveau de la gaine de la petite électrode  $V_{g1}$  et celui de la gaine de la grande électrode  $V_{g2}$ , varie selon le rapport inverse des aires des électrodes ( $A_1$  et  $A_2$ ) à la puissance  $m$  :

$$\frac{V_{g1}}{V_{g2}} = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^m \quad \text{Équation 1-1}$$

Expérimentalement pour des décharges entretenues à de basses pressions du gaz,  $m$  est mesuré entre 1.5 et 2 [66]. Cette relation entre les aires des électrodes est à l'origine d'une *autopolarisation continue de l'électrode* sur laquelle on applique le champ radiofréquence par rapport à la masse (petite électrode). L'asymétrie entre les deux électrodes conduit à  $V_{g1} \neq V_{g2}$ . Si  $A_1 < A_2$  (à l'aire de l'électrode à la masse se rajoute l'aire des parois du réacteur qui d'habitude sont faites d'inox et également reliées à la masse), le potentiel d'autopolarisation

( $V_{dc}$ ) au niveau de la petite électrode est donc globalement négatif. De plus, la présence d'une capacité de blocage dans la boîte d'accord favorise cette polarisation spontanée. Pour une géométrie de réacteur donnée, le potentiel d'autopolarisation peut atteindre des niveaux très élevés (centaines de volts, voire kilovolts) en fonction de la puissance injectée dans le plasma. Il est à l'origine de l'accélération des ions positifs du plasma vers la petite électrode et permet la pulvérisation de cette dernière.

La pulvérisation consiste à éjecter des atomes de la surface d'un matériau solide (la cible) par le bombardement d'ions provenant du plasma. Dans le cas d'une décharge RF entretenue dans l'argon à basse pression et d'une cible d'argent (Ag), des atomes Ag sont éjectés à la suite du bombardement de la cible par des ions incidents d' $Ar^+$ .

Cependant pour que le mécanisme de pulvérisation soit efficace, l'ion incident doit acquérir une énergie minimale  $E_s$  répondant à l'expression suivante :

$$E_s = \frac{2U_0}{\gamma(1-\gamma)} \quad \text{Équation 1-2}$$

où  $U_0$  est l'énergie de sublimation de l'élément (entre 1 et 10 eV/atome) et  $\gamma$  est le rapport des masses des deux espèces (l'ion  $Ar^+$  et l'atome d'Ag). A basse pression, les gaines électrostatiques sont non collisionnelles. Les ions acquièrent donc une énergie  $E$  fixée par la valeur du potentiel d'autopolarisation. L'efficacité de la pulvérisation est fonction du  $V_{dc}$ .

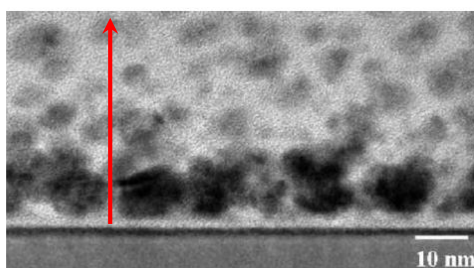
Un point important à ne pas négliger lors d'utilisation des procédés plasmas pour le dépôt en couches minces est la formation de poussières suite à l'utilisation des gaz réactifs, qui peuvent alors altérer la composition et donc les propriétés de la couche déposée. Pour ce réacteur et dans nos conditions d'utilisation (précurseur, gaz vecteur ...), la formation de poussière a lieu pour des injections pulsée de précurseur supérieures à 2s par pulse et une puissance inférieure à 60W [67, 68].

La réalisation de couches minces nanocomposites par plasma asymétrique à couplage capacitif au sein d'un unique réacteur a été initié par les travaux de Kay et Hecq à la fin des années 70 [69–71] suite au regain d'intérêt pour les couches minces qu'a suscité l'ouvrage sur les applications des plasmas de Hollahan et Bell [72]. Les travaux de Perrin, Despax et Kay [73] sont également à l'origine de l'installation au LAPLACE [34], décrite au chapitre suivant.

Cette méthode, utilisée également par d'autres groupes [23, 27, 34, 45, 65, 73–80] de recherche offre différents avantages : (i) un contrôle fin du contenu métallique dans la couche par le contrôle des pressions partielles des précurseurs injectés dans le plasma ce qui permet

d'obtenir des concentrations des nanoparticules métalliques allant de quelques pourcents jusqu'à 100 %, (ii) une dispersion homogène des nanoparticules dans la matrice et (iii) un contrôle fin de la taille des nanoparticules. Plusieurs types de couches nanocomposites ont été élaborés en fonction du précurseur et de la cible métallique utilisés, par exemple des nanoparticules d'or dans des matrices fluorocarbonées ou carbonées [67, 68, 72], des nanoparticules de platine dans des matrices carbonées ou encore des AgNPs dans des matrices organosiliciées ou de type hydrocarbure oxygéné [34, 73–76].

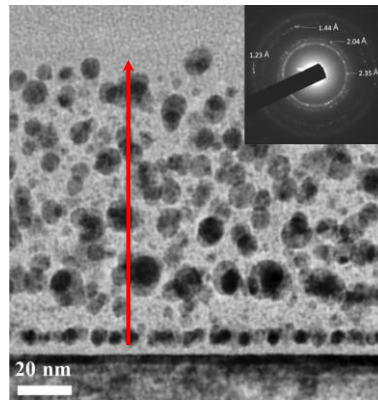
Différentes architectures de couches nanocomposites peuvent être envisagées en fonction de l'application des deux modes de fonctionnement de ce type de procédé plasma : PVD et PECVD. L'utilisation simultanée de deux modes conduit au dépôt de couches nanocomposites avec des nanoparticules métalliques dispersées dans la matrice et l'alternance de ces deux modes offre la possibilité d'obtenir des couches stratifiées. Cependant, le dépôt simultané des nanoparticules métalliques et des matrices diélectriques par ce procédé plasma est un processus délicat demandant une maîtrise des paramètres du plasma tout au long du temps de dépôt. À cause de la déposition de radicaux issus du précurseur sur toutes les parois du réacteur plasma, formant ainsi une matrice également sur la cible métallique, ce procédé plasma est accompagné par le phénomène d'empoisonnement de la cible. L'empoisonnement progressif de la cible fait diminuer le taux de pulvérisation des atomes métalliques, ce qui conduit à une diminution progressive de la taille et de la densité des nanoparticules en fonction de l'épaisseur de la couche (Figure 1-5). L'homogénéité de dispersion de nanoparticules dans la matrice est donc interrompue.



*Figure 1-5. Images MET en vue transversale des AgNPs enterrées dans une matrice amorphe d'hydrocarbure oxygénée [27]. La taille et la densité des AgNPs diminuent en fonction de l'épaisseur de la couche (voir la flèche rouge) à cause du phénomène d'empoisonnement de la cible métallique.*

Pour remédier à ce problème, Despax et Raynaud [34] ont proposé une injection pulsée du précurseur. Ce choix permet de contrôler le degré d'empoisonnement de la cible en le fixant

par le rapport cyclique du pulse de précurseur (le temps d'injection sur la période de pulse). L'image MET d'une couche mince organosiliciée contenant des AgNPs dispersées dans la matrice obtenue avec une injection pulsée d'HMDSO dans la décharge est montrée sur la Figure 1-6 [83]. On peut voir que suivant l'épaisseur de la couche composite (flèche rouge) la dispersion des AgNPs est homogène. La taille et la densité des AgNPs sont préservées du début à la fin du dépôt. Les AgNPs élaborées lors de cette étude possèdent une taille moyenne de 7 nm.



*Figure 1-6. Images MET en coupe transversale d'une couche mince organosiliciée contenant des AgNPs déposée sur du silicium, insert : image associée de microdiffraction électronique [83].*

D'autres modifications de la couche composite peuvent également être introduites par le contrôle des propriétés plasma. La composition chimique de la matrice peut être influencée par la puissance RF appliquée dans le plasma. En effet, en augmentant la puissance RF, les groupements méthyls sont de plus en plus éliminés de la couche organosiliciée et une densification de la matrice due aux groupements aliphatiques C=C est observée [34]. De même, l'augmentation de la densité (nombre) des AgNPs dans la couche (fraction volumique  $f_{Ag} > 0,3$ ) conduit à une augmentation de groupements Si-O-Si dans la matrice.

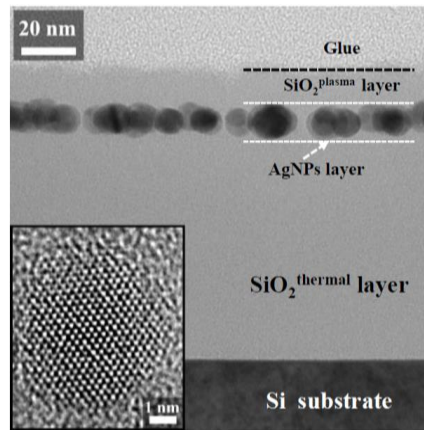


Figure 1-7. Image MET en champ clair en section transverse d'un échantillon élaboré par pulvérisation d'argent suivie par PECVD. Conditions :  $t_s = 5$  s,  $P = 40$  W ( $V_{dc} = -750$  V). Le temps de dépôt du  $\text{SiO}_2$  plasma est  $t_d = 60$  s. En insert, image MEHR d'une AgNP (Taille des AgNPs =  $11.1 \pm 2.4$  nm) [45].

L'alternance de ces deux modes de dépôt : PVD suivie d'une PECVD offre la possibilité d'obtenir des couches stratifiées. Le dépôt successif a été utilisé par Pugliara *et al.* pour élaborer des couches minces nanocomposites composées d'un plan d'AgNPs déposé sur une couche de  $\text{SiO}_2$  et recouvert par une couche mince de  $\text{SiO}_2$  [45]. Cette architecture a été adaptée pour optimiser les propriétés optiques des substrats plasmoniques. De nouveau, la variation des propriétés plasma permet de faire varier les paramètres des AgNPs (taille et densité). L'augmentation de la puissance injectée dans le plasma (de 40W à 80W) permet l'augmentation de la taille des AgNPs de  $11.1 \pm 2.4$  nm à  $19.6 \pm 7.8$  nm. La couche de silice plasma dans laquelle les AgNPs sont enterrées possède une composition proche à la silice thermique. La Figure 1-7 montre une image MET en champ clair en coupe transversale d'un échantillon élaboré par cette méthode. L'observation en MEHR (mode haute résolution) qui correspond à l'image en insert de la Figure 1-7 montre que les AgNPs sont cristallines et constituées d'argent pur.

La structure complète de la couche élaborée possède des propriétés anti-réflexives pour une épaisseur totale de 105 nm. En effet, cette méthode d'élaboration par voie plasma des couches nanocomposites contenant les AgNPs permet d'optimiser les différents paramètres afin d'obtenir des substrats plasmoniques efficaces, possédant une grande surface. Cette efficacité des substrats plasmoniques a été démontrée par réflectométrie. La sensibilité des substrats plasmoniques est telle qu'une modification de 25 % en moyenne de la réflectivité a été enregistrée autour de 500 nm [45, 50]. Leur efficacité a récemment été démontrée pour des

études de changements conformationnels de protéines déposées sur la surface par spectroscopie Raman exaltée de la surface [78].

Les différentes couches minces présentées précédemment montrent bien la diversité des structures nanocomposites que l'on peut obtenir en utilisant le procédé plasma. L'utilisation de la pulvérisation cathodique permet d'obtenir des nanocomposites composés d'un plan d'AgNPs sur une couche mince de silice thermique ( $\text{SiO}_2^{\text{th}}$ ). Ce plan d'AgNPs peut ensuite être recouvert d'une couche mince siliciée déposée par procédé plasma. En faisant varier certains paramètres du procédé plasma comme par exemple la puissance injectée, il est alors possible de contrôler la taille, la densité des AgNPs ainsi que l'épaisseur de la couche mince recouvrant les AgNPs. Cette flexibilité permet ainsi l'élaboration de différentes structurations de nanocomposites pour l'étude du transport de charge injectée, l'optimisation de substrats plasmoniques ou encore l'évaluation de la toxicité de ces substrats vis-à-vis des algues vertes. L'utilisation des AgNPs dans l'élaboration des nanocomposites permet ainsi de profiter de leurs multifonctionnalités, en conférant aux nanomatériaux différentes propriétés leur appartenant (optique, électrique ou activité antimicrobienne).

### **1.3. Phénomène d'émission électronique sous irradiation**

L'étude des propriétés d'émission électronique des matériaux est fondamentale pour anticiper les comportements des matériaux sous irradiations, et ainsi prévenir les décharges électrostatiques ou encore les effets multipactor [86–89].

#### ***1.3.1. Généralités sur l'émission électronique sous irradiation***

Lors d'une irradiation, la particule incidente va subir différentes interactions avant d'être piégée par le matériau cible, ou d'être réémise dans le vide. L'étude menée dans ce travail de thèse se concentre sur une irradiation par des électrons, notés électrons primaires (Figure 1-8). Les électrons primaires sont susceptibles d'effectuer des interactions élastiques, ils ne perdent pas d'énergie mais sont déviés de leur trajectoire initiale (diffusion). Il est aussi possible de transférer au matériau une part de leur énergie, ces interactions sont dites inélastiques. Les électrons primaires peuvent alors exciter les atomes du matériau de façon individuelle, collective (plasmons de surface ou de volume) ou encore transférer leur énergie au réseau du matériau (excitation de phonons). Une partie des électrons primaires pénètre dans le matériau et à travers une succession d'interactions élastiques et/ou inélastiques est réémise dans le vide : ce sont dans ce cas des électrons rétrodiffusés. Les électrons primaires de faibles énergies

( $E < 20\text{-}30\text{eV}$ ) subissent principalement des interactions élastiques tandis que les électrons d'énergie supérieure ( $E > 20\text{-}30\text{eV}$ ) subiront des interactions inélastiques et resteront localisés près de la surface [90].

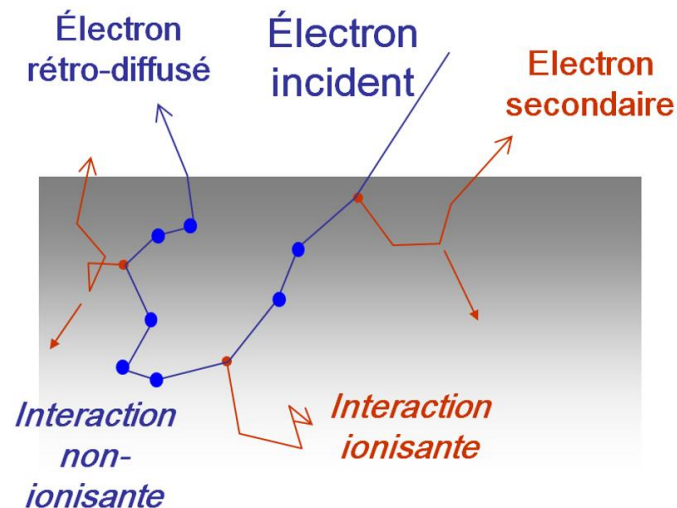


Figure 1-8. Schématisation de trajectoires d'électrons primaires et secondaires.

La génération des électrons secondaires se fait le long du parcours des électrons primaires (Figure 1-8). Dans le cas de matériaux désordonnés (diélectriques amorphes inorganiques ou polymères, ...), les électrons secondaires générés n'ont pas de direction d'émission favorisée, l'émission est isotrope. Seuls les électrons secondaires atteignant l'interface matériau/vide ont une probabilité d'être émis. Statistiquement seule la moitié des électrons est émise en direction de la surface. Plus un électron secondaire est généré proche de la surface du matériau, plus il a de chance d'être émis dans le vide. On définit généralement une profondeur d'échappement, notée  $d_s$ , qui délimite la profondeur à partir de laquelle un électron secondaire généré à une profondeur supérieure à  $d_s$  a statistiquement une très faible chance de s'échapper du matériau. En effet cet électron subira des interactions avec les autres électrons et trous, et perdra son énergie avant de franchir la barrière de potentiel matériau-vide. Pour les conducteurs, la profondeur d'échappement est de l'ordre de quelques nanomètres tandis que pour les isolants cette profondeur d'échappement atteint plus généralement la dizaine de nanomètres. La Figure 1-8 est une vision balistique du transport des électrons. De nombreux paramètres peuvent influencer le mouvement des électrons. Les principaux paramètres seront abordés dans la suite.

Le rendement d'émission électronique totale (TEEY) est défini comme le rapport entre le nombre d'électrons émis par le matériau et le nombre d'électrons incidents dits électrons

primaires. Le TEEY (noté  $\sigma$ ) est la somme du rendement d'émission d'électrons rétrodiffusés (Backscattered Electron Emission Yield = BEEY =  $\eta$ ) et du rendement d'émission d'électrons secondaires (Secondary Electron Emission Yield = SEEY =  $\delta$ ). Lorsque le TEEY est inférieur à 1, la cible reçoit plus d'électrons qu'elle n'en émet et se charge donc négativement. Inversement lorsque ce rendement est supérieur à 1, la cible émet davantage d'électrons qu'elle n'en reçoit, et se charge donc positivement.

### 1.3.2. Paramètres principaux influençant l'émission électronique secondaire

Le TEEY dépend de la nature du matériau et de son épaisseur, mais aussi fortement de son état de surface (topographie [91], contamination [92, 93], oxydation [94, 95]), des traitements de surface appliqués (étuvage [96], irradiation [97–99], érosion [91]) et dans certains cas de la température [13, 102]. Le TEEY dépend également de paramètres liés aux électrons primaires.

#### 1.3.2.1. Energie des électrons primaires et angle d'incidence

Le TEEY est généralement tracé en fonction de l'énergie des électrons primaires. La Figure 1-9 représente une courbe typique de rendement d'émission électronique totale sous irradiation. On y définit quelques paramètres caractéristiques tels que la première et la seconde énergie de crossover, respectivement  $E_{C1}$  et  $E_{C2}$ . Pour ces deux énergies, le rendement d'émission est égal à l'unité ( $TEEY = 1$ ). On définit aussi le maximum de la courbe  $TEEY_{max}$  et l'énergie pour laquelle il est atteint  $E_{max}$ .

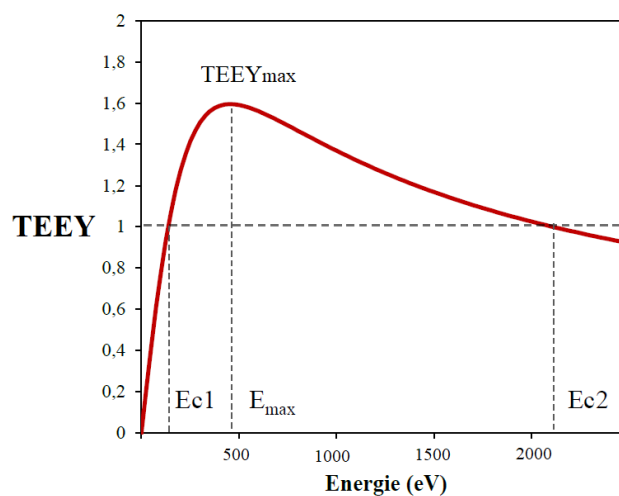


Figure 1-9. Courbe typique de rendement d'émission électronique total en fonction de l'énergie des électrons primaires en eV.



Les électrons primaires de faibles énergies, comprises entre 0 eV et  $E_{c1}$ , ne peuvent créer de paires électron-trou et sont piégés au sein du matériau. En augmentant l'énergie des électrons primaires, les créations de paires électron-trou permettent de générer des électrons secondaires. Pour les énergies des électrons primaires comprises entre  $E_{c1}$  et  $E_{c2}$  le nombre d'électrons secondaires émis est supérieur au nombre d'électrons primaires. Aux énergies supérieures à  $E_{c2}$ , la section efficace des électrons primaires diminuant avec leur vitesse, les interactions de ceux-ci avec le matériau se font majoritairement en profondeur, et ne permettent plus aux électrons secondaires d'atteindre la surface et d'être émis, le TEEY est alors inférieur à 1.

Des simulations de type Monte-Carlo, telles que celles réalisées via le code CASINO [104] et présentées en Figure 1-910, permettent d'observer les trajectoires théoriques d'un faisceau d'électrons au sein d'un matériau sous irradiation. On observe sur cette simulation les trajectoires en rouge des électrons primaires qui après une ou plusieurs interactions dans le matériau sont réémis hors du matériau (électrons rétrodiffusés). En bleu celles des électrons primaires terminant leur trajectoire au sein du matériau. Le code CASINO ne permet pas de tracer les trajectoires des électrons secondaires, mais permet cependant d'établir des statistiques sur les profondeurs maximales atteintes par les électrons primaires, les profondeurs maximales atteintes par les électrons rétrodiffusés, les différents angles auxquels sont réémis les rétrodiffusés, les distributions en énergies des électrons rétrodiffusés, etc...

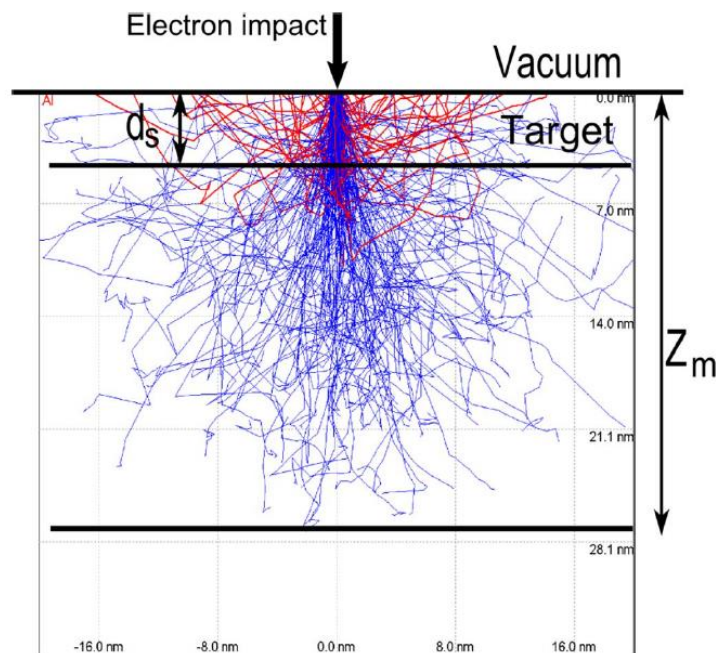


Figure 1-10. Trajectoires des électrons primaires lors d'une irradiation à 1keV en incidence normale d'une cible d'Aluminium simulées par CASINO [104]. Les trajectoires rouges correspondent aux électrons rétrodiffusés (issu de [7]).

Les électrons secondaires proviennent en grande majorité des premiers 20nm [105] et leur énergie maximale n'excèdent pas 50eV [106]. Lorsque l'énergie d'un électron secondaire est faible (inférieure à 50eV), les interactions sont majoritairement de type élastique, jusqu'à émission ou immobilisation (piégeage). Sur la Figure 1-101 sont représentées les distributions énergétiques des électrons secondaires émis en fonction de la profondeur à laquelle ils sont générés.

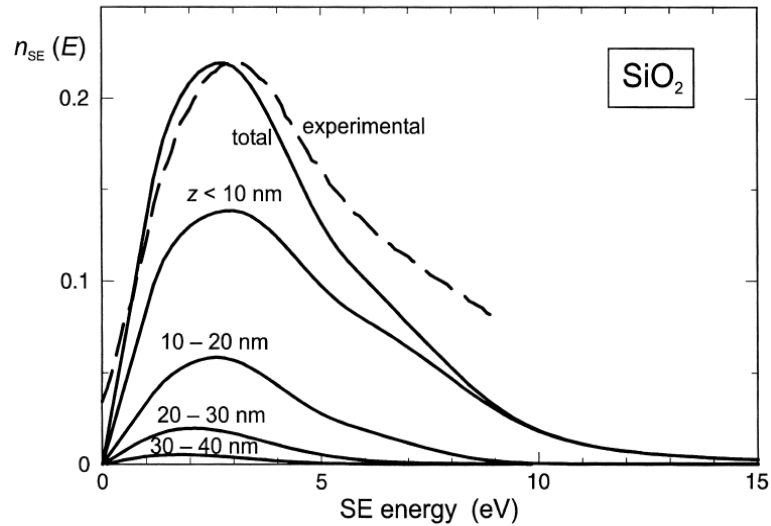


Figure 1-11. Distributions en énergie des électrons secondaires émis à partir de différentes profondeurs  $z$  pour la silice (d'après [107]).

Les électrons secondaires émis qui ont été générés à une profondeur comprise entre 30 et 40 nm sont minoritaires. Ils ont une énergie moyenne de 2 eV. Ceux issus des 10 premiers nanomètres participent majoritairement à l'émission secondaire et représentent plus de 60% du total des électrons secondaires émis. Les électrons secondaires émis qui ont été générés dans les 20 premiers nanomètres du matériau cible représentent 90% du total des électrons secondaires émis. On met ici en évidence que le TEEY d'un matériau sera déterminé par les premières dizaines de nanomètres, et ceci inclus une éventuelle couche de contamination.

Le TEEY varie également en fonction de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons primaires comme le montre la Figure 1-12. En effet, plus l'irradiation est rasante, plus la probabilité qu'un électron primaire génère un électron secondaire susceptible d'être émis hors du matériau est grande [108]. Il est également observé expérimentalement [108] que le rendement d'émission électronique rétrodiffusé augmente avec l'angle d'incidence par simple raison géométrique.

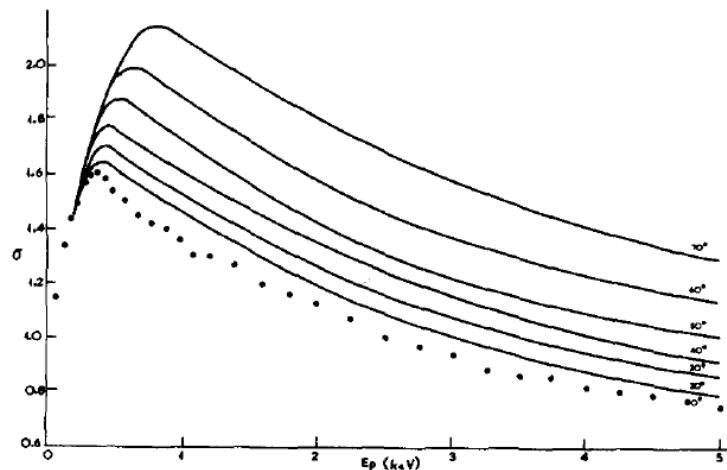


Figure 1-12. Courbes TEEY pour différents angles d'incidence d'un verre dopé de composition (en mole %) 50-20-30  $V_2O_5$ - $P_2O_5$ - $2C_8O$ , issu de [108].

En augmentant l'angle d'incidence, le TEEY augmente sur l'ensemble de la gamme d'énergie d'un facteur 1,7. Notons également que la position en énergie du  $TEEY_{max}$  et du point de crossover  $E_{C2}$  se décalent à plus haute énergie en diminuant l'angle d'incidence (en tendant vers une incidence rasante) [109]. Il est également montré que pour une énergie des électrons primaires inférieure à 200eV, l'angle d'incidence a peu d'influence sur le TEEY [108]. On peut en comprendre l'origine à l'aide du code CASINO, à ces faibles énergies la poire d'interaction forme une demi sphère [7], sa rotation en fonction de l'angle d'incidence est par conséquent sans influence sur l'émission secondaire.

#### 1.3.2.2. Nature du matériau sous irradiation

Les phénomènes de piégeage et de transport de charges qui ont lieux dans le matériau sous irradiation peuvent influencer l'émission électronique. Ces phénomènes sont dépendant de la nature du matériau.

En effet les propriétés de transport et de piégeage de charges sont grandement déterminées par la répartition énergétique des porteurs de charge (électrons et trous). Cette répartition est quantifiée, et la mécanique quantique nous permet d'établir les niveaux d'énergie autorisés et ceux interdits. Pour les métaux, il y a un continuum de niveaux autorisés, alors que pour les diélectriques, certains niveaux sont interdits. On appelle niveau de Fermi le dernier niveau énergétique occupé par les porteurs de charges (Figure 1-13). Sa valeur est fonction de la température et permet de connaître la statistique d'occupation des niveaux d'énergie.

Pour les isolants, une bande interdite sépare le dernier niveau occupé (haut de la bande de valence) du premier niveau inoccupé (bas de la bande de conduction), et la largeur de cette bande interdite est appelée énergie de gap  $E_{\text{gap}}$ . La bande de valence est remplie de porteurs électroniques, mais comme tous les électrons sont liés, les mouvements de charges sont difficiles. Dans la bande de conduction c'est le contraire : le nombre de porteurs électroniques y est très faible, car ceux-ci ont dû acquérir suffisamment d'énergie pour surmonter la bande interdite. Quelques niveaux, dits localisés, peuvent exister dans la bande interdite. Cela vient du fait qu'un isolant n'est pas un réseau cristallin parfait et infini, il peut contenir des défauts chimiques (éléments contaminants) ou physiques (lacune, défaut d'empilement, etc.). Pour qu'un électron soit émis dans le vide depuis un métal, il doit acquérir l'énergie  $\Phi$ , le travail de sortie. Dans un diélectrique, l'électron doit acquérir l'énergie de gap  $E_{\text{gap}}$  ajoutée à la susceptibilité diélectrique  $\chi$ .

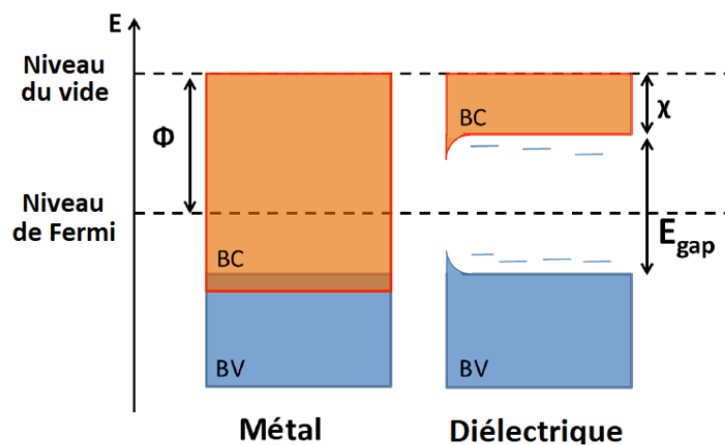


Figure 1-13. Schéma des niveaux d'énergie pour les métaux et les diélectriques.

Pour un semi-conducteur l'énergie de gap  $E_{\text{gap}}$  est inférieure à 3eV, et pour les isolants supérieure à 3eV. Malgré leur nom, les matériaux isolants conduisent tout de même le courant électrique, leur résistivité varie de quelques  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  à  $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ . Le parcours moyen d'un électron secondaire est plus important dans les matériaux isolants que dans les semi-conducteurs et conducteurs sous irradiation. Ceci est dû au fait que les électrons secondaires générés dans les matériaux semi-conducteurs ou dans les métaux ont une plus grande probabilité d'interagir avec les électrons de valence [110].

L'émission secondaire, et plus particulièrement les électrons rétrodiffusés, est sensible au numéro atomique du matériau cible, plus particulièrement dans la gamme des basses énergies des électrons primaires. Le rendement d'électrons rétrodiffusés BEEY est plus faible dans le

cas de l'argent ( $Z = 47$ ) mais plus élevé pour des éléments plus légers comme le carbone ( $Z = 6$ ), l'aluminium ( $Z = 13$ ) ou le silicium ( $Z = 14$ ). La différence de comportement entre les éléments légers (carbone, aluminium ici) et éléments lourds (cuivre ( $Z = 29$ ), argent ( $Z = 47$ ) et or ( $Z = 79$ ) ici) est observable dans les travaux de Assa'd & El Gomati [111] et Böngeler [112].

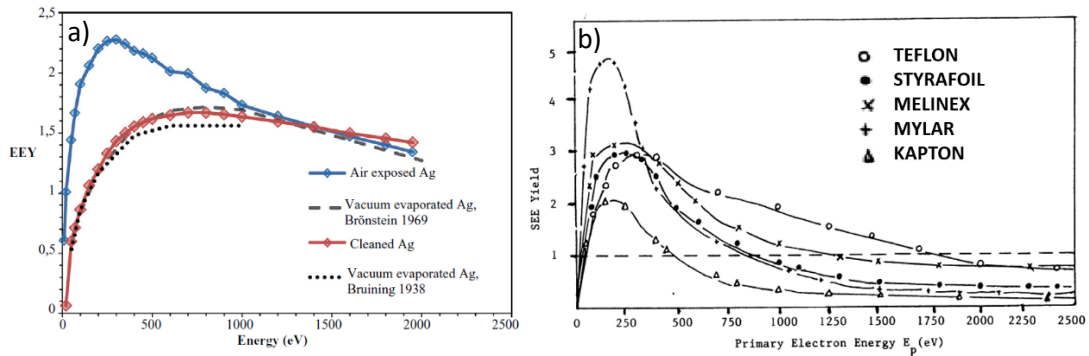


Figure 1-14. Mesures expérimentales de TEEY de l'Ag exposé à l'air et nettoyé (a) (issu de [113]), et TEEY de différents polymères (b) (issu de [114]).

Concernant les diélectriques, il est montré [115, 116] que les spectres en énergie des électrons émis ne sont pas différents de ceux des métaux (Figure 1-14). Cependant, l'amplitude du TEEY est plus importante dans le cas des diélectriques [110, 117]. Ceci s'explique par un plus faible nombre d'interaction électron-électron durant le transport des électrons secondaires combiné à la faible voire négative affinité électronique [118] des diélectriques qui facilite l'émission. Le TEEY d'un métal exposé à l'air ou présentant une couche de contamination en surface tend vers le TEEY d'un diélectrique (Figure 1-14).

Ainsi, la différence d'amplitude du TEEY pour les métaux et les diélectriques s'explique en grande partie par un libre parcours moyen des électrons émis plus grand dans le cas des diélectriques.

### 1.3.2.3. Epaisseur du matériau sous irradiation

L'émission électronique sous irradiation est un phénomène de surface, les mesures TEEY de matériaux massifs (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) sont donc indépendantes de leur épaisseur. Cependant pour les couches minces d'une épaisseur inférieure à environ 200nm, l'allure de la courbe du TEEY ne suit plus une forme classique, mais présente un minimum local [119–121], comme visible en Figure 1-15.

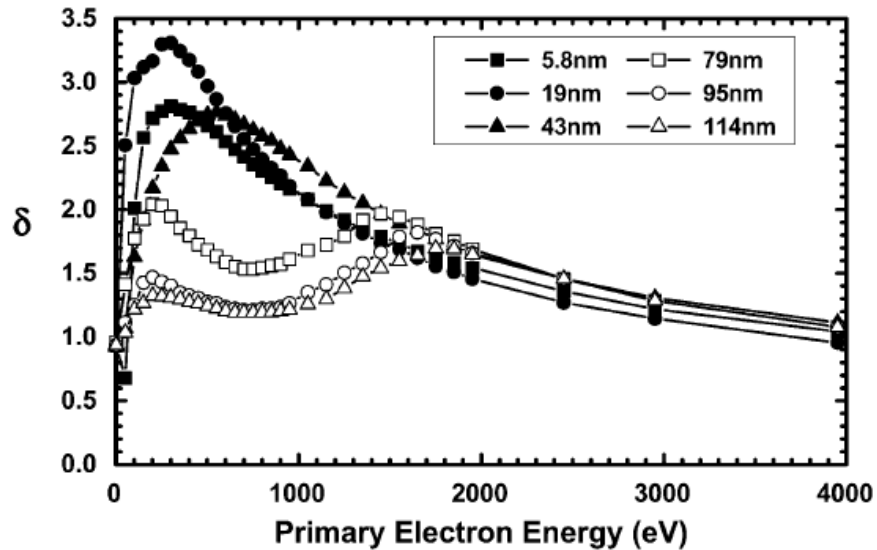


Figure 1-15. Rendement d'émission électronique secondaire de couches minces de  $\text{SiO}_2$  sur substrat Si sous un flux d'électrons d'intensité  $0.97 \mu\text{A}$  (issu de [120]).

Les auteurs supposent que dans le cas des couches les plus épaisses (40-50nm), le repeuplement des trous laissés par les électrons secondaires générés dans la couche de  $\text{SiO}_2$  est faiblement compensé par des électrons venant du substrat diminuant ainsi le SEEY. Pour les couches les plus minces (inférieure à 40 nm), le repeuplement des trous est plus rapide et la probabilité d'émission d'électrons au travers de la couche mince par effet tunnel est non négligeable, expliquant un fort SEEY.

Dans le cas de couches minces, les électrons primaires pouvant atteindre le substrat, des électrons secondaires peuvent être générés dans le substrat. Ces électrons secondaires peuvent s'accumuler à l'interface substrat – couche mince, recombiner avec les trous présents dans la couche mince diélectrique, ou être émis dans le vide dans le cas des couches très minces [120].

#### 1.3.2.4. Effet des charges électriques piégées

Des charges électriques sont générées dans le matériau sous irradiation suite à la création de paires électrons-trous, ou suite au piégeage d'électrons primaires et secondaires. Les recombinaisons électrons-trous [12], l'émission électronique ou le transport au sein du matériau sont les phénomènes réduisant cette accumulation de charges électriques. Les effets de chargement sont le résultat d'une compétition entre l'émission électronique secondaire qui tend à charger positivement l'échantillon, et le transport/piégeage des électrons incidents qui contribue à charger négativement l'échantillon [13]. Dans la gamme d'énergie des électrons primaires comprise entre  $E_{C1}$  et  $E_{C2}$ , l'accumulation de charges est de signe positif à proximité

immédiate de la surface, et négatif en profondeur, formant ainsi une distribution en couches [118, 122, 123].

Ce chargement du matériau a tout d'abord une influence directe sur l'énergie des électrons primaires. Ainsi entre  $TEEY = 0$  et le premier point de crossover  $E_{C1}$ , le  $TEEY$  est inférieur à 1, la charge accumulée est donc négative, et a tendance à ralentir les électrons primaires, diminuant ainsi leur énergie. Un même raisonnement peut être fait pour le cas des électrons primaires d'énergie supérieure à  $E_{C2}$ . A l'inverse, entre  $E_{C1}$  et  $E_{C2}$ , le  $TEEY$  est supérieur à 1, le matériau est chargé positivement, ce qui accélère les électrons primaires, augmentant leur énergie [97]. Cependant, cette modification de l'énergie des électrons primaires par la charge piégée dans le diélectrique reste faible.

Le chargement du matériau a également une influence directe sur l'émission secondaire. L'accumulation de charge génère un champ électrique interne qui tend à modifier le parcours moyen des électrons au sein du matériau [11]. De plus lorsqu'un électron secondaire atteint l'interface matériau-vide, il lui faut avoir une énergie supérieure à la barrière de potentiel pour être émis dans le vide [14]. Suivant le signe du champ interne cette barrière de potentiel peut être augmentée ou abaissée par un mécanisme de type Schottky.

Le champ électrique interne lié au chargement va pour finir influencer le transport des trous. Lors d'une émission électronique sous irradiation, les trous laissés par les électrons secondaires sont rapidement comblés dans le cas des métaux par la quantité importante d'électrons libres. Dans les diélectriques sous irradiation, les seuls électrons libres au sein du matériau sont les électrons secondaires, et ce depuis leur génération jusqu'à leur arrêt par piégeage ou leur émission hors du matériau. Chaque électron séparé de son atome d'origine laisse donc un trou de charge positive. Dans le cas de la silice, la mobilité des trous est plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle des électrons [124] il a été montré que le transport des trous est probablement réalisé par saut et effet tunnel d'un défaut au suivant [124].



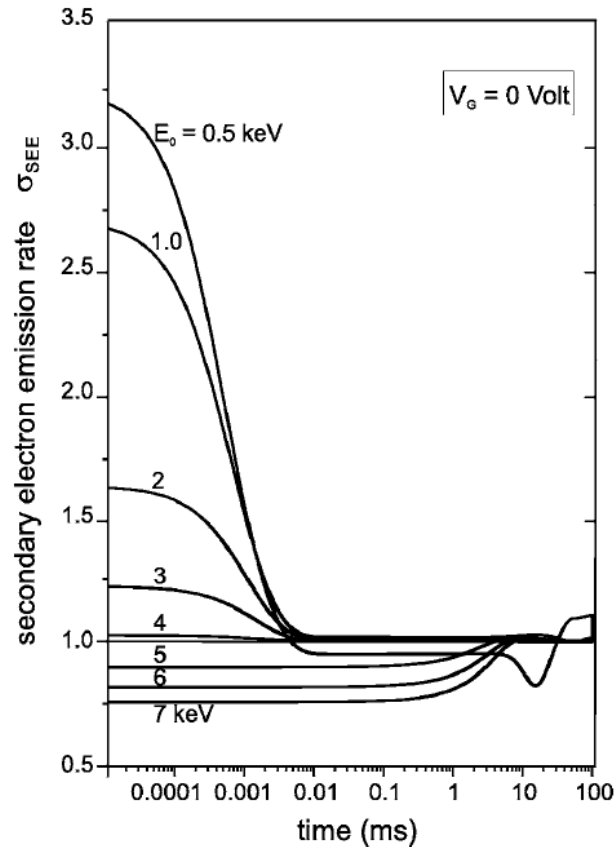


Figure 1-16. Modélisation de la variation du rendement total avec le temps d'irradiation (issu de [122]).

Pour illustrer l'effet du chargement sur l'émission secondaire, les travaux de Touzin *et al.* en Figure 1-16 comparent l'évolution temporelle du TEEY pour différentes énergies incidentes. Si cette énergie est inférieure à  $E_{C1}$ , le TEEY est inférieur à 1 et une charge négative se forme à la surface. Cette charge ralentit les électrons primaires et diminue encore plus le rendement. Si l'énergie des électrons primaires est supérieure à  $E_{C1}$ , une charge positive se forme en surface, le TEEY est supérieur à 1.

En lien avec le chargement des phénomènes dits de « compensations » ont lieu dans le matériau sous irradiation et conduisent à un état final caractérisé par un équilibre entre le nombre de charges entrantes et sortantes de l'échantillon. Si l'état initial de l'échantillon est caractérisé par  $TEEY > 1$ , les charges positives en excès conduisent à un potentiel de surface positif qui ré-attire les électrons secondaires les plus lents et prévient leur émission ( $V_s \sim 10V$ ). A l'inverse, si l'état initial est caractérisé par  $TEEY < 1$ , les charges négatives en excès conduisent à un potentiel de surface négatif qui ralentit les incidents à l'extérieur de l'échantillon, leur énergie effective au niveau de la surface est diminuée de  $qV_s$  et l'émission secondaire croît vers un état stationnaire où son rendement est unitaire [125].

#### 1.3.2.5. Etat de surface et rugosité

L'émission électronique est influencée par l'état de surface du matériau étudié. Lorsqu'un matériau est exposé à l'air, il est souvent recouvert d'une couche de contamination (composés hydrocarbonés ou hydroxyle par exemple). Dans ce cas un traitement de surface préalable à la mesure est alors nécessaire. Cela peut être effectué en nettoyant la surface (étuvage, érosion ionique, ...) dans l'enceinte de mesure de l'EE sous ultravide. Cette étape n'est pas nécessaire si le matériaux est synthétisé directement dans l'enceinte de mesure [126].

L'émission électronique est un phénomène de surface. Les électrons primaires atteignent au mieux des profondeurs de quelques dizaines de nanomètres pour des énergies des électrons primaires inférieures au keV et une incidence normale. Dans le cas où les électrons primaires impactent la surface avec un angle  $\theta$  par rapport à la normale, alors leur profondeur de pénétration est réduite approximativement d'un facteur  $\cos\theta$ . Cependant, dans le cas d'électrons primaires de basses énergies, inférieures à quelques centaines d'eV, des phénomènes de diffusion prédominent. Des études ont aussi été réalisées sur diverses traitements de surface dans le but d'augmenter ou diminuer le TEEY [101, 102].

L'impact de la composition de surface sur les propriétés d'émission électronique ainsi que l'influence d'une contamination de surface ont été étudié par Baglin *et al.* [100]. Dans ces travaux les auteurs ont mesuré le rendement d'émission électronique du cuivre pour différents traitements de surface (Figure 1-17). Le cuivre non traité est représenté en bleu. En rose, l'échantillon de cuivre a reçu un traitement thermique à 300°C sous vide pendant quelques heures. Enfin la courbe verte représente l'échantillon de cuivre traité par décharge électrique sous gaz d'argon ionisé (A.G.D pour « Argon Discharge Glow » en anglais), réalisant une érosion ionique de la surface.

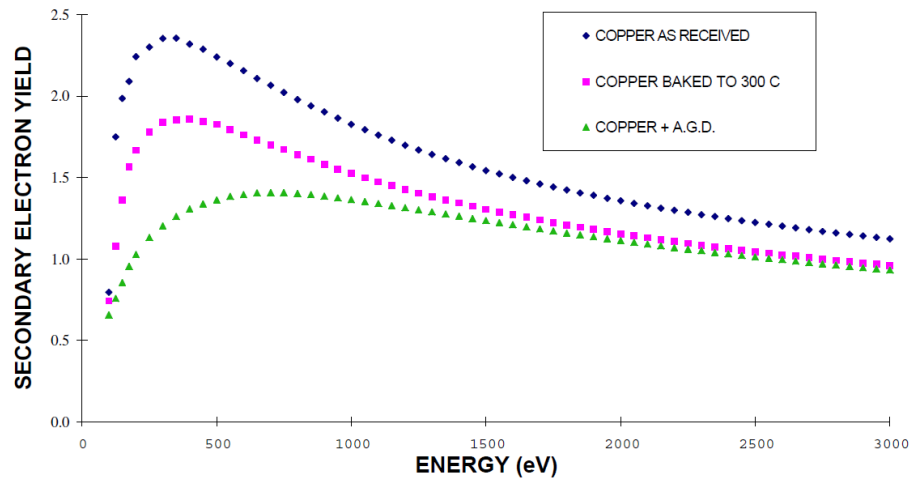


Figure 1-17. Courbes d'émission électronique d'un échantillon de cuivre pour trois états de surfaces (d'après[100]). En bleu, la surface est celle du matériau cuivre exposé à l'air et non traité. En rose, la surface correspond à un échantillon cuivre après traitement thermique à 300°C. En vert, la surface a reçu un traitement par une décharge électrique entretenue dans l'argon.

Effectuer un traitement thermique de l'échantillon suffit à réduire de plus de 20% le  $TEEY_{max}$ . Un traitement par AGD nettoie de façon encore plus efficace la surface, réduisant le  $TEEY_{max}$  de 40% par rapport au matériau non nettoyé. La présence d'une couche de contamination de quelques nanomètres suffit donc à élever de façon significative le rendement d'émission. Nettoyer un échantillon avant de mesurer son TEEY est alors indispensable pour avoir une mesure représentative d'un matériau décontaminé.

Il est important de noter que la quasi-totalité des matériaux utilisés industriellement sont exposés à l'air au cours de leur vie. Dans l'étude pour des applications spatiales, les matériaux seront soumis à des atmosphères spécifiques avant d'atteindre leurs orbites dans le vide de l'espace. Leurs propriétés d'émissions électroniques peuvent donc être différentes de selon la contamination des surfaces [113]. Les mesures d'émissions sous irradiation électronique doivent être au mieux réalisées dans des conditions de vide proche du vide spatial.

L'augmentation de la rugosité est à l'origine d'une diminution du TEEY [103]. La rugosité de surface induit des effets sur l'émission électronique des matériaux selon deux mécanismes en compétition :

- L'augmentation de l'angle d'incidence qui augmente le TEEY. En effet, la rugosité engendre une augmentation moyenne de l'angle d'incidence, donc du rendement d'émission électronique.

- La rugosité entraîne aussi un effet d'ombrage qui tend à diminuer le TEEY.

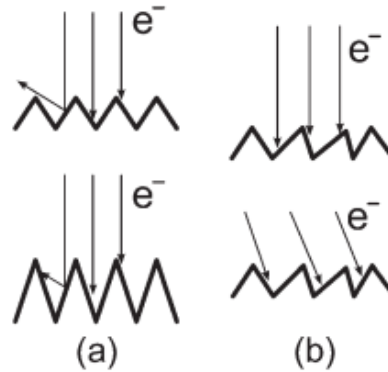


Figure 1-18. Illustration de l'effet de la rugosité sur le TEEY (d'après [127]).

Pour que l'effet de l'ombrage l'emporte sur l'effet de l'angle d'incidence la rugosité doit se caractériser par des dimensions caractéristiques verticales (perpendiculaires à la surface) plus grandes que les dimensions horizontales [90]. Le cas (a) sur la Figure 1-18 peut générer une diminution du rendement d'émission électronique alors que le cas (b) peut induire au contraire une augmentation du rendement d'émission électronique.

La Figure 1-18 montre que selon le relief en surface, des électrons réfléchis ainsi que des électrons émis peuvent être recollectés par le matériau, c'est un effet de pointe. Au plus les pointes sont hautes, au plus étroit est le cône d'échappement des électrons secondaires, ceux dont la trajectoire n'est pas incluse dans ce cône seront recapturés. Pour un même matériau, un relief plat va donc favoriser l'émission, tandis qu'un relief plus chaotique va, par recollection, diminuer le TEEY. Les travaux de Le Pimpec *et al.* [91] montrent une réduction efficace du TEEY de métaux (acier et cuivre) via une surface rainurée (rectangulaire ou triangulaire de l'ordre du mm à quelques 10 $\mu$ m). Il est montré dans le cas rectangulaire [128] que le paramètre impactant le TEEY est le rapport de la largeur des rainures sur leur profondeur.

### 1.3.3. Conductivité induite par irradiation (RIC)

L'irradiation de couches minces diélectriques engendre un phénomène de conduction induite par radiation appelé de RIC [129]. Les paires électron-trou, générés par l'irradiation, mènent à l'apparition de charges libres qui à leur tour, accélérées par le champs interne contribuent au transport et augmentent la conductivité du matériau diélectrique. La profondeur

maximale de pénétration des électrons primaires  $P_r$  augmente avec l'énergie incidente, la RIC devient alors progressivement le phénomène dominant la conductivité interne des charges (Figure 1-19). L'épaisseur allant de la surface à la profondeur maximale de pénétration  $P_r$  acquière une conductivité plus élevée jusqu'à permettre une décharge via le substrat lorsque  $P_r$  avoisine l'épaisseur de la couche mince. La résistivité du matériau diélectrique irradié est alors donnée par [130]:

$$\rho_{RIC} = \rho_{Dark} \left( \frac{dD}{dt} \right)^{-\Delta_p} \quad \text{Équation 1-3}$$

$\rho_{Dark}$  est la résistivité du matériau lorsque non irradié,  $D$  est la quantité d'électrons primaires par unité de volume, et  $\Delta_p$  est un facteur de puissance qui dépend de la nature du matériau diélectrique compris entre 0,5 et 1. Pour la silice, le facteur  $\Delta_p = 0,7$  [19].

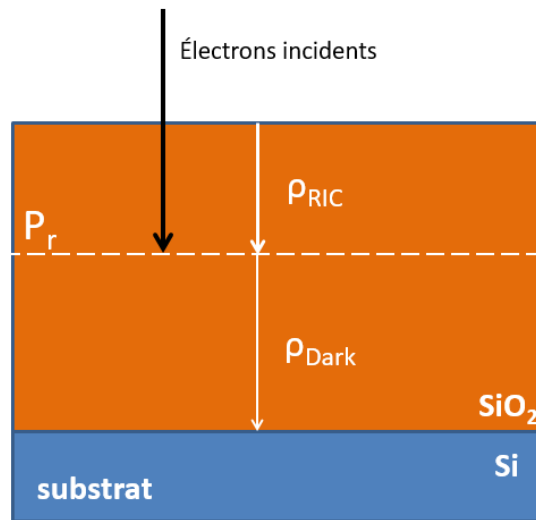


Figure 1-19. Schéma d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de  $\text{Si}$  durant une irradiation électronique.

L'impact de la RIC sur le transport des charges est grandement influencé par les propriétés électriques [131], cristallinité et structure interne du matériau irradié. Il est en effet montré [130] que pour un même matériau issu de fournisseurs différents, l'effet de la RIC présente des écarts importants d'un échantillon à l'autre. Les écarts les plus importants concernent les polymères, dont l'orientation des chaînes polymériques influence le transport des charges. Pour les matériaux inorganiques, il est observé que la conductivité apparente est contrôlée par des mécanismes complexes dont les transports par saut. La contribution de la RIC est parfois négligeable au transport des charges (par exemple dans les verres borosilicatés dopés) alors qu'il est significatif pour d'autres telle que l'alumine [131]. Travailler dans des

conditions d'irradiation représentatives est donc un facteur important pour prendre en compte tous les paramètres physiques impliqués dans le transport des charges et pour parvenir à une prévision réaliste de la charge.

#### 1.3.4. Modèles d'émission électronique

Différents modèles analytiques permettent de décrire le rendement d'émission électronique d'un matériau. Citons par exemple le modèle de Salehi et Flinn [47], modèle 2D sans diffusion qui considère que les électrons se déplacent au sein du matériau en ligne droite. Ceci est réaliste pour des électrons possédant une très grande énergie, supérieure à plusieurs keV. Un autre exemple, le modèle de Bouchard et Carette [48], modèle 2D avec diffusion cette fois ci, utilise une loi de type Snell-Descartes pour les électrons à la traversé de la surface. Ceux-ci continuent leur trajectoire de manière rectiligne jusqu'à perdre suffisamment d'énergie pour rester piégés dans le matériau. Dès lors, ils se déplacent perpendiculairement à la surface dans le matériau.

Notre étude portant sur les faibles énergies des électrons primaires, nous nous concentrons sur le modèle de Dionne [49] qui modélise le SEFY des métaux. Il a en effet été observé un bon accord entre le modèle de Dionne et les mesures expérimentales sur des couches minces de silice aux basses énergies [4]. Le modèle de Dionne est construit sur des bases physiques. Il est composé par la prise en compte de 3 processus indépendants et décrits par le produit de 3 probabilités :

- i) G : génération d'un électron secondaire
- ii) T : transport de l'électron secondaire jusqu'à l'interface matière-vide
- iii) B : franchissement de la barrière de potentiel vide-matière et émission dans le vide.

Le modèle de Dionne s'écrit comme suit :

$$\delta = \left[ \frac{1}{\xi} (A_a b \lambda_0)^{\frac{1}{b}} \left( \frac{P_r}{\lambda_0} \right)^{\frac{1}{b}-1} \right] \left[ 1 - e^{-\frac{P_r}{\lambda_0}} \right] \left[ 1 - \sqrt{\frac{\chi + E_g}{E_{SE}}} \right] = G.T.B \quad \text{Équation 1-4}$$

G est le paramètre de génération des électrons secondaires le long de la profondeur de pénétration  $P_r$ .

$$G = \frac{1}{\xi} (A_a b \lambda_0)^{\frac{1}{b}} \left( \frac{P_r}{\lambda_0} \right)^{\frac{1}{b}-1} \quad \text{Équation 1-5}$$

$A_a$  est un coefficient d'absorption des électrons primaires,  $\xi$  est l'énergie moyenne d'ionisation du matériau cible,  $b$  est un paramètre ajustable supérieur à 1,0, ici égal à 1,35 aux basses énergies suite aux mesures expérimentales effectuées en incidence normale sur l'alumine [49], et globalement utilisé depuis dans cette gamme d'énergie pour les diélectriques. Le deuxième terme dans l'expression de Dionne est :

$$T = 1 - e^{-\frac{P_r}{\lambda_0}} \quad \text{Équation 1-6}$$

T est la probabilité pour un électron secondaire généré entre la profondeur maximale de pénétration et la surface d'atteindre la surface.

$\lambda_0$  représente le parcours moyen des électrons secondaires.

Le dernier terme est :

$$B = 1 - \sqrt{\frac{\chi + E_g}{E_{SE}}} \quad \text{Équation 1-7}$$

B est la probabilité pour un électron secondaire ayant atteint la surface du matériau d'avoir suffisamment d'énergie pour franchir la barrière de potentiel surface/vide, *i.e* de sortir du matériau.  $\chi$  est l'affinité électronique,  $E_g$  est l'énergie du gap et  $E_{SE}$  l'énergie de l'électron

secondaire. L'autre proportion  $\sqrt{\frac{\chi + E_g}{E_{SE}}}$  est réfléchiée [50].

A partir du rendement d'émission électronique secondaire modélisé, on peut obtenir le rendement d'émission total en ajoutant le rendement des électrons rétrodiffusés, que nous considérerons constant sur notre gamme d'énergie comme décrit en §1.2.1. Le modèle de Dionne décrit bien le rendement d'émission électronique secondaire pour les matériaux conducteurs mais ne prend pas en compte l'effet du champ électrique sur le libre parcours moyen des électrons, et par conséquent sur le TEEY. Puisque notre matériau d'étude est un isolant, l'accumulation de charge implique l'apparition progressive d'un champ interne qu'il est nécessaire de prendre en compte, car celui-ci influence le libre parcours moyen des électrons en déplacement, et par conséquent le TEEY.

Dans ce chapitre nous avons abordé les conditions extrêmes auxquelles sont soumis les matériaux en environnement spatial et la difficulté que ces conditions entraînent à leur longévité. La capacité des matériaux diélectriques à stocker des charges engendre des décharges électrostatiques qui détériorent les équipements.

Les couches minces diélectriques de silice se sont avérées cruciales en micro-électronique, et leur champ d'exploitation n'a fait que s'agrandir depuis.

Les nanoparticules métalliques sont d'un intérêt croissant dans de nombreux domaines, et les phénomènes physiques et chimiques particuliers qu'elles génèrent sont à la source de nombreuses investigations et applications.

La combinaison d'une couche mince diélectrique de silice avec des inclusions de nanoparticules métalliques paraît à la vue de notre problématique une méthode prometteuse pour limiter les gradients de potentiel, à la fois par le piégeage des charges, par leur transport au sein du matériau, et par leur réémission dans le vide via les phénomènes d'émissions électroniques secondaires.

Ces couches minces nanocomposites sont réalisées via un procédé plasma. Au laboratoire LAPLACE nous pouvons réaliser des couches minces nanocomposite à base de nanoparticules d'argent enterrées dans une matrice de silice dans un seul réacteur, où l'épaisseur des couches de silice, ainsi que les dimensions des AgNPs sont parfaitement maîtrisées. L'ensemble des caractérisations structurales, optiques et électriques est disponible sur place ou très proche à l'ONERA, limitant ainsi l'exposition à l'air et aux impuretés des échantillons. En complément à cette exposition minimale, un stockage sous vide à une pression autour de  $1 \times 10^{-3}$  Pa nous assure une contamination limitée des échantillons entre deux caractérisations.

Le chapitre suivant est consacré aux différents moyens de caractérisation qui ont été utilisés au cours de ces travaux.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. L. Thiel and M. Toth, "Secondary electron contrast in low-vacuum/environmental scanning electron microscopy of dielectrics," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 5, p. 051101, Mar. 2005.
- [2] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley & Sons. 2005.
- [3] Yu. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Berlin: Springer. 1991.
- [4] A. Dunaevsky, Y. Raitses, and N. J. Fisch, "Secondary electron emission from dielectric materials of a Hall thruster with segmented electrodes," *Phys. Plasmas*, vol. 10, no. 6, pp. 2574–2577, Jun. 2003.
- [5] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, and N. Gherardi, "Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition," *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, no. 11–12, pp. 1041–1073, Dec. 2012.
- [6] M. Goldman, A. Goldman, and R. S. Sigmond, "The corona discharge, its properties and specific uses," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 9, pp. 1353–1362, Jan. 1985.
- [7] N. Balcon, D. Payan, M. Belhaj, T. Tondou, and V. Inguibert, "Secondary Electron Emission on Space Materials: Evaluation of the Total Secondary Electron Yield From Surface Potential Measurements," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 40, no. 2, pp. 282–290, Feb. 2012.
- [8] R. Leach, "Spacecraft system failures and anomalies attributed to the natural space environment," American Institute of Aeronautics and Astronautics, Huntsville, AL, U.S.A., NASA 1390, 1996.
- [9] J. L. Herr, "Spacecraft Environments Interactions: Protecting Against the Effects of Spacecraft Charging," NASA 1354, 1994.
- [10] R. N. DeWitt, D. Duston, and A. K. Hyder, *The Behavior of Systems in the Space Environment*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993.
- [11] X. Meyza, D. Goeuriot, C. Guerret-Piécourt, D. Tréheux, and H.-J. Fitting, "Secondary electron emission and self-consistent charge transport and storage in bulk insulators: Application to alumina," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 8, p. 5384, 2003.
- [12] M. Belhaj, T. Tondou, and V. Inguibert, "Experimental investigation of the effect of the internal space charge accumulation on the electron emission yield of insulators submitted to e-irradiation: application to polycrystalline MgO," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 14, p. 145306, Jul. 2009.
- [13] J. Cazaux, "Some considerations on the secondary electron emission,  $\delta$ , from  $e^{+}$  irradiated insulators," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 2, p. 1137, 1999.
- [14] J. Cazaux, "Scenario for time evolution of insulator charging under various focused electron irradiations," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 2, pp. 731–742, Jan. 2004.
- [15] M. Wautelet, "Les nanotechnologies, du fondamental aux applications," *Techniques de l'Ingénieur*, NM112 V1 p. 11, 2004.

- [16] J. L. Qi *et al.*, “Plasma treatment on SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites for their assisted brazing with Nb,” *Vacuum*, vol. 123, pp. 136–139, Jan. 2016.
- [17] E. Goldman, G. Chucheva, and Y. Gulyaev, “Features of the field damage of ultra-thin insulating layers of the silicon oxide,” in *International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2018*, Zvenigorod, Russian Federation, 2019, p. 43.
- [18] R. G. Andosca, W. J. Varhue, and E. Adams, “Silicon dioxide films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 3, pp. 1126–1132, Aug. 1992.
- [19] M. Belhaj and K. Makasheva, “Influence de la charge sur les propriétés d’émission électroniques secondaires,” R&T CNES RF 2/25730 DESP, Nov. 2016.
- [20] Virginia Semiconductor, “General Properties of Si, Ge, SiGe, SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,” 2012.
- [21] J. Robertson, “High dielectric constant oxides,” *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 3, pp. 265–291, Dec. 2004.
- [22] L. Wei, M-L. Locatelli, S. Diaham, C-D. Pham, G. Grosset, L. Dupuy “Propriétés diélectriques à haute température de couches de SiO<sub>2</sub> déposées par PECVD TEOS.” Symposium de Génie Electrique, Cachan, 2014.
- [23] 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 Trans. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 6, pp. 839–848, Nov. 2016.
- [24] C. R. Helms and B. E. Deal, *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface*. 1988.
- [25] M. V. Fischetti, D. J. DiMaria, S. D. Brorson, T. N. Theis, and J. R. Kirtley, “Theory of high-field electron transport in silicon dioxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 12, pp. 8124–8142, Jun. 1985.
- [26] O. Senofonte and S. Caroli, “Determination of gold in precious alloys by glow discharge atomic emission spectrometry,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 15, no. 7, pp. 869–872, 2000.
- [27] E. Körner, M. H. Aguirre, G. Fortunato, A. Ritter, J. Rühe, and D. Hegemann, “Formation and Distribution of Silver Nanoparticles in a Functional Plasma Polymer Matrix and Related Ag<sup>+</sup> Release Properties,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 7, no. 7, pp. 619–625, Jul. 2010.
- [28] A. Kuzminova, O. Kylián, J. Beranová, A. Shukurov, O. Polonskyi, and H. Biederman, “Antibacterial silver containing nanocomposites prepared by gas aggregation source of nanoparticles combined with PE-CVD,” presented at the Symposium on Plasma Chemistry, Antwerp, Belgium, 2015, p. 4.
- [29] Z. Zhao, J. Sun, G. Zhang, and L. Bai, “The study of microstructure, optical and photocatalytic properties of nanoparticles(NPs)-Cu/TiO<sub>2</sub> films deposited by magnetron sputtering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 652, pp. 307–312, Dec. 2015.
- [30] Z. Zhiming, X. Shaomin, S. Jian, Z. Guojun, and B. Lijing, “The study of structure and optical properties of Nanoparticles(NPs)-Cu/SiO<sub>2</sub> multilayer films deposited alternately by magnetron sputtering technique,” *J. Alloys Compd.*, vol. 634, pp. 281–287, Jun. 2015.

- [31] J. H. Hsieh, C. Li, Y. Y. Wu, and S. C. Jang, "Optical studies on sputter-deposited Ag-SiO<sub>2</sub> nanoparticle composites," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 20, pp. 7124–7128, Aug. 2011.
- [32] L. Martinu and D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 18, no. 6, pp. 2619–2645, Nov. 2000.
- [33] K. Lukaszewicz, *Review of Nanocomposite Thin Films and Coatings Deposited by PVD and CVD Technology*. INTECH, Cambridge: Woodhead [u.a.], 2002.
- [34] B. Despax and P. Raynaud, "Deposition of 'Polysiloxane' Thin Films Containing Silver Particles by an RF Asymmetrical Discharge," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. 2, pp. 127–134, Feb. 2007.
- [35] F. Benítez, E. Martínez, and J. Esteve, "Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification," *Thin Solid Films*, vol. 377–378, pp. 109–114, Dec. 2000.
- [36] D. Hegemann, U. Vohrer, C. Oehr, and R. Riedel, "Deposition of SiO<sub>x</sub> films from O<sub>2</sub>/HMDSO plasmas," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 116–119, pp. 1033–1036, Sep. 1999.
- [37] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goulet, F. Gaboriau, and G. Turban, "A comparative study of oxygen/organosilicon plasmas and thin SiO<sub>x</sub>CyHz films deposited in a helicon reactor," *Thin Solid Films*, p. 9, 2000.
- [38] M. Goujon, T. Belmonte, and G. Henrion, "OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O<sub>2</sub> gas mixtures for SiO<sub>x</sub> deposition assisted by RF plasma," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 188–189, pp. 756–761, Nov. 2004.
- [39] P. Costa, "Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies," *Techniques de l'Ingénieur M4026*, p. 20, 2006.
- [40] X. Deng, A. Yu Nikiforov, T. Coenye, P. Cools, G. Aziz, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, "Antimicrobial nano-silver non-woven polyethylene terephthalate fabric via an atmospheric pressure plasma deposition process," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, Sep. 2015.
- [41] N. Alissawi, V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, T. Hrkac, I. Kocabas, B. Erkartal, V. S. K. Chakravadhanula, L. Kienle, G. Grundmeier, D. Garbe-Schönberg, F. Faupel, "Tuning of the ion release properties of silver nanoparticles buried under a hydrophobic polymer barrier," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 7, p. 928, Jul. 2012.
- [42] N. Alissawi, T. Peter, T. Strunskus, C. Ebbert, G. Grundmeier, and F. Faupel, "Plasma-polymerized HMDSO coatings to adjust the silver ion release properties of Ag/polymer nanocomposites," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 11, p. 2080, Nov. 2013.
- [43] T. Peter, S. Rehders, U. Schürmann, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, and F. Faupel, "High rate deposition system for metal-cluster/SiO<sub>x</sub>CyHz-polymer nanocomposite thin films," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 6, Jun. 2013.
- [44] L. Milliere, K. Makasheva, C. Laurent, B. Despax, L. Boudou, and G. Teyssedre, "Silver nanoparticles as a key feature of a plasma polymer composite layer in mitigation of charge injection into polyethylene under dc stress," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 1, p. 015304, Jan. 2016.

- [45] A. Pugliara, C. Bonafos, R. Carles, B. Despax, and K. Makasheva, “Controlled elaboration of large-area plasmonic substrates by plasma process,” *Mater. Res. Express*, vol. 2, no. 6, p. 065005, Jun. 2015.
- [46] J. Sée, P. Dollfus, S. Galdin, and P. Hesto, “Simple one-dimensional model for electronic structure calculation of unbiased and biased silicon quantum dots in Coulomb blockade applications,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 8, p. 5053, 2003.
- [47] E. Kovačević, I. Stefanović, J. Berndt, Y. J. Pendleton, and J. Winter, “A Candidate Analog for Carbonaceous Interstellar Dust: Formation by Reactive Plasma Polymerization,” *Astrophys. J.*, vol. 623, no. 1, pp. 242–251, Apr. 2005.
- [48] R. Bérard, K. Makasheva, H. Sabbah, K. Demyk, and C. Joblin, “Using cold plasma to investigate the mechanisms involved in cosmic dust formation: role of the C/O ratio and metals,” presented at the IAU Symposium No. 350, 2019, p. 7.
- [49] C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, S. Zanna, P. Marcus, and M. Mercier-Bonin, “Plasma deposition of organosilicon polymer thin films with embedded nanosilver for prevention of microbial adhesion,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 3, pp. S35–S39, Nov. 2009.
- [50] A. Pugliara *et al.*, “Assessing bio-available silver released from silver nanoparticles embedded in silica layers using the green algae *Chlamydomonas reinhardtii* as bio-sensors,” *Sci. Total Environ.*, vol. 565, pp. 863–871, Sep. 2016.
- [51] K. N’Konou, M. Chalh, B. Lucas, S. Vedraïne, and P. Torchio, “Improving the performance of inverted organic solar cells by embedding silica-coated silver nanoparticles deposited by electron-beam evaporation,” *Polym. Int.*, vol. 68, no. 5, pp. 979–983, May 2019.
- [52] M. M. Giangregorio, M. Losurdo, G. V. Bianco, E. Dilonardo, P. Capezzuto, and G. Bruno, “Synthesis and characterization of plasmon resonant gold nanoparticles and graphene for photovoltaics,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 178, no. 9, pp. 559–567, May 2013.
- [53] A. M. Nawar and M. M. Makhlof, “Au-nanoparticles doped SiO<sub>2</sub> interfacial layer to promote the photovoltaic characteristics of Au/p-Si/Al solar cells,” *J. Alloys Compd.*, vol. 767, pp. 1271–1281, Oct. 2018.
- [54] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E. Cho, C. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K. Lin, “Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 511–512, pp. 654–662, Jul. 2006.
- [55] L. Long, Y. Yang, and L. Wang, “Simultaneously enhanced solar absorption and radiative cooling with thin silica micro-grating coatings for silicon solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 197, pp. 19–24, Aug. 2019.
- [56] L. E. Black, B. W. H. van de Loo, B. Macco, J. Melskens, W. J. H. Berghuis, and W. M. M. Kessels, “Explorative studies of novel silicon surface passivation materials: Considerations and lessons learned,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 188, pp. 182–189, Dec. 2018.
- [57] A. V. Shah, H. Schad, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsch, U. Kroll,

- C. Droz and J. Bailat, "Thin film silicon solar cell technology," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2004.
- [58] M. Bayle, "Architectures plasmoniques enterrées: élaboration, propriétés optiques et applications," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2014.
- [59] K. Baba, S. Bulou, "Significance of a Noble Metal Nanolayer on the UV and Visible Light Photocatalytic Activity of Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films Grown from a Scalable PECVD/PVD Approach," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 47, pp. 41200–41209, Nov. 2017.
- [60] P. Costa, "Nanomatériaux - Propriétés et applications," *Techniques de l'Ingénieur M4027*, p. 21, 2001.
- [61] D. C. Skillman and C. R. Berry, "Effect of Particle Shape on the Spectral Absorption of Colloidal Silver in Gelatin," *J. Chem. Phys.*, vol. 48, no. 7, pp. 3297–3304, Apr. 1968.
- [62] C. Laurent, E. Kay, and N. Souag, "Dielectric breakdown of polymer films containing metal clusters," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 1, pp. 336–343, Jul. 1988.
- [63] P. Canet, C. Laurent, J. Akinnifesi, and B. Despax, "Dielectric properties of gold-containing plasma-polymerized thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 6, pp. 2423–2431, Sep. 1992.
- [64] Q. Wei, S. Wu, K. Wei, J. Li, W. Hu, and J. Zhang, "Preparation of MgO/Au Multilayer Composite Films and Related Studies on Secondary Electron Emission Effect," *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 1, pp. 385–393, Jan. 2018.
- [65] E. Kay and M. Hecq, "Metal clusters in plasma polymerized matrices: Gold," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 2, pp. 370–374, Jan. 1984.
- [66] A.-M. Pointu, J. Perrin, and J. Jolly, "Plasmas froids de décharge - Applications et diagnostic., " *Techniques de l'ingénieur*, 1997.
- [67] B. Despax, K. Makasheva, and H. Caquineau, "Cyclic powder formation during pulsed injection of hexamethyldisiloxane in an axially asymmetric radiofrequency argon discharge," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 9, p. 093302, Nov. 2012.
- [68] V. Garofano, R. Bérard, S. Boivin, C. Joblin, K. Makasheva, and L. Stafford, "Multi-scale investigation in the frequency domain of Ar/HMDSO dusty plasma with pulsed injection of HMDSO," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 28, no. 5, p. 055019, May 2019.
- [69] E. Kay, A. Dilks, and U. Hetzler, "Incorporation of Metals into Fluoropolymer Films Synthesized by Plasma Techniques," *J. Macromol. Sci. Part - Chem.*, vol. 12, no. 9, pp. 1393–1398, Oct. 1978.
- [70] E. Kay, A. Dilks, and D. Seybold, "Metal-containing fluoropolymer films produced by simultaneous plasma etching and polymerization: Effects of hydrogen or oxygen," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 11, pp. 5678–5687, Nov. 1980.
- [71] E. Kay and G. Heim, "Abstract: Model of bias sputtering applied to the control of Nb film properties," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 288–289, Mar. 1978.
- [72] J. R. Hollahan and T. Bell, *Techniques and applications of plasma chemistry*, John Wiley & Sons., vol. 13. New York, 1974.

- [73] J. Perrin, B. Despax, and E. Kay, "Optical properties and microstructure of gold – fluorocarbon-polymer composite films," *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 2, pp. 719–732, Jul. 1985.
- [74] C. Laurent and E. Kay, "Properties of metal clusters in polymerized hydrocarbon versus fluorocarbon matrices," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 4, pp. 1717–1723, Feb. 1989.
- [75] B. Despax and J. L. Flouttard, "Synthesis of gold carbon composites by simultaneous sputtering and plasma polymerization of propane in RF capacitively coupled diode system (13.56 MHz)," *Thin Solid Films*, vol. 168, no. 1, pp. 81–88, Jan. 1989.
- [76] E. Dilonardo, A. Milella, F. Palumbo, G. Capitani, R. d'Agostino, and F. Fracassi, "One-Step Plasma Deposition of Platinum Containing Nanocomposite Coatings," *Plasma Process. Polym.*, vol. 7, no. 1, pp. 51–58, Jan. 2010.
- [77] O. Kylián, A. Choukourov, and H. Biederman, "Nanostructured plasma polymers," *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 1–17, Dec. 2013.
- [78] A. Scarangell, M. Soumbo, A. Mlayah, C. Bonafos, M. Monje, C. Roques, C. Marcelot, N. Large, T. Dammak, and K. Makasheva, "Detection of the conformational changes of *Discosoma* red fluorescent proteins adhered on silver nanoparticles-based nanocomposites via surface-enhanced Raman scattering," *Nanotechnology*, vol. 30, no. 16, p. 165101, Apr. 2019.
- [79] B. Despax, C. Saulou, P. Raynaud, L. Datas, and M. Mercier-Bonin, "Transmission electron microscopy for elucidating the impact of silver-based treatments (ionic silver versus nanosilver-containing coating) on the model yeast *Saccharomyces cerevisiae*," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 17, p. 175101, Apr. 2011.
- [80] M. Drábik, J. Pešička, H. Biederman, and D. Hegemann, "Long-term aging of Ag/a-C:H:O nanocomposite coatings in air and in aqueous environment," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, no. 2, p. 025005, Apr. 2015.
- [81] J. Perrin, B. Despax, and E. Kay, "Optical properties and microstructure of gold-fluorocarbon-polymer composite films," *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 2, pp. 719–732, Jul. 1985.
- [82] E. Dilonardo, A. Milella, F. Palumbo, G. Capitani, R. d'Agostino, and F. Fracassi, "One-Step Plasma Deposition of Platinum Containing Nanocomposite Coatings," *Plasma Process. Polym.*, vol. 7, no. 1, pp. 51–58, 2010.
- [83] B. Despax, C. Saulou, P. Raynaud, L. Datas, and M. Mercier-Bonin, "Transmission electron microscopy for elucidating the impact of silver-based treatments (ionic silver versus nanosilver-containing coating) on the model yeast *Saccharomyces cerevisiae*," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 17, p. 175101, 2011.
- [84] O. Kylián, A. Choukourov, and H. Biederman, "Nanostructured plasma polymers," *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 1–17, Dec. 2013.
- [85] M. Drábik, J. Pešička, H. Biederman, and D. Hegemann, "Long-term aging of Ag/a-C:H:O nanocomposite coatings in air and in aqueous environment," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, no. 2, Mar. 2015.
- [86] M. Vaughan, "Multipactor," presented at the IEEE Transactions on electron devices, 1988, vol. 35, pp. 1172–1180.

- 
- [87] R. A. Kishek, Y. Y. Lau, L. K. Ang, A. Valfells, and R. M. Gilgenbach, "Multipactor discharge on metals and dielectrics: Historical review and recent theories," *Phys. Plasmas*, vol. 5, no. 5, pp. 2120–2126, May 1998.
  - [88] R. A. Kishek and Y. Y. Lau, "Multipactor Discharge on a Dielectric," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 1, p. 4, 1998.
  - [89] N. Fil, M. Belhaj, J. Hillairet, and J. Puech, "Multipactor threshold sensitivity to total electron emission yield in small gap waveguide structure and TEEY models accuracy," *Phys. Plasmas*, vol. 23, no. 12, p. 123118, Dec. 2016.
  - [90] C. Inguibert, M. Belhaj, J. Puech, and J. Pierron, "Monte Carlo simulation of the electron range/energy relationship in the sub-keV energy domain," International workshop on Multipactor Corona and Passive Intermodulation, vol. 4, no. 1, pp. 1–8., 2014
  - [91] M. Pivi, F. K. King, R. E. Kirby, T. O. Raubenheimer, G. Stupakov, and F. Le Pimpec, "Sharp reduction of the secondary electron emission yield from grooved surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 10, p. 104904, Nov. 2008.
  - [92] E. McCafferty and J. P. Wightman, "Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method," *Surf. Interface Anal.*, vol. 26, no. 8, pp. 549–564, 1998.
  - [93] A. D. N'Diaye, O. Thiam, and K. I. Namr, "Turbidité et matières en suspension dans l'eau: Application à l'évaluation des métaux contenus dans l'eau de la rive droite du fleuve Sénégal," *LARHYSS J. ISSN 1112-3680*, no. 14, 2013.
  - [94] E. S. Zhukova *et al.*, "Quantum behaviour of water molecule in gemstone: terahertz fingerprints," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 486, p. 012019, Mar. 2014.
  - [95] N. Hilleret, C. Scheuerlein, and M. Taborrelli, "The secondary-electron yield of air-exposed metal surfaces," *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 7, pp. 1085–1091, May 2003.
  - [96] B. Henrist, N. Hilleret, C. Scheuerlein, and M. Taborrelli, "The secondary electron yield of TiZr and TiZrV non-evaporable getter thin film coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 172, no. 1–2, pp. 95–102, 2001.
  - [97] O. Jbara, J. Cazaux, and P. Trebbia, "Sodium diffusion in glasses during electron irradiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 2, pp. 868–875, Jul. 1995.
  - [98] M.-P. Nghiem, Th. Tondou, J.-F. Roussel, and D. Faye, "Molecular thin film chemical modifications under vacuum ultraviolet irradiation," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 28, no. 1, pp. 119–126, Jan. 2010.
  - [99] A. Al-Ajlony, A. Kanjilal, M. Catalfano, S. S. Harilal, and A. Hassanein, "Electron irradiation-enhanced water and hydrocarbon adsorption in EUV lithography devices," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 289, pp. 358–365, Jan. 2014.
  - [100] V. Baglin, J. Bojko, O. Gröbner, B. Henrist, N. Hilleret, C. Scheuerlein, M. Taborrelli, "The Secondary Electron Yield of Technical Material and Its Variation With Surface Treatments," *Proc. EPAC 2000*, pp. 217–221, 2000.
  - [101] K. A. Cummings and S. H. Risbud, "Dielectric materials for window applications," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 4, pp. 551–560, 2000.

- [102] A. Shih, J. Yater, C. Hor, and R. Abrams, "Secondary electron emission studies," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 111, pp. 251–258, 1997.
- [103] Y. Yamano, S. Kobayashi, S. Michizono, and Y. Saito, "Effect of mechanical finishes on secondary electron emission of alumina ceramics," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 14, no. 3, pp. 620–626, 2007.
- [104] "What is Casino." [Online]. Available: <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>.
- [105] H.-J. Fitting, E. Schreiber, J.-C. Kuhr, and A. Von Czarnowski, "Attenuation and escape depths of low-energy electron emission," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 119, no. 1, pp. 35–47, 2001.
- [106] D. Joy, *A database of electron-solid interactions*, EM Facility, University of Tennessee, and Oak Ridge National Laboratory. 2008.
- [107] H.-J. Fitting, E. Schreiber, J.-C. Kuhr, and A. Von Czarnowski, "Attenuation and escape depths of low-energy electron emission," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 119, no. 1, pp. 35–47, 2001.
- [108] M. Salehi and E. A. Flinn, "Dependence of secondary-electron emission from amorphous materials on primary angle of incidence," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 2, pp. 994–996, Feb. 1981.
- [109] David. C. Joy and Carolyn. S. Joy, "Low voltage scanning electron microscopy," *Micron*, vol. 27, no. 3–4, pp. 247–263, 1996.
- [110] K. I. Grais and A. M. Bastawros, "A study of secondary electron emission in insulators and semiconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 7, pp. 5239–5242, Jul. 1982.
- [111] A. Assa'd and M. El Gomati, "Backscattering Coefficients for Low Energy Electrons," *Scanning Microsc.*, vol. 12, no. 1, p. 185, 1998.
- [112] R. Böngeler, "Electron-Specimen Interactions in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy," *Scanning*, vol. 15, no. 1, pp. 1–18, 1993.
- [113] T. Gineste, M. Belhaj, G. Teyssedre, and J. Puech, "Investigation of the electron emission properties of silver: From exposed to ambient atmosphere Ag surface to ion-cleaned Ag surface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 359, pp. 398–404, Dec. 2015.
- [114] M. C. Baker, "Secondary electron emission from dielectrics," PhD thesis Texas Tech University, 1985.
- [115] W. König, K. H. Krebs, and S. Rogaschewski, "Investigations pour l'émission d'électrons et d'ions sur les alcalihalogénures cristallins au bombardements d'ions positifs de gaz nobles dans la gamme d'énergie 1,5-25 keV," *Int J Mass Spectrom Ion Phys*, vol. 16, no. 243, 1975.
- [116] J. Ferrón, E. V. Alonso, R. A. Baragiola, and A. Oliva-Florio, "Ion-electron emission the effect of oxidation.pdf," *Surf. Sci.*, vol. 120, pp. 427–434, 1982.
- [117] A. Shih, J. Yater, P. Pehrsson, J. Butler, C. Hor, and R. Abrams, "Secondary electron emission from diamond surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 1860–1867, Aug. 1997.
- [118] J. Cazaux, "Some considerations on the secondary electron emission,  $\delta$ , from e<sup>-</sup> irradiated insulators," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 2, pp. 1137–1147, Jan. 1999.



- [119] W. Yi, T. Jeong, S. Yu, J. Lee, S. Jin, J. Heo, J.M. Kim, “Study of the secondary-electron emission from thermally grown SiO<sub>2</sub> films on Si,” *Thin Solid Films*, vol. 397, no. 1–2, pp. 170–175, Oct. 2001.
- [120] S. Yu, W. Yi, T. Jeong, J. Lee, J. Heo and C. Lee, “Double- to single-hump shape change of secondary electron emission curve for thermal SiO<sub>2</sub> layers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 20, pp. 3281–3283, Nov. 2001.
- [121] R. Hoffmann and J. R. Dennison, “Measurement Methods of Electron Emission Over a Full Range of Sample Charging,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 40, no. 2, pp. 298–304, Feb. 2012.
- [122] M. Touzin, D. Goeuriot, C. Guerret-Piécourt, D. Juvé, D. Tréheux, and H.-J. Fitting, “Electron beam charging of insulators: A self-consistent flight-drift model,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 11, p. 114110, Jun. 2006.
- [123] A. Melchinger and S. Hofmann, “Dynamic double layer model: Description of time dependent charging phenomena in insulators under electron beam irradiation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 10, pp. 6224–6232, Nov. 1995.
- [124] R. C. Hughes, “Time-resolved hole transport in a – SiO<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 4, pp. 2012–2020, Feb. 1977.
- [125] M. Belhaj, D. Payan, and J. Puech, “About the electron emission properties of dielectric materials,” Mulcopim at Noordwijk - The Netherlands p. 9., 2017
- [126] I. M. Bronstein and B. S. Fraiman, *Vtorichnaya Elektronnaya Emissiya*, Nauka. Moscow, 1969.
- [127] N. Balcon, D. Payan, M. Belhaj, T. Tondu, and V. Inguibert, “Secondary electron emission on space materials: Evaluation of the total secondary electron yield from surface potential measurements,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 40, no. 2 PART 1, pp. 282–290, 2012.
- [128] J. Pierron, “Modèle de transport d’électrons à basse énergie (~10 eV- 2 keV) pour applications spatiales (OSMOSEE, GEANT4),” p. 270.
- [129] R. Hanna, T. Paulmier, P. Molinie, M. Belhaj, B. Dirassen, D. Payan, and N. Balcon, “Radiation induced conductivity in space dielectric materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 3, p. 033713, Jan. 2014.
- [130] T. Paulmier, B. Dirassen, M. Belhaj, and D. Rodgers, “Charging Properties of Space Used Dielectric Materials,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 43, no. 9, pp. 2894–2900, Sep. 2015.
- [131] M. Bai and F. Pease, “Electron beam induced conductivity in polymethyl methacrylate, polyimide, and SiO<sub>2</sub> thin films,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 22, no. 6, p. 2907, 2004.

# CHAPITRE II



## **CHAPITRE 2. ELABORATION DES MATERIAUX ET MOYENS EXPERIMENTAUX**

Dans ce chapitre sont présentées les techniques permettant la réalisation de couches minces de silice et nanocomposites, ainsi que les différents moyens expérimentaux utilisés pour leurs caractérisations structurales et électriques. Pour apporter plus de clarté certaines méthodes de diagnostic seront accompagnées par des exemples issus des travaux menés dans le cadre de cette thèse.

### **2.1. Croissance des couches minces de silice thermique dans un four tubulaire**

La réalisation des couches minces de silice thermique ( $\text{SiO}_2^{\text{th}}$ ) est faite par oxydation des substrats de silicium (Si) à haute température sous une atmosphère contrôlée. Des wafers (= plaquettes) de silicium de plusieurs types : intrinsèques, faiblement et fortement dopés, types n ou p, ont été utilisés pour l'oxydation. Lorsque nécessaire, le type de substrat sera noté entre parenthèses, I pour intrinsèque, p+/n+ pour les substrats de résistivité  $\rho = 7 - 13 \Omega.\text{cm}$ , et p++/n++ pour les substrats fortement dopés de résistivité  $\rho = 0,001 - 0,002 \Omega.\text{cm}$ . Ceux-ci sont tout d'abord nettoyés via une solution piranha (peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  et acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), avant d'être rincés à l'eau déionisée jusqu'à mesurer une conductivité de l'eau de rinçage inférieure à 0,3 mS. Cette étape permet d'éliminer les résidus organiques. L'oxyde natif présent en surface est gravé chimiquement via un bain d'acide fluorhydrique (HF) suivi de nouveau d'un rinçage complet à l'eau déionisée.

L'oxydation du silicium est réalisée par recuit conventionnel dans un four tubulaire Nabertherm, sous atmosphère contrôlée d'un mélange d'azote et d'oxygène (99%  $\text{N}_2$  + 1%  $\text{O}_2$ ) en légère surpression comparée à la pression atmosphérique afin d'éviter des possibles flux gazeux entrant contaminant. En premier lieu la pression dans le four est abaissée à 0.1 Pa. Le four est rempli du mélange de gaz avant de monter la température à 100°C. Sont ensuite réalisées trois purges à 100°C qui permettent de désorber l'humidité provenant des parois. Le traitement thermique (en Figure 2-1) consiste en l'oxydation à une température de 1100°C pendant 24h, suivi d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante. Seule l'inertie du système impose la vitesse de refroidissement. L'oxydation selon le protocole ci-dessus permet la formation d'une couche mince  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$  de 110 à 130 nm d'épaisseur de chaque côté des wafers.

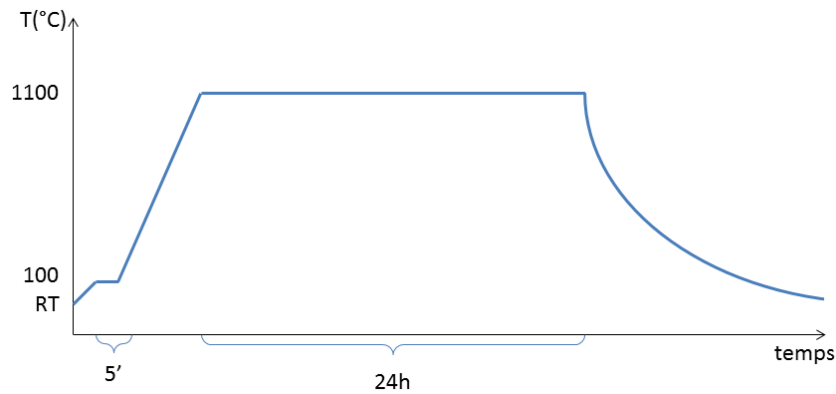


Figure 2-1. Protocole de variation de la température pour la réalisation de silice thermique.

## 2.2. Ajustement de l'épaisseur des couches de SiO<sub>2</sub> par gravure chimique

L'épaisseur oxydée en face arrière est gravée en salle blanche (voir Annexe I pour plus de détails) afin d'obtenir une couche de SiO<sub>2</sub><sup>th</sup> uniquement en face avant du substrat de Si.

Afin d'obtenir l'épaisseur de couche mince SiO<sub>2</sub><sup>th</sup> souhaitée, une gravure par l'acide fluorhydrique (HF) est effectuée. Le rinçage de l'acide est fait par de l'eau déionisée jusqu'à mesurer une conductivité de l'eau inférieure à 0,3 mS. L'épaisseur gravée varie linéairement avec le temps de gravure (Figure 2-2).

Les mesures systématiques de l'épaisseur après gravure chimique nous permettent de créer un abaque donnant l'épaisseur gravée en fonction du temps :

$$e \text{ (nm)} = 0.1944 t \text{ (s)} + 1.1554$$

La vitesse de gravure est calculée à 11,7 nm par minute.

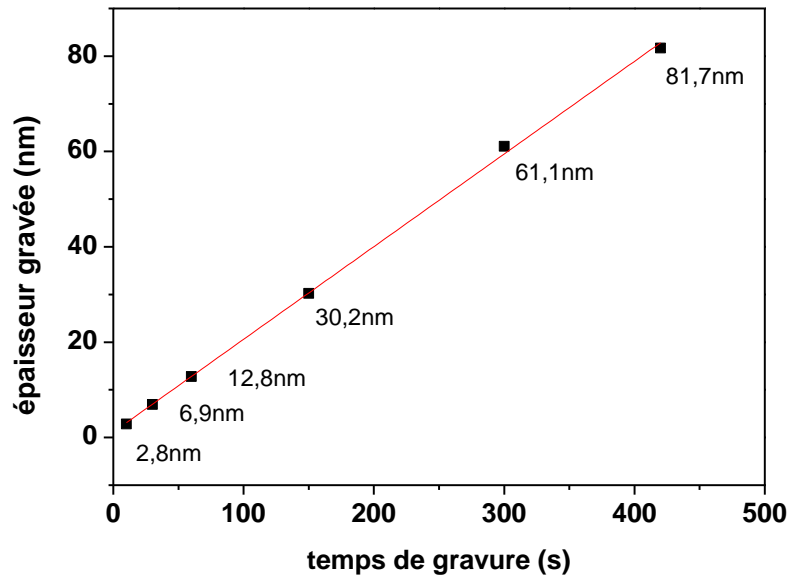


Figure 2-2. Variation de l'épaisseur gravée par HF en fonction du temps.

### 2.3. Procédé plasma utilisé pour le dépôt de couches minces de silice et nanocomposites : décharge électrique Radio Fréquence (RF) asymétrique à couplage capacitif

La technique Plasma Enhanced Chemical Vaport Deposition (PECVD) dérive du procédé Chemical Vaport Deposition (CVD) et permet un dépôt en phase vapeur par des réactions chimiques se produisant dans un milieu plasma. L'épaisseur d'une couche mince élaborée par procédé plasma varie typiquement d'un nanomètre à quelques centaines de nanomètres, jusqu'à 1 micromètre. L'un des avantages de l'utilisation des plasmas est une basse température du substrat lors du dépôt ( $<450^{\circ}\text{C}$ ). D'autres avantages notables sont la versatilité du procédé, la précision dans la vitesse de croissance des dépôts, permettant de viser une épaisseur au nanomètre près, ainsi qu'un large panel de précurseurs utilisables. Nous réalisons ces dépôts sur des plaquettes de silicium ou d'inox, qui sont des substrats couramment utilisés.

#### 2.3.1. Description du réacteur plasma

Le réacteur plasma utilisé dans ce travail, présenté en photo en Figure 2-3 et schématisé en Figure 2-4, a été monté au laboratoire LAPLACE par Dr. B. Despax [1–3]. Ce réacteur permet l'entretien d'une décharge de type radiofréquence asymétrique à couplage capacitive. Il est constitué d'une enceinte cylindrique hermétique de 30 cm de diamètre entourée de bandes

chauffantes, dotée des arrivées de gaz ainsi que de baromètres. A l'intérieur sont placées deux électrodes type plaques parallèles. L'asymétrie de la décharge provient du rapport de surface entre la petite électrode supérieure (alimentée), et la grande électrode inférieure (reliée à la masse) à laquelle se rajoute également les parois reliées à la masse. Cette différence de surface entre les électrodes est à la base d'une tension d'autopolarisation de la petite électrode qui en permet une pulvérisation efficace. Une cible en argent dans notre cas est apposée sur cette électrode afin d'obtenir une pulvérisation d'argent. Les substrats sont déposés sur l'électrode inférieure, qui constitue la partie mobile de l'enceinte grâce à un vérin pneumatique pour effectuer l'ouverture et la fermeture du réacteur.

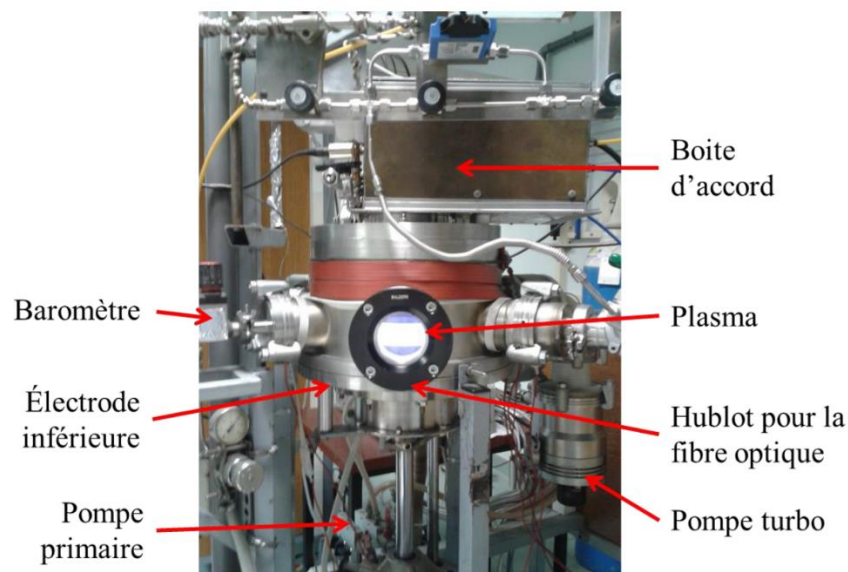


Figure 2-3. Photo du réacteur PECVD (issue de [4]).

Un masque métallique amovible positionné juste au-dessus de l'échantillon empêche tout dépôt durant la phase de stabilisation du plasma, masque que l'on retire uniquement pour la durée souhaitée pour pouvoir réaliser le dépôt de la couche mince. Le temps de dépôt est contrôlé au chronomètre. Ainsi pendant la période de stabilisation du plasma, le substrat reste vierge de dépôt. La pression est maintenue autour de  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa pendant une douzaine d'heures via une pompe turbomoléculaire afin de dégazer l'échantillon et l'intérieur du réacteur, facilité par les bandes chauffantes à l'extérieur des parois. Lors des dépôts, la faible pression nécessaire à l'entretien du plasma est de l'ordre du Pascal, mesurée par une jauge Baratron, et entretenue par un pompage primaire (pompe à palettes de marque Leybold). Cette pression est maintenue d'une part par le gaz vecteur, de l'argon très purs (Air Liquide alphagaz 2, 99.9995%), et d'autre part par les gaz précurseurs.

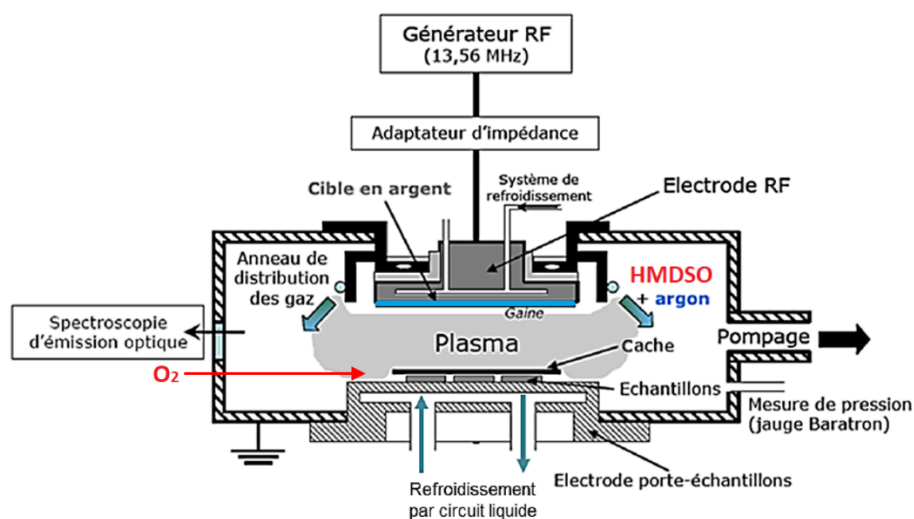


Figure 2-4. Schéma du réacteur pour dépôt PECVD.

Les précurseurs utilisés dans ce réacteur pour le dépôt de couches minces de silice sont de l'HexaMéthyl DiSilOxane (HMDSO,  $C_6H_{18}Si_2O$ ) mélangé avec de l'oxygène ( $O_2$ ). L'HMDSO est d'une pureté supérieure à 99.5%, acheté chez Sigma Aldrich. L'oxygène utilisé est aussi d'une pureté élevée (Air Liquide alphagaz 2, 99.9995%). Le débit de gaz est contrôlé par des débitmètres Tylan RO-28.

L'introduction de l'HMDSO a la particularité d'être réalisée de manière pulsée. Ces pulses sont réglables via un générateur d'impulsions AGILENT, couplé à un régulateur de débit massique OMICRON. L'HMDSO est un précurseur liquide. Son injection dans le plasma requiert son évaporation, qui se fait à 50°C. Afin d'éviter la condensation du précurseur sa ligne d'injection ainsi que les parois du réacteur sont chauffés à 40°C. A noter sur le schéma ci-dessus l'anneau de distribution des gaz. Ar et HMDSO sont mélangés et introduit dans la chambre par cet anneau situé autour de l'électrode supérieure. L'oxygène est introduit de façon rasante à la surface des échantillons.

La tension électrique est appliquée entre les électrodes par un générateur RF Sairem avec une fréquence RF de 13,56 MHz, pouvant appliquer une puissance allant jusqu'à 300W. Afin d'allumer le plasma, la transmission de l'énergie entre le générateur et les électrodes est optimisée par un circuit d'accord d'impédance. Celui-ci permet d'adapter l'impédance du générateur à celle du plasma en évitant les phénomènes de réflexion d'ondes électromagnétiques.

Enfin, le suivi de la composition du plasma est réalisé par un spectromètre d'émission optique Princeton Instrument (Acton Advanced Sp 2500A). Le spectromètre possède une



gamme de détection de 0,5 à 1400nm, avec une précision de mesure de la longueur d'onde de  $\pm 0.2\text{nm}$ . Le bruit de fond mesuré en premier lieu est soustrait aux mesures optiques. L'Ar et l'Ag présentent de nombreuses raies d'émission [4], nous observons celle de l'argent à la longueur d'onde 546,5nm, et de l'argon à 549,6nm (NIST Atomic Spectra Database Lines Data) du fait de leur intensité élevée et leur proximité en énergie. Celles-ci correspondent à la désexcitation de l'orbitale atomique  $\text{Ag}^* 5d \rightarrow 5p$ , en passant du niveau énergétique 6,04 eV à 3.78 eV [5], et  $\text{Ar}^* 6d \rightarrow 4p$  de 15.31 eV à 13.07 eV [6]. Le suivi du procédé du dépôt par plasma des couches minces s'effectue à travers le suivi du rapport des intensités de deux raies  $I_{\text{Ag}} / I_{\text{Ar}}$  qui permet d'estimer la quantité d'argent pulvérisée [3]. Une absence de signal à 546,5nm pendant la phase de dépôt d'une couche de silice indique l'absence d'Ag dans le plasma, et donc dans le dépôt en cours.

### **2.3.2. Protocole expérimental : réalisation d'une couche mince nanocomposite**

Le réacteur décrit précédemment permet de réaliser les couches minces nanocomposites voulues. La structure étudiée dans ces travaux consiste en un dépôt de silice plasma appelé « base », dont l'ordre de grandeur est typiquement compris entre 100 et 200nm, surmonté de nanoparticules d'argent (AgNPs), puis d'une couche de « couverture » de silice plasma, dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à une vingtaine de nanomètres. La structure déposée sur des substrats en inox ou en silicium est illustrée en Figure 2-5, et les étapes nécessaires à sa réalisation décrites ci-après.

Nous utilisons des substrats d'inox polis miroir en face avant, de dimensions 3,3cm x 3,3cm, ceci afin d'assurer un contact électrique en face arrière nécessaire aux mesures électriques. Avant utilisation les substrats d'inox sont protégés en face avant par un film adhésif, retiré au dernier moment, garantissant ainsi la propreté de la surface. La face arrière et les bords sont quant à eux soigneusement nettoyés à l'éthanol. Dans le réacteur de dépôt et proche du substrat d'inox sont juxtaposés des substrats de silicium intrinsèque qui seront utilisés pour les caractérisations structurales de la silice déposée, car ce substrat non dopé est transparent dans la gamme de mesure FTIR.

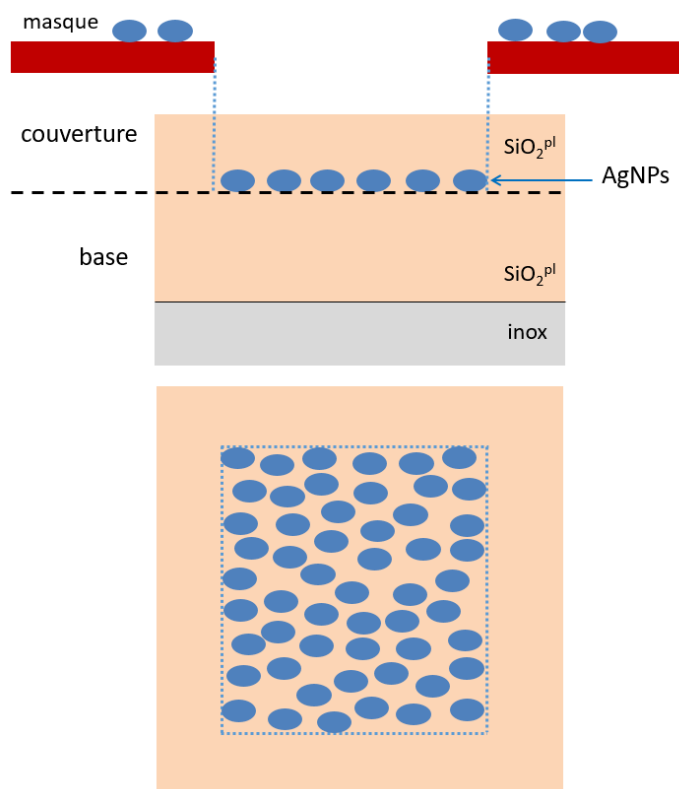


Figure 2-5. Schéma de la structure des couches minces nanocomposites, en coupe transversale (haut) et vue de dessus (bas).

### Préparation du réacteur :

Préliminairement à tout dépôt, l'intégralité de l'intérieur du réacteur est nettoyée mécaniquement, ceci afin d'assurer une reproductibilité des dépôts en minimisant les contaminations par des dépôts précédents. Substrat en inox et wafers de silicium témoins sont alors déposés sur l'électrode inférieure, et placés sous vide secondaire allant jusqu'à  $2 \times 10^{-4}$  Pa, pendant une douzaine d'heures. Avec le chauffage des parois, cette étape permet d'évacuer en grande partie les molécules de dioxygène, d'eau et résidus carbonés présents sur les substrats, ou adsorbées sur les parois du réacteur. Ces molécules sont activées par la décharge RF plasma, et polluent le dépôt. Cette étape préalable au dépôt assure une bonne reproductibilité des couches déposées.

**La première étape** consiste à réaliser un dépôt de silice plasma (noté  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ ) sur le substrat. Ce premier dépôt sera noté « base » (Figure 2-5). Pour l'élaboration de la couche de silice les précurseurs utilisés dans ce travail sont l'HMDSO et l' $\text{O}_2$ . Le plasma est entretenu dans un mélange de Ar-HMDSO- $\text{O}_2$ . L'oxygène, outre sa nécessité dans une matrice  $\text{SiO}_2$ ,

permet de diminuer la présence de carbone dans le plasma, et par conséquent dans le dépôt [3]. En présence d'oxygène, le monoxyde, le dioxyde de carbone et autres espèces carbonées se forment, et sont évacués du réacteur par la pompe.

En effet, la présence d'oxygène dans ce mélange est propice à de nombreuses réactions chimiques dans le plasma, conduisant à la réduction des espèces hydrocarbonées par des processus de combustion. Ces réactions aboutissent à la formation de formaldéhyde ( $\text{COH}_2$ ), acide formique ( $\text{CO}_2\text{H}_2$ ), monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) et eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). L'acétylène est communément considéré comme le précurseur des poussières dans les plasmas entretenus dans des gaz hydrocarbonés. Bien qu'absent de la formule brute de l'acétylène, l'oxygène a probablement un impact sur la quantité d'acétylène disponible, soit en réagissant directement avec celui-ci dans le plasma, soit par effet de gravure sur le carbone fixé aux parois pour former du  $\text{CO}_2$  diminuant alors la quantité de C disponible à la formation d'acétylène [7].

Les paramètres optimaux aux dépôts de silice ont été identifiés au préalable pour ce même réacteur [3, 8]. L'argon est injecté en continu à 2,8 sccm (standard cubic centimeter per minute), et le dioxygène à 1,25 sccm. L'HMDSO est injecté par pulse de 3,1 s toutes les 5 s, ce qui correspond à un débit moyen de 0,248 sccm à titre de comparaison. La pression oscille alors entre 6 Pa et 8 Pa à cause de l'injection pulsée du précurseur. Le plasma est entretenu avec une puissance de 120 W. Une telle puissance injectée permet une bonne décomposition du précurseur. Ces conditions permettent un dépôt de silice de qualité et reproductible, dont la composition est vérifiée systématiquement par FTIR. Comme pour la pulvérisation cathodique, le plasma maintenu dans le mélange Ar-HMDSO- $\text{O}_2$  nécessite une période de stabilisation de 20 à 40 min en moyenne. Les spectres d'émission optique sont enregistrés à la fois pendant la phase de stabilisation et pendant le dépôt de la couche de silice.

La vitesse de dépôt, et donc le temps de dépôt, est déterminé par le bon accord entre le générateur et le plasma. Pour une puissance fournie par le générateur de 120W, ce bon accord se traduit par une tension d'autopolarisation d'environ -920V.

**La deuxième étape** consiste à déposer la monocouche de nanoparticules d'argent. Pour cela, le réacteur plasma et la cible d'argent sont entièrement nettoyés. Un plasma d'Ar est maintenu via une puissance injectée de 40 à 80 W selon la taille et densité des AgNPs voulues. La pression est ici de 5.3 Pa. La tension d'autopolarisation est de l'ordre de -950V pour une puissance injectée de 80W. La stabilité des paramètres et l'invariance de l'intensité des raies

optiques d'émission indiquent une bonne stabilisation du plasma. Lorsque ces paramètres sont stables, le masque est retiré pour 5 s de dépôt.

Afin de prévenir un dépôt de AgNPs sur les bords de l'échantillon, reliant le plan d'AgNPs au substrat, un masque carré schématisé en Figure 2-5 est apposé sur l'échantillon. Le plan d'AgNPs est ainsi isolé du bord de l'échantillon d'une bande de 4mm de largeur.

**La dernière étape** est une répétition de la première afin de déposer une couche protectrice de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  notée « couverture ». Cette couche permet aussi de positionner les AgNPs à une profondeur donnée de la surface. Lors de cette nouvelle étape, pendant la phase de stabilisation du plasma les parois et la cible d'argent sont recouvertes par une couche de  $\text{SiO}_2$ . On observe rapidement une disparition de la raie d'Ag lors du recouvrement de la cible. Le dépôt est alors uniquement fait de silice. L'épaisseur déposée étant ici plus faible, les temps de dépôt varient de 30s à 2min, respectivement pour des épaisseurs de 5nm à 20nm.

Une fois les dépôts réalisés, il est nécessaire de vérifier la qualité de la structure avant toute mesure électrique. Si l'on souhaite observer l'impact d'un paramètre, telle la profondeur à la surface des AgNPs, des dépôts aux qualités disparates auront des comportements très différents, et en tirer la moindre conclusion serait hasardeux. Observer l'impact d'un paramètre implique la constance de tous les autres. Ellipsométrie spectroscopique, spectroscopie infrarouge par transformées de Fourier, et microscopie électronique en transmission sont les outils nous permettant cette caractérisation structurale préliminaire aux mesures.

## **2.4. Caractérisation structurale des dépôts réalisés**

### **2.4.1. Ellipsométrie spectroscopique**

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique d'analyse de couches minces. Elle est non destructive, non contaminante et non perturbatrice. Elle permet de déterminer l'épaisseur d'une couche transparente ainsi que ses paramètres optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction). L'épaisseur peut être mesurée en plusieurs points (cartographie ou mapping) et renseigne ainsi sur l'homogénéité des dépôts. Cette technique est fondée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane Figure 2-6) [9]

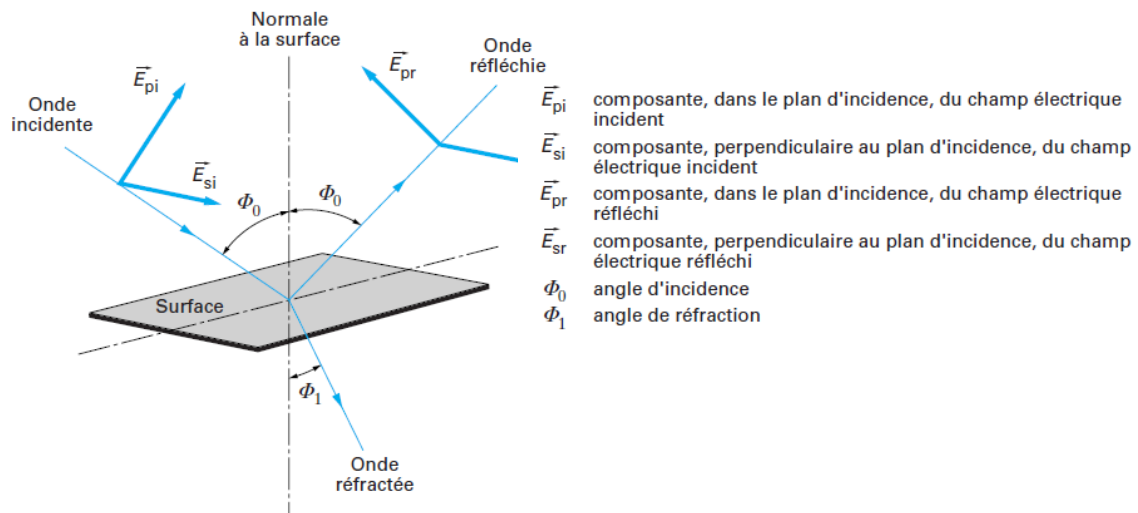


Figure 2-6. Principe d'une mesure par ellipsométrie (d'après [10]).

Plus précisément, un faisceau lumineux linéairement polarisé est réfléchi sur l'échantillon puis passe par une fibre optique reliée à un spectromètre mesurant l'état de polarisation de la lumière et l'intensité de son rayonnement. En plus de son caractère non destructif, l'ellipsométrie a comme point fort une large gamme de mesure d'épaisseur, du nanomètre jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  environ, avec une précision de 0,1 nm. L'ellipsométrie spectroscopique est réalisée sur une gamme spectrale, permettant d'interpréter des structures simples ou complexes : multicouche, rugosité d'interface, homogénéité, *etc.* L'ellipsomètre utilisé dans ce travail est un Semilab SE-2000, de gamme spectrale totale 248,34 nm à 1650,7 nm.

#### 2.4.1.1. Principe de la mesure

Pour l'onde plane incidente (indice  $i$ ), les composantes parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence sont notées  $\vec{E}_{pi}$  et  $\vec{E}_{si}$  ( $p$  indice parallèle, et  $s$  indice perpendiculaire de l'allemand senkrecht). Après réflexion (indice  $r$ ) sur l'échantillon, le champ est modifié en  $\vec{E}_{pr}$  et  $\vec{E}_{sr}$ . Pour mieux visualiser la description de la technique, toutes les notations sont données en Figure 2-6.

L'appareil mesure les coefficients de réflexion :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \text{ le rapport de la composante parallèle du champ réfléchi par celle incidente.}$$

$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}}$  le rapport de la composante perpendiculaire du champ réfléchi par celle incidente.

On obtient ainsi  $\frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \exp(j\Delta)$  avec  $\tan(\psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ .

L'angle  $\Delta$  représente le déphasage après réflexion et  $\tan(\psi)$  est le rapport des modules des intensités.

$\psi$  et  $\Delta$  sont mesurés avec une précision de  $0.05^\circ$ .

Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnée permettra le calcul de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  à condition de connaître l'épaisseur de l'échantillon. Réciproquement, en connaissant les paramètres  $n$  et  $k$ , on peut en déduire l'épaisseur.

Les propriétés optiques d'un milieu peuvent être décrites par l'indice complexe de réfraction  $N = n - ik$ , ou par la fonction diélectrique complexe :  $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ , tel que  $\varepsilon = N^2$

ainsi  $\varepsilon' = n^2 - k^2$  et  $\varepsilon'' = 2nk$

Pour décrire l'absorption, on utilise le coefficient d'absorption  $\alpha = \frac{2\omega k}{c}$  où  $\omega$  est la fréquence et  $c$  la vitesse de la lumière.

#### 2.4.1.2. Calcul d'indice, modèle de Bruggeman

Afin d'extraire l'information de l'épaisseur via les paramètres cités au-dessus, on utilise l'approximation des milieux effectifs, qui permet d'évaluer la composition du matériau étudié à partir d'une base de données de spectres de référence. Cette méthode proposée par Bruggeman [11] est basée sur la relation de Clausius-Mossotti [12], et approxime la fonction diélectrique effective d'un matériau hétérogène à celle d'un matériau avec des inclusions distribuées de manière homogène noté alors milieu effectif.

Soit un milieu comportant des inclusions d'un matériau  $i$ , la relation de Bruggeman s'écrit :

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_m} = \sum_i V_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad \text{Équation 2-1}$$

$\varepsilon_e = n_e^2$  et  $\varepsilon_m = n_m^2$  sont la permittivité relative effective et la permittivité relative du milieu (soit sans l'inclusion des particules).

$\varepsilon_i = n_i^2$  est la permittivité relative du matériau i.

$V_i$  est la fraction volumique occupée par le constituant i.

Plusieurs hypothèses peuvent alors être faites à partir de cette équation :

+  $\varepsilon_m = 1$  : c'est l'approximation de **Lorentz-Lorenz** qui suppose que le mélange est composé de deux matériaux jouant des rôles identiques. Le milieu recevant des particules peut être considéré comme du vide. Celle-ci est appliquée pour les milieux poreux.

+  $\varepsilon_m = \varepsilon_1$  : c'est l'approximation de **Maxwell-Garnett**, qui suppose que le milieu recevant des particules est identique à l'un des deux matériaux additionnés.

+  $\varepsilon_m = \varepsilon_e$  : c'est l'approximation de **Bruggeman** (ou EMA : Effective Medium Approximation) qui suppose que le mélange des matériaux 1 et 2 est le milieu effectif. Ceci est bien adapté à des mélanges de matériaux isotropes.

La permittivité effective est alors solution de l'équation :

$$2\varepsilon_e^2 + \varepsilon_e [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(3V - 1) - \varepsilon_1] - \varepsilon_1\varepsilon_2 = 0 \quad \text{Équation 2-2}$$

avec  $V = V_2 = 1 - V_1$  et  $\varepsilon_e = \varepsilon_m$ .

Vision comparative :

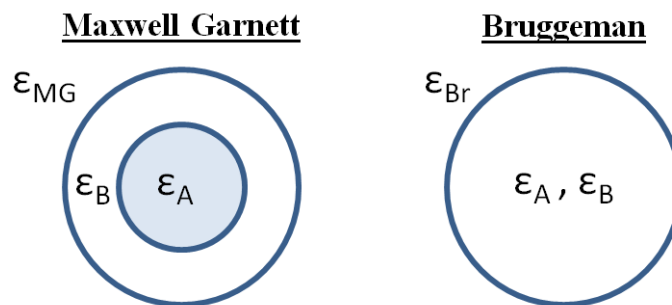


Figure 2-7. Représentations schématiques des modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman.

Sur la Figure 2-7 sont représentées de manière graphique les approches de Maxwell-Garnett et de Bruggeman. Dans le 1<sup>er</sup> cas, l'approximation est valide jusqu'à un taux de

remplissage de l'élément A d'environ 15%. Dans le cas de Bruggeman, ce taux peut varier entre 0 et 100%, l'approximation reste valide.

L'utilisation de l'approximation des milieux effectifs nécessite des conditions sur les dimensions des constituants qui doivent être beaucoup plus petites que la longueur d'onde d'analyse. L'utilisation d'un modèle de dispersion permet de s'affranchir de cette contrainte.

#### *2.4.1.3. Modèle de dispersion de Forouhi- Bloomer*

Le modèle de Forouhi-Bloomer propose une loi qui permet le calcul des indices de réfraction  $n$  et d'extinction  $k$ , que les auteurs confrontent avec succès à des mesures expérimentales [13]. En notant l'indice de réfraction complexe  $N = n - ik$ , on peut calculer la partie imaginaire  $k$ , pour les matériaux diélectriques et semi-conducteurs, en fonction de l'énergie  $E$  des photons incidents, et des constantes positives non nulles  $A$ ,  $B$ ,  $C$  [13] caractéristiques du matériau telles que  $4C - B^2 > 0$ . La partie réelle  $n$ , est ensuite déterminée en utilisant les transformations de Kramers-Kronig, via ces mêmes paramètres d'entrée et  $n(\infty)$  une constante  $> 1$ .

Dans les diélectriques amorphes, l'ordre à courte distance joue beaucoup sur l'absorption [13]. Forouhi et Bloomer ont alors adapté leur modèle initialement développé dans le cas de matériaux semi-conducteurs ou diélectriques cristallins amorphes [13] aux matériaux cristallins [14]. Dans les deux cas le modèle repose sur les mêmes grandeurs physiques ( $n$ ,  $k$ , ...) et constantes ( $A$ ,  $B$  et  $C$ ) liées au matériau.

Ce modèle sera appliqué pour les couches les plus fines, inférieures à 20nm.

#### *2.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)*

A l'aide de cette spectroscopie d'absorption infrarouge, il est possible de déterminer les types de liaisons moléculaires au sein d'un matériau. La spectroscopie FTIR consiste à irradier l'échantillon étudié par un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde variable dans le domaine infrarouge, de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . L'échantillon va absorber certaines longueurs d'onde, correspondant aux transitions permises entre deux niveaux d'énergie vibrationnelle des liaisons moléculaires, ce qui modifie le moment dipolaire des molécules. Les liaisons des molécules diatomiques ou des métaux ne possèdent cependant pas de modes de vibration dans l'infrarouge, et ne seront donc pas visibles via ce type de spectroscopie.



Une longueur d'onde donnée correspond à une liaison spécifique, et l'amplitude du signal détecté nous renseigne aussi sur l'abondance de cette liaison. Un dipôle peut posséder une ou plusieurs fréquences d'absorption, selon les mouvements concernés, représentés en Figure 2-8.

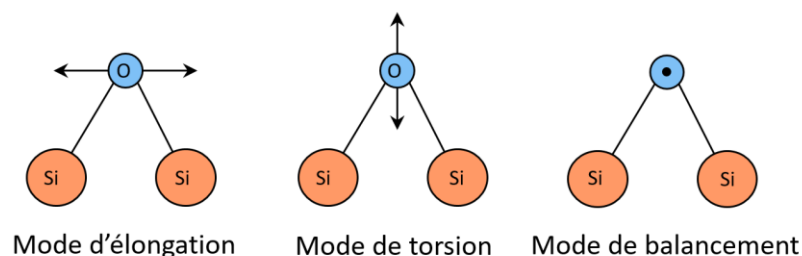


Figure 2-8. Principaux modes vibratoires d'un dipôle de type  $H_2O$ .

L'efficacité de cette mesure réside entre autre dans son caractère non-destructif ainsi qu'en sa capacité à sonder toutes les fréquences infrarouges simultanément via un interféromètre de Michelson où l'un des miroirs se déplace. Ce signal comportant l'ensemble des informations de la source, il faut le « décoder » via les outils mathématiques que sont les transformées de Fourier. Un spectre d'absorption s'obtient ainsi par traitement mathématique de l'interférogramme, opération effectuée automatiquement par un logiciel, illustré en Figure 2-9. Enfin, chaque pic du signal de sortie est identifié.

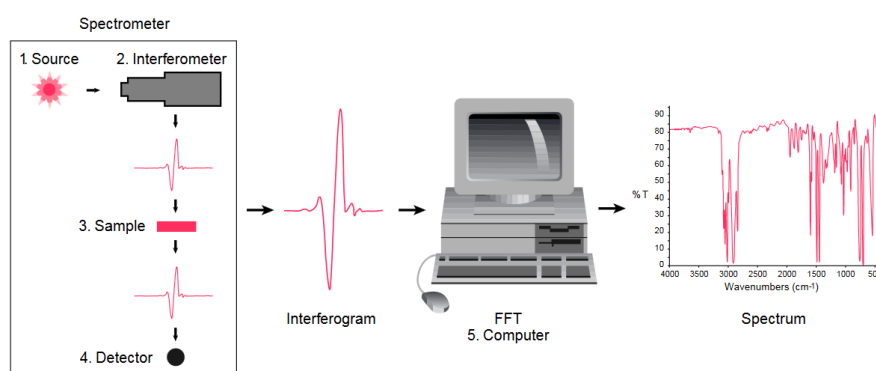


Figure 2-9. Schéma de principe d'une mesure FTIR (d'après [15]).

La mesure a lieu dans une enceinte fermée, une circulation de  $N_2$  permet de réduire la présence l'humidité. La première étape consiste à mesurer un spectre de référence, caractéristique du substrat vierge et des gaz présents dans l'enceinte. Cette référence est ensuite soustraite à la mesure de l'échantillon (toujours en présence de  $N_2$  et du substrat sur lequel

repose le dépôt). Nous obtenons ainsi uniquement un spectre représentatif de la couche déposée sur le substrat. L'appareil utilisé dans cette étude est un VERTEX 70 de gamme totale  $400\text{cm}^{-1}$  à  $4000\text{cm}^{-1}$ .

### **2.4.3. Microscopie électronique en transmission**

La préparation des échantillons ainsi que les images en microscopie électronique en transmission ont été réalisées au Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing (UMS 3623) à Toulouse par Laurent Weingarten et Dr. Alessandro Pugliara. L'appareil utilisé est un MET JEM 2100F, de marque JEOL et de résolution 2,3 Å.

La microscopie électronique en transmission a été mise au point entre 1931 et 1933 par Dr. M. Knoll et Dr. E. Ruska, ce dernier fut remercié du prix Nobel de physique en 1986 pour ce procédé.

La microscopie électronique en transmission (TEM) n'utilise pas de lumière mais un faisceau d'électrons, qui de par leur dualité onde-corpuscule va permettre l'exploitation des interférences de l'onde électronique. L'utilisation d'électrons permet de s'affranchir du facteur limitant qu'est la longueur d'onde de la lumière pour minimiser la limite de résolution du microscope.

Le microscope est constitué d'une source à électrons, de lentilles électromagnétiques et d'un détecteur d'électrons (détecteur par phosphorescence ici). L'échantillon étudié est placé sur le trajet optique des électrons, mais doit avoir été suffisamment aminci par érosion ionique au préalable pour ne pas en stopper la propagation. Les atomes en présence vont dévier localement les électrons du faisceau par diffraction électronique, et interférer avec l'onde électronique. Le faisceau résultant est à nouveau agrandi par des lentilles avant la détection. Ce procédé permet un agrandissement jusqu'à l'échelle atomique.

Les électrons incidents sont générés soit par émission thermionique en chauffant à haute température un filament (en tungstène pendant des décennies, puis supplanté par de l'hexaborure de lanthane LaB<sub>6</sub>, pour son haut rendement d'émission dû à un faible travail de sortie, 30 fois plus efficace que le tungstène) ou par l'extraction par émission de champ froid (cold field emission gun - C-FEG) à partir d'une pointe en tungstène extrêmement fine à température ambiante. Une pointe de tungstène de 100nm de rayon de courbure à l'entrée d'une différence de potentiel de 1kV permet d'obtenir les champs électriques de  $10^7$  V/cm requis pour l'émission d'électrons par effet tunnel. Un tel dispositif délivre des flux d'électrons près de  $10^6$  fois supérieurs à ceux issus du filament en tungstène classique. Cependant, de telles

performances nécessitent une qualité de vide optimale, car la moindre couche moléculaire adsorbée sur la pointe ou son oxydation dégradera les propriétés émissives.

L'optimal est une combinaison des deux méthodes nommée source Schottky à émission de champ (Schottky-field emission gun - S-FEG). Le microscope utilisé dans ces travaux exploite l'émission Schottky W/ZrO. Les canons C-FEG et S-FEG sont des sources d'électrons très cohérentes et lumineuses tandis que la source thermionique fournit un faisceau plus intense mais peu cohérent. Ensuite, le faisceau est accéléré jusqu'à 200 kV (pour cet appareil) et le système de lentilles permet de définir le faisceau (taille de la sonde, angle de convergence, dose d'électrons).

L'onde électronique interagit ensuite avec l'échantillon à travers divers processus de diffusion (élastique et inélastique). L'onde d'électrons sortant de l'échantillon est traitée par la lentille de l'objectif pour former un motif de diffraction de l'échantillon.

Les informations issues de l'image réelle sont complétées par les informations obtenues dans l'espace réciproque en mode de diffraction. Les différents modes d'imagerie utilisés dans ce travail sont présentés ci-dessous.

### 2.4.3.1. *Mode en champ clair*

Pour cette méthode d'imagerie, l'écran est placé dans le plan image. Un diaphragme est placé dans le plan focal. Seul le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon atteint ainsi l'écran. Les zones à forte diffraction apparaissent alors sombres.

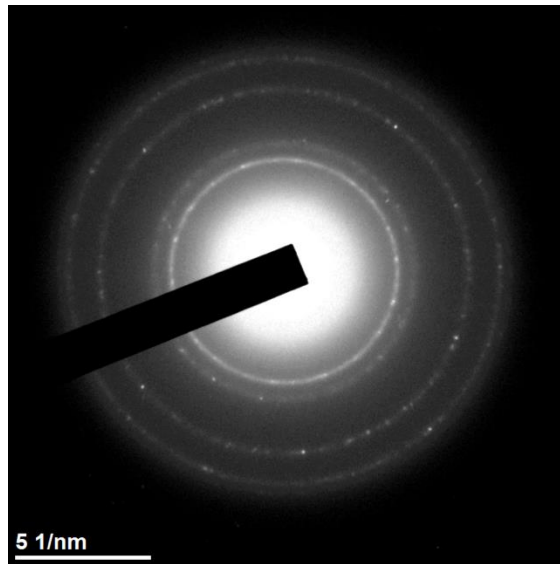
### 2.4.3.2. *Mode en champ sombre (High Angle Annular Dark Field HAADF)*

Cette méthode ne retient que les faisceaux diffusés. L'intensité détectée est proportionnelle au numéro atomique et donc à la masse des atomes, les plus légers ne seront donc pas détectables. Les images en champ sombre permettent de cartographier les atomes, mais ne sont pas suffisamment précises pour permettre leur quantification. Ce mode d'imagerie nous permettra de vérifier la position des atomes et donc de bien différencier les couches appartenant à l'échantillon de celles issues de la préparation pour le microscope.

### 2.4.3.3. *Mode diffraction*

Dans ce mode d'image, on ne regarde plus dans le plan image du système de lentilles mais dans le plan focal. La structure cristalline, lorsqu'ordonnée, compose l'un des 14 types de réseaux tridimensionnels de Bravais. Cette disposition périodique d'atomes forme des plans,

orientant la diffraction du faisceau électronique selon des directions privilégiées. Dans le cas monocristallin, les plans atomiques sont parallèles les uns aux autres, il en résulte une figure de diffraction discrète formée de points (voir Figure 2-10).



*Figure 2-10. Figure de diffraction électronique de AgNPs.*

Dans le cas polycristallin, les plans atomiques sont aussi parallèles les uns aux autres, mais leur direction varie d'une région à l'autre. Le faisceau d'électron traversant ces différentes régions, la variation des directions des plans atomiques engendre une figure de diffraction en forme de cercles concentriques. Leurs diamètres sont liés à la distance entre les plans atomiques. De ces distances sont identifiés les indices de Miller, soit l'orientation des plans cristallins. Dans le cas amorphe, aucune des structures ci-dessus n'est visible, hormis la tâche centrale, l'image reste sombre.

## **2.5. Caractérisation électrique des structures réalisées**

### **2.5.1. Mesure d'émission électronique**

De par leurs spécificités, les mesures d'émission secondaire requièrent un équipement dédié. Le Dispositif d'Emission Electronique Secondaire Sous faisceau d'Electrons (DEESSE) à l'ONERA (Centre de Toulouse) est un moyen expérimental permettant de mesurer les propriétés d'émission électronique de matériaux solides sous irradiation électronique, ionique ou photonique. Les canons à électrons permettent de travailler avec des énergies électroniques entre 1 eV et 22 keV. Le canon à ions permet des irradiations ioniques dans la gamme d'énergie

comprise entre 25 eV et 5 keV. Les mesures sont effectuées sous ultravide (jusqu'à  $10^{-8}$  Pa), qui n'est pas rompu lors de la mise en place des échantillons à l'aide d'un sas d'introduction où un vide poussé de  $10^{-6}$  Pa est réalisé, voir Figure 2-11. Le porte-échantillon est déplacé à l'aide d'un bras manipulateur compatible ultravide. Il est donc possible de déplacer l'échantillon au sein de l'enceinte sans rompre l'ultravide.

Un déplacement selon les trois axes spatiaux est possible ainsi que la rotation des échantillons autour de l'axe du bras manipulateur (X, Y, Z,  $\theta$ ). Les échantillons sont maintenus sur le porte échantillon par des disques adhérent en carbone adaptés pour le vide, qui permettent un contact électrique uniquement entre la face arrière des échantillons et le porte échantillon (métallique).

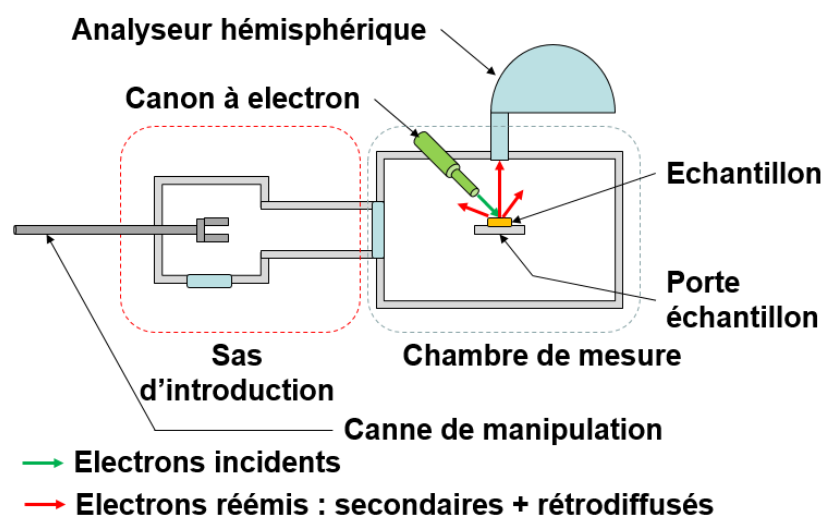


Figure 2-11. Schéma de DEESSE pour mesures TEEY, XPS, AES.

Les mesures effectuées sont principalement celles des propriétés d'émission électronique (rendements d'émissions TEEY, distributions énergétiques des électrons émis) sous irradiation par des photons, électrons ou ions. Dans le cadre de cette étude nous nous limiterons à l'irradiation électronique. Le dispositif DEESSE est également doté des moyens permettant d'analyser par différentes méthodes spectroscopiques la surface des matériaux étudiés.

Une photo du dispositif DEESSE est montrée sur la Figure 2-12. Les caractéristiques de ce dispositif sont les suivantes :

- Système de pompage : pompe primaire sèche à membrane et pompes turbo-moléculaires ;
- Vide limite :  $10^{-8}$  Pa dans la chambre d'analyse et  $10^{-6}$  Pa dans la chambre de transfert ;
- Température du porte-échantillon ajustable dans la gamme de la température ambiante à 350°C ;
- Irradiation électronique par pulses ou en mode continu :  
Canons à électrons Kimball Physics 1 eV - 2 keV et Staib 1 keV - 22 keV ;
- Source à ions (Ar, Xe, H) de 25 eV - 5 keV ;
- Angle d'incidence variable de la normale à rasante ;
- Analyses de surface in situ : Spectroscopie d'Electrons Auger (AES), spectroscopie des photoélectrons (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) et spectroscopie des pertes d'énergies (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) ;
- Analyseur de gaz par spectroscopie de masse Pfeiffer QME220 ;
- Mesure de courant incident par cage de Faraday ;
- Mesure du potentiel de surface par une sonde de Kelvin (1V-10 kV).

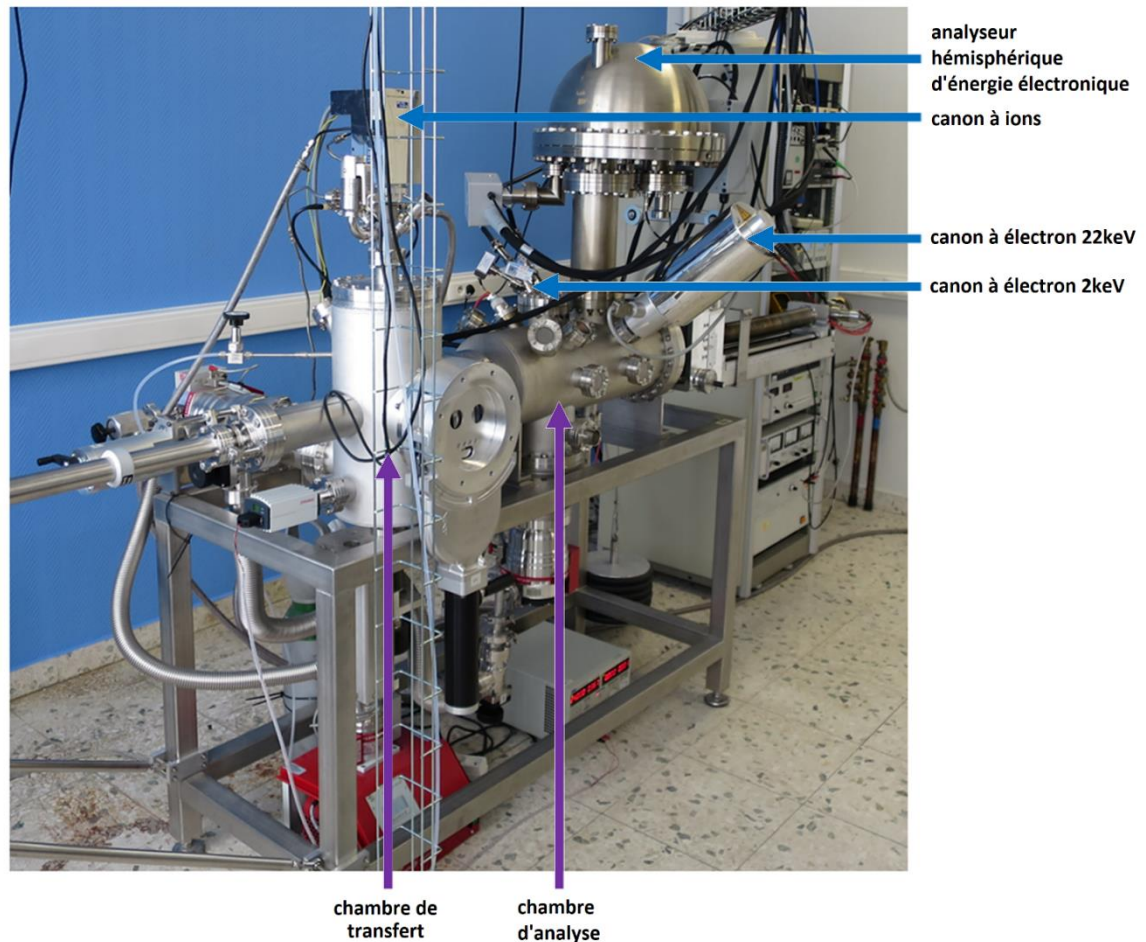


Figure 2-12. Dispositif DEESSE à l'ONERA pour les mesures d'émission électronique (d'après [16]).

Lors de l'utilisation d'un canon à électrons, comme dans ce travail, il est important de respecter un temps de chauffe du canon pour obtenir des résultats reproductibles. En effet, dans le cas contraire, le courant incident est susceptible de varier en fonction du temps dû à la décontamination progressive de la cathode émissive et de sa stabilisation en température. Les mesures TEEY ont ainsi été effectuées seulement une fois le courant stable (variation < 1%), soit après un temps de chauffe de 30min à 1h en moyenne dans des conditions d'ultravide.

#### 2.5.1.1. Méthodologie pour mesurer le TEEY des métaux

Le TEEY est un rendement d'émission d'électrons lorsque le matériau est soumis à une irradiation. Afin de déterminer le rendement d'émission électronique total TEEY, nous mesurons pendant l'irradiation électronique le courant en face arrière de l'échantillon,  $I_E$ . Deux configurations sont nécessaires à la mesure du TEEY, une afin de mesurer le courant incident  $I_0$  issu du canon à électrons, l'autre afin de mesurer le courant que forme l'émission des

électrons secondaires. La Figure 2-13 schématise les deux configurations permettant la mesure du rendement d'émission électronique total.

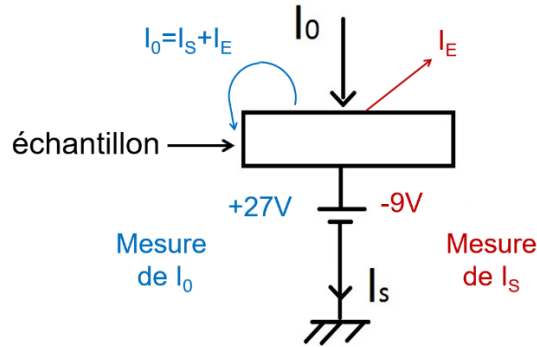


Figure 2-13. Schématisation des deux configurations permettant la mesure du TEEY.

En configuration de polarisation positive de la face arrière de l'échantillon, les électrons émis par l'échantillon sont recollectés, le courant mesuré en face arrière correspond donc approximativement au courant incident  $I_0$ .

En configuration de polarisation négative, les électrons émis par l'échantillon ne sont pas recollectés par le porte échantillon. On réalise alors des mesures du courant de sortie  $I_S$ . Le courant des électrons émis par l'échantillon s'écrit alors simplement par la loi des nœuds :

$$I_e = I_0 - I_S \quad \text{Équation 2-3}$$

avec  $I_e$  le courant d'émission, et  $I_S$  le courant échantillon, autrement dit le courant de sortie.

Le rendement d'émission électronique total TEEY (noté  $\sigma$ ) est le rapport entre le nombre de charges émis et le nombre de charges incidentes. En cas de mesures des courants ce rapport s'écrit :

$$\sigma = \frac{I_e}{I_0} \quad \text{Équation 2-4}$$

Expérimentalement on mesure  $I_0$  et  $I_S$ . En utilisant l'équation 2-3 pour le courant d'émission, la formule précédente se réécrit :



$$\sigma = \frac{I_e}{I_0} = \frac{I_0 - I_s}{I_0} = 1 - \frac{I_s}{I_0} \quad \text{Équation 2-5}$$

### 2.5.1.2. Méthodologie pour mesurer le TEEY des diélectriques. Spécificités.

La méthode des courants exploitée permet de travailler avec un flux électronique incident continu [16, 17] ou pulsé [19]. Le régime continu peut être utilisé pour les conducteurs mais est inadapté à l'étude des diélectriques qui se chargent électriquement au fil de l'irradiation, engendrant un décalage en énergie des électrons primaires ainsi qu'une amplitude du TEEY variable [20]. Dans le cas de matériaux diélectriques nous utilisons le régime pulsé pour éviter au maximum le chargement de l'échantillon cible. Seul le régime pulsé doit être utilisé avec les diélectriques, qui présentent une faible conductivité, pour être en mesure de compenser les effets de charges dus au faisceau incident et à l'émission électronique. Suite au pulse, on observe une décroissance des courants mesurés [21]. Les équations précédentes sont donc adaptées, en mesurant non plus les courants mais les charges en intégrant les signaux. En effet, l'intensité en ampère multipliée par la durée du pulse égale une charge en Coulomb. Expérimentalement, pour chaque diélectrique il est nécessaire de trouver le compromis entre une durée de pulse minimale et un signal suffisant et non bruité. Dans notre cas nous utilisons des pulses de 10 à 100  $\mu$ s. Les courants mesurés sont de l'ordre de la dizaine de nano ampère, un convertisseur courant-tension à fort gain est placé en entrée de l'oscilloscope pour la mesure du courant s'écoulant entre la masse et le porte-échantillon.

### 2.5.2. Analyse de surface de l'échantillon par les modules complémentaires du dispositif DEESSE (XPS et AES)

Le TEEY étant représentatif des quelques premiers nanomètres de la surface, il est nécessaire d'analyser la couche de contamination des échantillons. Pour cela le dispositif DEESSE est équipée d'un analyseur hémisphérique Omicron Nanotechnology EA125 fonctionnant entre 1 eV et 2 keV qui, associé à une source de rayons X ou un canon à électrons, permet les analyses de type :

- X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
- Auger Electron Spectroscopy (AES)

Lors des mesures XPS [22], le spectromètre mesure l'énergie cinétique  $E_k$  des électrons émis des couches de cœur des atomes, en réponse à un rayon de photon X incident. L'énergie

de liaison de l'électron est un paramètre qui identifie spécifiquement l'électron, son atome parent ainsi que son niveau atomique selon  $E_B = h\nu - E_k - W$  avec  $h\nu$  l'énergie du photon, et  $W$  la fonction de travail du spectromètre. Les électrons de cœur excités qui s'échappent sans perte d'énergie forment un pic peu étendu caractéristique de la composition du matériau sondé. Une fois qu'un photoélectron a été émis, l'atome ionisé doit se relaxer. Ceci peut être réalisé par l'émission d'un photon à rayons X, connu sous le nom de fluorescence X. L'autre possibilité est l'éjection d'un électron Auger. Ainsi, les électrons Auger sont produits par le processus XPS, souvent appelé X-AES (spectroscopie électronique Auger induite par rayons X). Le X-AES, bien qu'il ne soit pas très répandu, peut fournir de précieuses informations chimiques sur un atome.

Le principe de l'AES [22] est similaire à celui de l'XPS, cependant cette fois la particule incidente est un électron. Celui-ci engendre l'éjection d'un électron K. Le matériau va alors reconfigurer les couches électroniques en vue d'une meilleure stabilité, et ce via la transition d'un électron d'un niveau énergétique supérieur. Le trou est alors situé sur la couche  $L_{2,3}$ . En accord avec le principe de conservation d'énergie, un autre électron doit être éjecté de l'atome, un électron  $L_{2,3}$ . Ce phénomène de relaxation de l'atome implique donc l'émission de 2 électrons, un noté K, et un noté  $L_{2,3}$ , pour former une paire  $KL_{2,3}L_{2,3}$  (ou KLL) d'électron Auger. C'est l'énergie cinétique de l'électron Auger  $E_{KL_{2,3}L_{2,3}}$  qui caractérise le matériau, et peut être écrite comme une fonction de  $E_K$ ,  $E_{L_{2,3}}$  et  $Z$  le numéro atomique de l'atome.

D'autres modes de relaxation sont possibles, comme par exemple l'émission d'un photon X, permettant l'EPMA (Electron Probe MicroAnalysis) utilisée pour différents types de microscopes électroniques.

### **2.5.3. Mesures de la constante diélectrique, mesures dynamiques**

Les caractérisations de la constante diélectrique des matrices  $\text{SiO}_2$  ont été réalisées via un spectromètre diélectrique 4284A Hewlett packard de type « pont d'impédance ». Une tension est appliquée entre le substrat conducteur et la surface de l'échantillon. Dans le cas d'un matériau isolant, une métallisation en surface est alors nécessaire. Les caractéristiques de cet appareil sont les suivantes :

- gamme de fréquences : 20 Hz à 1 MHz ;
- température de mesure : température ambiante ;
- atmosphère : air ;

- gamme de tension AC : 5 mV à 20 V<sub>rms</sub> ;
- gamme de tensions DC : 0.5 à 1.5 V ;
- gamme de courant : 50μA à 100 mA<sub>rms</sub> ;
- épaisseur échantillon : 100 nm à quelques mm ;
- échantillons métallisés (Au, Al, Ag) : 50-60 nm minimum.

La spectroscopie diélectrique permet de mesurer la permittivité diélectrique, ses parties réelles  $\epsilon'$  et imaginaires  $\epsilon''$ , ainsi que les pertes diélectriques  $\tan(\delta)$ . Partie imaginaire et pertes diélectriques renvoient à la dissipation de l'énergie par le matériau, tandis que la partie réelle de la constante diélectrique permet de quantifier la polarisabilité du matériau. L'appareil de mesure applique une tension sinusoïdale aux bornes de l'échantillon, puis enregistre le déphasage  $\theta$  de la tension par rapport au courant ainsi que l'amplitude de ce dernier. Une schématisation de la mesure est représenté en Figure 2-14.

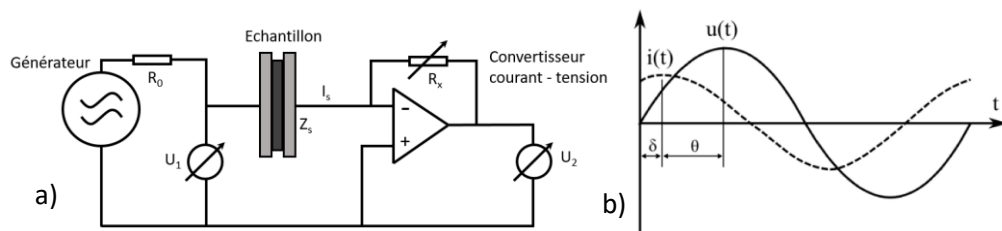


Figure 2-14. Principe de mesure en spectroscopie diélectrique (a) et forme des signaux (b).

Le rapport entre l'amplitude de la tension et celle du courant définit le module de l'impédance complexe :  $|Z^*| = U_0/I_0$ . Le déphasage  $\theta$  entre la tension  $u(t)$  et le courant  $i(t)$  donne accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe. L'impédance complexe s'exprime alors :

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = \frac{U_0}{I_0} [\cos \theta(\omega) + j \sin \theta(\omega)] \quad \text{Équation 2-6}$$

La capacité géométrique sans la contribution du diélectrique solide s'écrit :

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d} \quad \text{Équation 2-7}$$

Où  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$  est la permittivité du vide,  $d$  l'épaisseur d'isolant (m) et  $S$  la surface des électrodes ( $\text{m}^2$ ).

La permittivité diélectrique complexe et le facteur de pertes diélectriques sont donnés par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{-j}{\omega Z^*(\omega) C_0} = \frac{-j d Y^*(\omega)}{\omega \varepsilon_0 S} \quad \text{Équation 2-8}$$

$$\tan[\delta(\omega)] = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = -\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad \text{Équation 2-9}$$

Où :  $\delta = \pi/2 - \theta$  définit l'angle de pertes diélectriques (rad).

$Y^*$  : admittance complexe (S).

En spectroscopie diélectrique, les grandeurs  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  sont connues indirectement par l'équation 2-9. Pour déterminer ces grandeurs, on utilise généralement un schéma électrique équivalent simple qui peut être assimilé à un condensateur imparfait. Le comportement diélectrique d'un isolant peut se représenter par un schéma électrique équivalent constitué de composants passifs  $R$  et  $C$ . Le schéma le plus simple, correspondant à une relaxation de Debye, est un circuit constitué d'une résistance et d'une capacité en série ou en parallèle. Ici, le schéma d'une résistance et d'une capacité en parallèle ( $R_p // C_p$ ) a été choisi comme le schéma électrique équivalent de l'isolant.

L'expression de l'admittance complexe  $Y^*$  qui représente ce schéma électrique équivalent s'écrit alors :

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{1}{R_p(\omega)} + j\omega C_p(\omega) \quad \text{Équation 2-10}$$

En injectant l'équation 2-10 dans l'équation 2-8, les valeurs respectives des permittivités réelle et imaginaire et du facteur de pertes diélectriques sont déduites :

$$\varepsilon' = \frac{C_p d}{\varepsilon_0 S} \quad \text{Équation 2-11}$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{R_p \varepsilon_0 S \omega} \quad \text{Équation 2-12}$$

$$\tan \delta = \frac{1}{R_p C_p \omega} \quad \text{Équation 2-13}$$

Ces grandeurs permettront l'analyse des mécanismes de polarisation dans les couches minces diélectriques.

Les mesures de constante diélectrique peuvent être réalisées sur une large gamme de fréquence, bien que souvent la valeur de référence rapportée dans la littérature pour un matériau inorganique corresponde à celle mesurée à 1kHz. La gamme en fréquence choisie est 10 à 10<sup>5</sup> Hz.

Une calibration doit au préalable être réalisée afin de tenir compte des capacités introduites par la cellule de mesure et son câblage. Pour s'en affranchir, 2 mesures sont effectuées en l'absence de l'échantillon :

➤ Mesure en circuit ouvert (OPEN) : ici les électrodes inférieure et supérieure ne sont pas en contact, mais séparées d'une distance qui fait approximativement l'épaisseur de l'échantillon. Cette mesure « de l'air » va permettre à l'appareil d'ajuster sa calibration en supprimant les capacités parasites.

➤ Mesure en court-circuit (SHORT) : dans cette configuration les électrodes sont en contact, permettant à la calibration de prendre en compte les impédances parasites telles celles des câbles.

Pour finir, lors du contact entre le connecteur métallique (laiton doré) et l'échantillon, la rugosité de surface forme des « poches d'air », générant des capacités parasites. Une planéité parfaite entre électrode et échantillon étant impossible, une métallisation de la surface de l'échantillon est nécessaire. Cette dernière répartit le champ électrique et permet de s'affranchir du problème de capacités parasites (Figure 2-15).

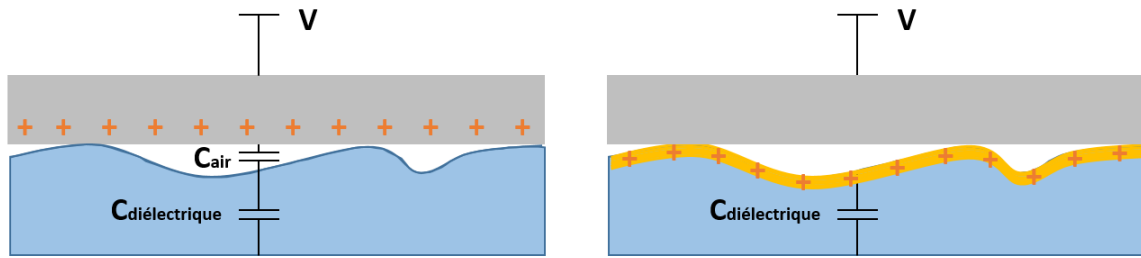


Figure 2-15. Schéma du contact entre le connecteur métallique et l'échantillon.

Ces poches d'air peuvent être dues à la rugosité de surface de l'échantillon, ou à la rugosité de surface de l'électrode métallique de l'appareil de mesure.

#### 2.5.4. Mesures de courants à champs forts : caractéristique $I(V)$

Le montage expérimental pour les mesures de caractéristiques courant-tension  $I(V)$  est schématisé sur la Figure 2-16. La mesure du courant  $I$  en fonction de la tension appliquée  $V$  (ou densité du courant  $J$  en fonction du champ électrique  $F$ ) permet d'observer le comportement électrique du matériau sous contrainte électrique.

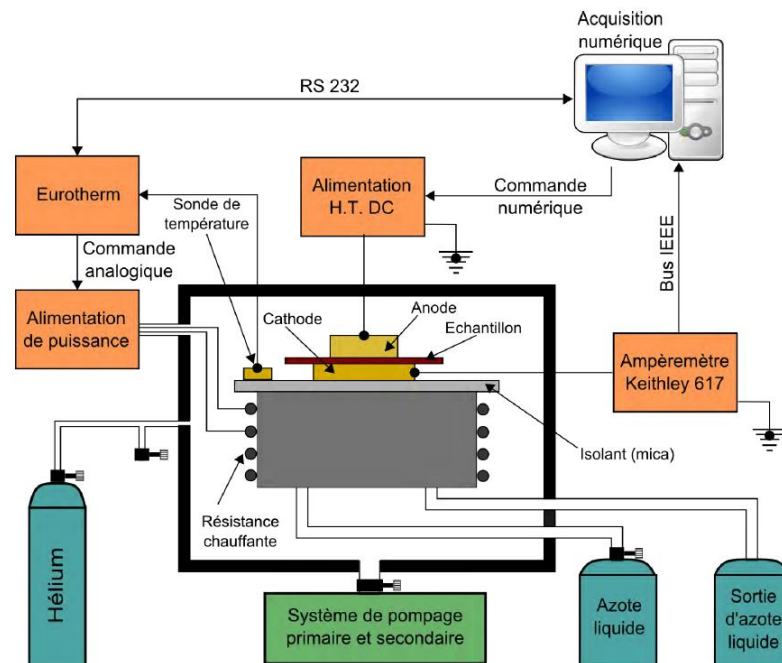
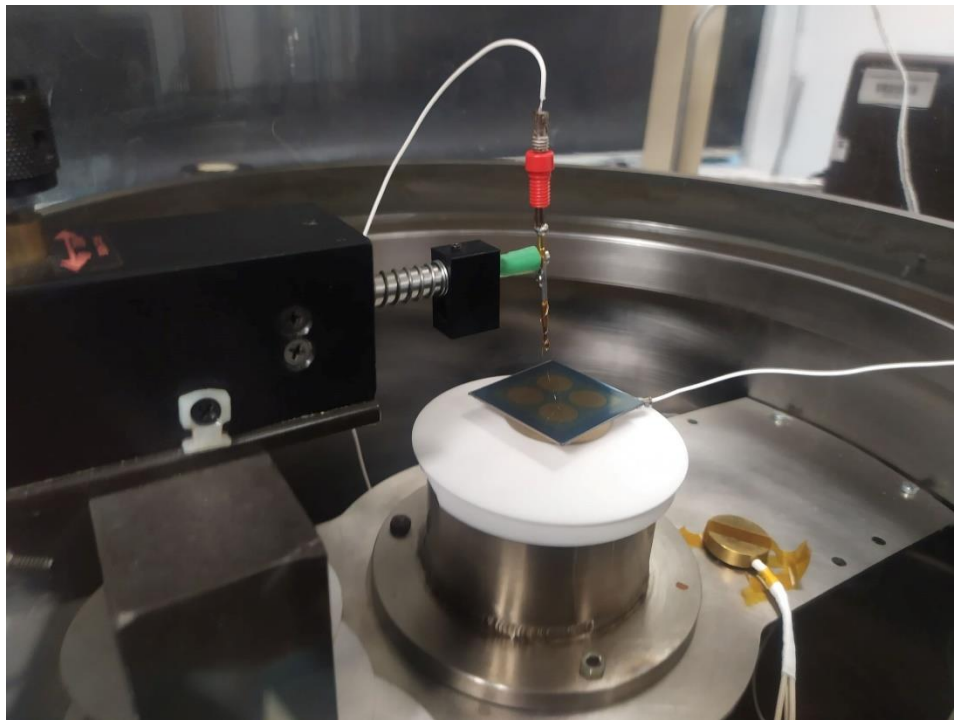


Figure 2-16. Dispositif expérimental des mesures de courant à champs forts.

L'échantillon se compose d'un substrat d'inox sur lequel la couche mince à caractériser a été déposée. Quatre électrodes d'or (diamètre 10 mm, épaisseur 150 nm) ont ensuite été

déposée en face avant Figure 2-17, formant ainsi 4 capacités Métal/Isolant/Métal qui serviront aux mesures de courants et aux mesures de spectroscopie diélectrique.



*Figure 2-17. Photo de la pointe de contact du dispositif expérimental de mesure de courant à champs forts.*

Le champ est généré aux bornes de l'échantillon par une alimentation haute tension continue, de tension maximale 6,2kV. Le courant traversant l'échantillon est mesuré via un ampèremètre Keithley 617 avec une précision de  $5 \times 10^{-15}$  A connecté à la cathode (électrode inférieure).

L'échantillon peut être maintenu en vide primaire ou secondaire. Tension et température sont contrôlées selon le protocole choisi, appliqué par ordinateur. Une résistance chauffante permet de monter en température jusqu'à 300°C, tandis qu'un refroidissement par circulation d'azote permet d'atteindre -150°C. L'enceinte peut aussi être remplie d'hélium, qui est un gaz inerte mais bon conducteur thermique ( $\chi = 2,07 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

L'humidité est un paramètre qui a une forte influence sur la résistivité des matériaux isolants [25]. Pour cette raison, les mesures ont lieu dans un vide primaire d'environ 0,1 Pa à température ambiante.

Le protocole de mesure, illustré en Figure 2-18(a) consiste en une succession de paliers croissants de 0V à 100V. Chaque palier de tension d'une durée de 100s est suivi d'un temps équivalent de dépolarisation à 0V pour laisser relaxer le matériau.

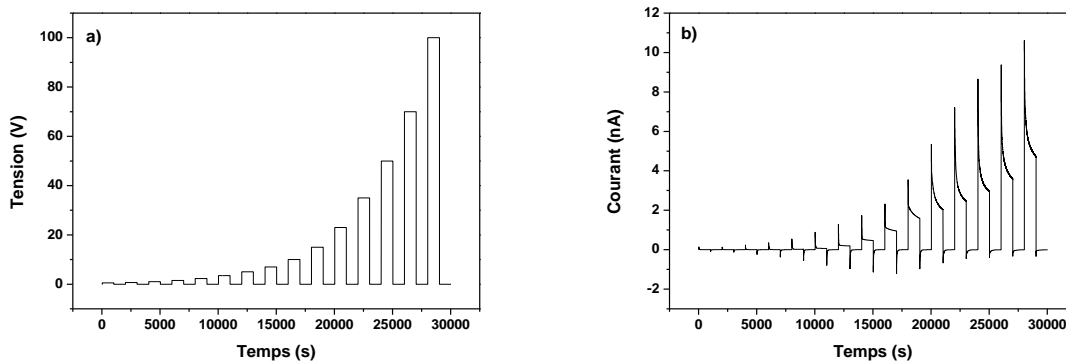


Figure 2-18. Protocole de tension en fonction du temps (a), et courant en résultant (b).  
La durée de chaque palier est de 1000s.

Lorsqu'on applique un échelon de tension à un isolant, on observe dans le circuit extérieur un courant décroissant dans le temps qui tend à se stabiliser à une valeur constante tel qu'illustré en Figure 2-18. La partie transitoire de ce courant correspond au courant de charge dont la valeur stable, dite permanente, est appelé courant de conduction. En soustrayant au courant de charge le courant permanent on obtient le courant d'absorption. Une fois le régime permanent atteint, l'échantillon est mis en court-circuit et le courant que l'on mesure est appelé courant de décharge.

L'analyse de ces courants transitoires (Figure 2-18(b)) permet d'extraire le courant de conduction (pris comme la moyenne du courant de polarisation sur les 10 dernières secondes du palier de tension) pour chaque valeur de tension et de tracer les caractéristiques  $I(V)$  ou  $J(F)$ .

L'exploitation de ces caractéristiques permettent :

- de comparer le comportement électrique des différentes couches réalisées, et notamment d'observer l'impact de l'incorporation d'un plan de nanoparticules d'argent
- de calculer la résistivité (ou conductivité) électrique des couches aux basses tensions
- d'observer le champ seuil qui sépare le comportement ohmique du comportement non linéaire généralement observé à champ fort



- de relever la tension de claquage de la couche lorsque celui-ci se produit (le courant mesuré est alors égal au courant maximum délivré par la source, soit 3mA)
- d'identifier les mécanismes responsables de la conduction aux tensions élevées à l'aide de modèles théoriques de conduction (effet Schottky, effet tunnel...).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Perrin, B. Despax, et E. Kay, "Optical properties and microstructure of gold–fluorocarbon-polymer composite films," *Phys. Rev. B*, vol. 32, n° 2, p. 719, 1985.
- [2] B. Despax et P. Raynaud, "Deposition of "Polysiloxane" Thin Films Containing Silver Particles by an RF Asymmetrical Discharge," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, n° 2, p. 127-134, févr. 2007.
- [3] A. Pugliara, C. Bonafos, R. Carles, B. Despax, et K. Makasheva, "Controlled elaboration of large-area plasmonic substrates by plasma process," *Mater. Res. Express*, vol. 2, n° 6, p. 065005, juin 2015.
- [4] L. Milliere, "Maîtrise des interfaces pour le contrôle de l'injection de charges," thèse Université Paul Sabatier de Toulouse (UT3 Paul Sabatier), 2015.
- [5] J. C. Pickering et V. Zilio, "New accurate data for the spectrum of neutral silver," *Eur. Phys. J. D*, vol. 13, n° 2, p. 181-185, janv. 2001.
- [6] G. Norlén, "Wavelengths and Energy Levels of Ar I and Ar II based on New Interferometric Measurements in the Region 3 400-9 800 Å ", *Phys. Scr.*, vol. 8, n° 6, p. 249-268, déc. 1973.
- [7] D. Magni, C. Deschenaux, C. Hollenstein, A. Creatore, et P. Fayet, "Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 34, n° 1, p. 87-94, janv. 2001.
- [8] B. Despax, K. Makasheva, et H. Caquineau, "Cyclic powder formation during pulsed injection of hexamethyldisiloxane in an axially asymmetric radiofrequency argon discharge," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 9, p. 093302, nov. 2012.
- [9] F. Bernoux, J. Piel, B.Castellon, C. Defranoux, J. Lecat, P. Boher, J. Stelhlé,, "Ellipsometrie - instrumentation et applications," in *Mesures - Analyse / Mesures mécaniques et dimensionnelles*, Techniques de l'ingénieur, 2003.
- [10] F. Bernou, J. Piel, B.Castellon, C. Defranoux, J. Lecat, P. Boher, J. Stelhlé, "Ellipsométrie - Théorie ", in *Mesures - Analyse / Mesures mécaniques et dimensionnelles*, Techniques de l'ingénieur., 2003, p. 14.
- [11] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Ann. Phys.*, vol. 416, n° 7, p. 636-664, 1935.
- [12] R. Clausius, *Die Mechanische Behandlung der Electricität*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1879.
- [13] A. R. Forouhi et I. Bloomer, "Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 34, n° 10, p. 7018-7026, nov. 1986.
- [14] A. R. Forouhi et I. Bloomer, "Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 38, n° 3, p. 1865-1874, juill. 1988.
- [15] Thermo Nicolet, "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, " 2001.
- [16] M. Belhaj , "New secondary electron and irradiation facilities at ONERA : a bridge between eV and MeV energy range," *Proc. MULCOPIM 2014*, n° 1, p. 1-6.
- [17] W. S. M. Werner *et al.*, "Contribution of surface plasmon decay to secondary electron emission from an Al surface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 18, p. 14-17, 2011.

- [18] N. Hilleret, C. Scheuerlein, et M. Taborrelli, “ The secondary-electron yield of air-exposed metal surfaces,” *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 76, n° 7, p. 1085-1091, mai 2003.
- [19] I. L. Krainsky et G. G. Lesny, “ Simple device for monitoring secondary electron emission of materials in the pulse mode,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 69, n° 4, p. 1916, 1998.
- [20] Q. Wei, S. Wu, K. Wei, J. Li, W. Hu, et J. Zhang, “ Preparation of MgO/Au Multilayer Composite Films and Related Studies on Secondary Electron Emission Effect,” *J. Electron. Mater.*, vol. 47, n° 1, p. 385-393, janv. 2018.
- [21] J. Cazaux, “ Some considerations on the secondary electron emission,  $\delta$ , from  $e^-$  irradiated insulators,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 2, p. 1137-1147, janv. 1999.
- [22] J. F. Watts et J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. Chichester, West Sussex, England ; New York: J. Wiley, 2003.
- [23] J. Hillier et R. F. Baker, “ Microanalysis by Means of Electrons,” *J. Appl. Phys.*, vol. 15, n° 9, p. 663-675, sept. 1944.
- [24] F. Hofer, F. P. Schmidt, W. Grogger, et G. Kothleitner, “Fundamentals of electron energy-loss spectroscopy,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 109, p. 012007, févr. 2016.
- [25] C. Menguy, “ Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides,” *Techniques de l'Ingénieur* D2310 p. 36, 1997.

# CHAPITRE III



### **CHAPITRE 3. ETUDES STRUCTURALES DES COUCHES MINCES DIELECTRIQUES NANOSTRUCTUREES A BASE DE NANOPARTICULES D'ARGENT ENTERREES DANS UNE MATRICE DE SILICE**

Le comportement électrique de couches diélectriques nanocomposites peut être fonction de nombreux paramètres, telle la taille des nanoparticules, leur disposition au sein de la matrice diélectrique, mais aussi l'épaisseur totale de diélectrique, la composition élémentaire de la matrice hôte, son ordre interne et bien d'autres. Afin d'approfondir notre compréhension des phénomènes physiques en jeu intervenant dans l'injection, le transport et l'émission des charges électriques, nous avons réalisé une analyse complète sur les différents paramètres structuraux, permettant d'évaluer l'impact individuel de chacun sur la réponse des nanocomposites sous contraintes électriques.

Les épaisseurs des couches minces de silice étudiées sont dans la gamme allant de quelques nm à la centaine de nm. L'utilisation de différents modèles théoriques pour évaluer cette épaisseur par ellipsométrie spectroscopique sera investiguée. A composition identique, l'organisation de la matrice diélectrique déterminera sa densité, sa porosité, sa conductivité *etc.* Nous allons dans ce chapitre comparer en premier lieu la silice réalisée par oxydation à haute température des substrats de Si, nommée silice thermique et notée  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$ , à la silice plasma, notée  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ . La présence de contaminants en surface sera aussi investiguée en vue de pouvoir considérer son impact sur l'émission électronique.

Enfin, une fois les matrices de silice seules étudiées, des échantillons nanocomposites contenant un plan d'AgNPs seront observés au microscope électronique, permettant de lier les conditions expérimentales de dépôt par plasma avec les dimensions finales des couches nanocomposites, dont la distribution en taille des AgNPs ainsi que leur répartition au sein de la matrice de silice.

En fin de chapitre, le Tableau 3-5 indique les échantillons sélectionnés pour les études de comportement électrique de cette thèse, ainsi que leur structure associée.

#### **3.1. Silice thermique – un matériau modèle dans l'étude du phénomène d'émission électronique**

Tel qu'indiqué au chapitre précédent, 5 types de substrat Si ont été utilisés pour l'oxydation thermique. Ces types sont faiblement et fortement dopés au phosphore, de type n, notés n+ et n++, intrinsèque notés I, et faiblement et fortement dopés au bore, de type p, notés p+ et p++. Nous avons utilisé cinq échantillons pour chaque type ce qui constitue un ensemble

de 25 échantillons sur lesquels nous avons pu établir une statistique. Les wafers de silicium de différents dopages ont tous été oxydés simultanément, les conditions d'oxydation étaient donc identiques. La silice thermique sera notre référence grâce à sa qualité structurale. L'absence de contaminants à la surface et le nombre limité de défauts de son réseau nous permettront d'exclure leur implication dans les phénomènes électriques observés.

### 3.1.1. Mesures d'épaisseurs

En Figure 3-1 sont représentées les mesures des grandeurs  $\cos(\Delta)$  et  $\tan(\Psi)$  obtenues par ellipsométrie spectroscopique comparées à une modélisation via le modèle de Bruggeman afin d'évaluer l'épaisseur de la couche mince au point de mesure. On observe ici une excellente cohérence entre les valeurs expérimentales et théoriques avec un coefficient de corrélation de  $R^2 = 0,9995$ .

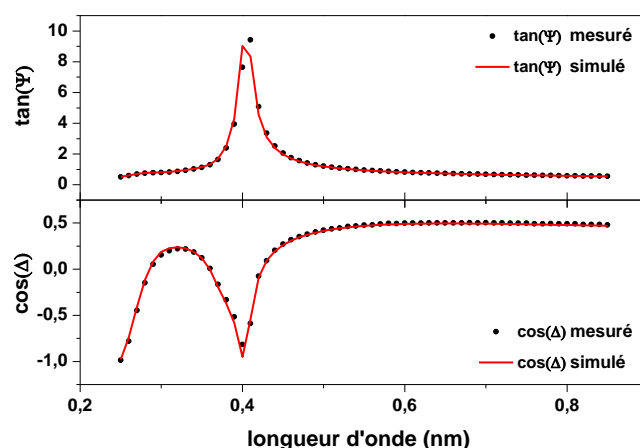


Figure 3-1. Superposition des mesures et modélisation via le modèle de Bruggeman d'une couche mince de  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$  d'épaisseur  $90,5 \pm 0,05\text{nm}$  (substrat Si dopé bore, type p++) pour évaluation de l'épaisseur.

Il est possible d'évaluer l'épaisseur en plusieurs points, afin de réaliser une cartographie des échantillons et d'évaluer leur homogénéité en épaisseur. La cartographie d'une couche de silice en fin d'oxydation, en Figure 3-2, comprend 37 points de mesure en coordonnées polaires avec une mesure tous les 7mm et tous les  $30^\circ$ . On observe sur celle-ci que l'écart entre l'épaisseur minimale et maximale est de 3,0nm. Cette couche de  $\text{SiO}_2$ , de même que les autres mesurées, comporte une épaisseur d'oxyde thermique homogène.

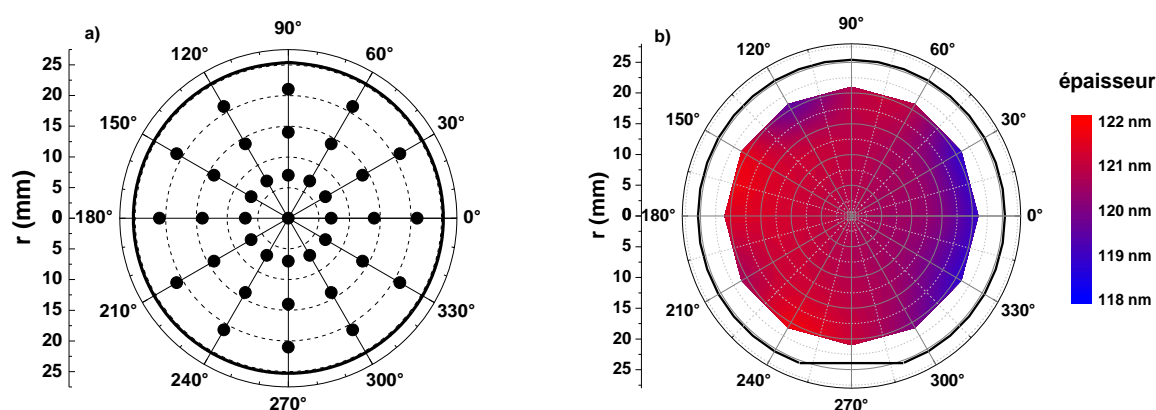


Figure 3-2. Protocole de distribution des points de mesure (a) et cartographie d'épaisseur (b) d'une couche mince de  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$  d'épaisseur  $120,6 \pm 3,0 \text{ nm}$  (substrat Si dopé p++).

Nous avons constaté après mesure par ellipsométrie de toutes couches de silice thermique élaborées que le type de dopage du substrat de Si influence l'oxydation. Les épaisseurs  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$  réalisées varient de 110 à 130 nm, voir Tableau 3-1. Les moyennes des épaisseurs sont réalisées sur un ensemble de 5 wafers par type de dopage. Rappelons que p+/n+ désigne les substrats faiblement dopés, et p++/n++ ceux fortement dopés.

Tableau 3-1. Epaisseurs des échantillons de silice thermique après réalisation selon le type de dopage du substrat.

Type dopage	p++	p+	intrinsèque	n+	n++
Epaisseur moyenne	110,5 $\pm 2,9 \text{ nm}$	111,8 $\pm 2,4 \text{ nm}$	121,1 $\pm 1,3 \text{ nm}$	121,9 $\pm 0,5 \text{ nm}$	129,4 $\pm 0,9 \text{ nm}$

### 3.1.2. Réduction de l'épaisseur des couches de silice thermique

L'étude de l'émission électronique en fonction de l'épaisseur de la silice thermique nécessite une réduction d'épaisseur des couches élaborées par oxydation thermique. La réduction d'épaisseur par l'acide fluorhydrique, telle que décrite en Chapitre 2, section 2.2 a l'avantage d'être d'une très bonne précision. Cette réduction peut être réalisée en une ou plusieurs étapes en vérifiant à chaque fois l'épaisseur par ellipsométrie. A titre d'exemple, le Tableau 3-2 montre qu'une précision fine de l'épaisseur peut être atteinte.



Tableau 3-2. Comparaison des épaisseurs visées et mesurées suite aux gravures chimiques.

<b>e (nm) visée</b>	10	10	10	30	60	90	90	90	90	90
<b>e (nm) mesurée</b>	11,1	9,1	10,0	30,2	61,1	91,5	90,4	90,5	89,4	90,3

Nous avons aussi réalisé une réduction de l'épaisseur de la couche de silice par érosion ionique directement disponible dans le sas d'introduction de l'équipement DEESSE avant la mesure de l'émission électronique. Cette méthode s'est cependant avérée non pertinente à notre étude dû à une forte inhomogénéité de l'épaisseur après érosion et une re-déposition d'espèces, ce qui empêche le contrôle de l'épaisseur dans la gamme de faibles épaisseurs ( $< 100$  nm). Les détails et résultats sont présentés en annexe 2.

### 3.1.3. Caractérisation structurale par FTIR

La mesure FTIR a pour but d'étudier les types de vibrations moléculaires au sein d'un matériau. Elle est réalisée en mode de transmission des couches de silice (thermique et plasma) sur des substrats de Si intrinsèques dans la gamme totale  $400\text{cm}^{-1}$  à  $4000\text{cm}^{-1}$ . Les substrats de type intrinsèques sont privilégiés pour ce type de mesure pour pouvoir éviter des perturbations dues aux interférences qu'engendre le dopage ainsi qu'aux absorptions importantes aux grandes longueurs d'ondes.

Pour les épaisseurs de silice largement inférieures à 100 nm, la couche mince ne présente pas suffisamment de matière pour engendrer une absorption significative dû à un seul passage de faisceau laser de l'appareil de mesure. Pour les épaisseurs plus importantes, un spectre FTIR typique d'une couche de silice thermique est présenté en Figure 3-3.

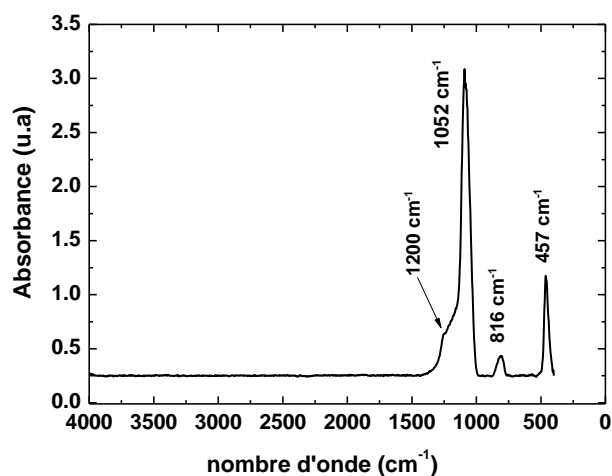


Figure 3-3. Spectre FTIR d'une couche  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$  d'épaisseur 91.5nm sur un substrat Si(1).

Sur ce spectre sont visibles la présence des 3 pics d'absorption caractéristiques du  $\text{SiO}_2$  [1]. En particulier, la vibration de balancement Si-O-Si à  $457 \text{ cm}^{-1}$ , le mode d'étirement symétrique à  $816 \text{ cm}^{-1}$  et le mode d'étirement asymétrique à  $1052 \text{ cm}^{-1}$  sont visibles. Un épaulement est présent à  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du  $\text{SiO}_2$ . La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic d'éloignement asymétrique Si-O-Si ( $1070 \text{ cm}^{-1}$ ) est de  $78 \text{ cm}^{-1}$ . Cette méthode montre l'absence d'élément chimique autre que Si et O dans le volume de la couche mince.

### 3.1.4. Caractérisation structurale par XPS de la surface des couches $\text{SiO}_2$ thermiques

L'estimation de contaminants en surface de la couche étudiée est indispensable pour l'interprétation des mesures d'émission électronique, dans l'idée de pouvoir évaluer le TEEY de la couche diélectrique. En effet le phénomène d'émission électronique est très sensible à la surface. Une couche contenant du carbone changerait grandement les résultats et ne serait pas représentatif de l'échantillon. L'exposition à l'air des échantillons est d'environ 30min entre la sortie de l'acide fluorhydrique (étape de gravure chimique), la vérification rapide de l'épaisseur à l'ellipsomètre et le transport pour une mise sous vide dans l'équipement DEESSE à l'ONERA. Ci suit en Figure 3-4 une mesure XPS obtenue sur une couche de  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$  montrant que les traces de carbone suite à la contamination sont négligeables. La proximité des deux

laboratoires LAPLACE et ONERA permet un transfert rapide tout en limitant l'exposition des échantillons à la contamination ambiante.

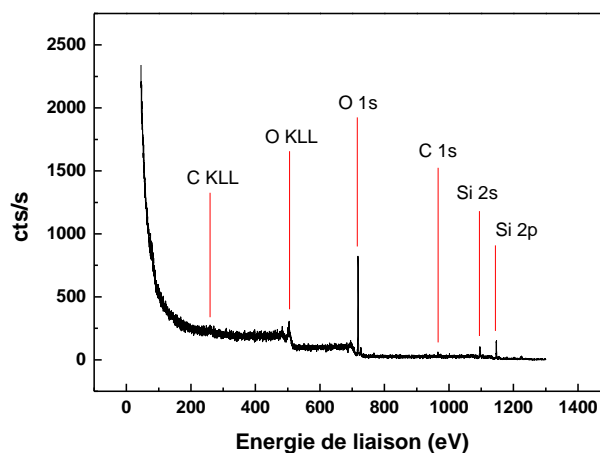


Figure 3-4. XPS d'une couche mince  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$  sur substrat  $\text{Si(I)}$  d'épaisseur 90,3nm.

La silice plasma étant élaborée différemment de la silice thermique, une composition et une contamination de la surface légèrement différente issue du gaz précurseur sont envisageables, et doivent donc être investiguées. Le sous chapitre suivant traite de cette investigation, et compare les propriétés structurales des silices thermiques et plasmas.

### 3.2. Elaboration et caractérisation des couches minces de silice plasma

Dans des nombreuses applications, y compris les applications spatiales, une modification de la surface et/ou des interfaces est recherchée. Afin de pouvoir moduler les propriétés des matériaux via un revêtement de surface, les couches minces peuvent être déposées par procédé plasma. Nous allons ici présenter les couches minces de silice plasma et de silice thermique afin de comparer les propriétés structurales de deux matériaux. Les échantillons de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  sont élaborés selon le protocole détaillé en Chapitre 2, section 2.3.2. Les substrats utilisés sont en inox de dimensions 33mm x 33mm adaptés au protocole de mesures électriques, afin de garantir le contact électrique en face arrière pour les mesures de TEEY, de la permittivité relative  $\epsilon_r$  et de conduction sous champs forts. L'épaisseur des couches minces déposées se situe entre 5nm et 200nm.

#### 3.2.1. Mesures d'épaisseurs, homogénéité du dépôt

Tel que décrit en Chapitre 2, section 2.4 les épaisseurs des couches minces ont été mesurées par ellipsométrie, en utilisant le modèle de Bruggeman, et le modèle de dispersion de Forouhi-Bloomer.

En ellipsométrie spectroscopique les grandeurs mesurées sont les angles ellipsométriques,  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$ , qui représentent les variations de l'intensité du champ et le déphasage après réflexion sur l'échantillon d'un faisceau lumineux linéairement polarisé. La Figure 3-5 illustre l'évolution des grandeurs  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$  en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 250 à 1000 nm, et ce selon des épaisseurs de couches minces de silice allant de 5,1nm à 97,8nm. Les grandeurs  $n$  et  $k$  indiquées dans la suite correspondent à une longueur d'onde de 632,8nm.

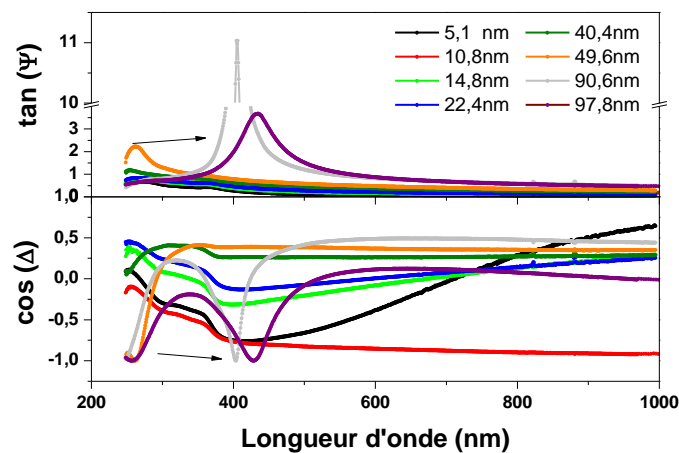


Figure 3-5. Mesures des grandeurs  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$  de différentes épaisseurs de couches minces de silice thermiques et plasmas.

Rappelons que dans le cas d'une modélisation via le modèle de Bruggeman, l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  de la silice sont fournis au modèle. En utilisant le modèle de Forouhi-Bloomer, les indices  $n$  et  $k$  sont des paramètres issus de la modélisation. Tel que décrit brièvement en Chapitre 2, section 2.4.1.3 dans ce cas on résout une loi de dispersion et en vue d'une convergence du système, une estimation des énergies  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et le gap  $E_{g04}$  caractéristiques du matériau est à renseigner par l'utilisateur au début de la simulation. Les paramètres obtenus du modèle sont alors les énergies  $A$ ,  $B$ ,  $C$  plus en adéquation avec les mesures de  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$ , ainsi qu'une estimation de l'épaisseur  $d$  et de l'énergie  $E_{g04}$ . Si la valeur de  $n$  trouvée après simulation correspond à celle de la silice ( $n = 1,45$  à 632,8 nm), on peut considérer valide l'épaisseur ainsi que les autres paramètres.

Nous avons systématiquement observé un écart non négligeable (avec  $R^2=0,988$  dans le cas de la Figure 3-6) entre le spectre enregistré et le spectre issu du modèle de Bruggeman pour

des couches très minces (épaisseur  $< 20$  nm). Il est donc indispensable d'utiliser un modèle plus adapté telle que la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer dans le cas de couches très minces. La comparaison entre le spectre enregistré et les spectres générés par les modèles de Bruggeman et de Forouhi-Bloomer est illustré ci-dessous en Figure 3-6.

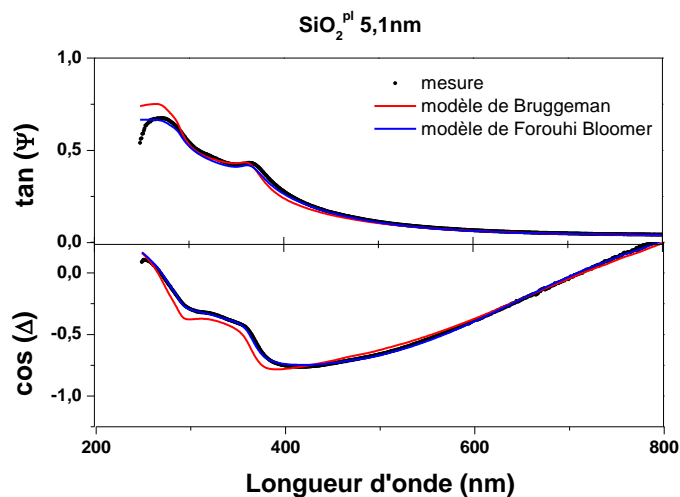


Figure 3-6. Mesures des grandeurs  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$  d'une couche de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  de 5,1 nm par ellipsométrie et modélisations avec les modèles de Bruggeman et Forouhi-Bloomer.

Pour les faibles épaisseurs, inférieures à 20nm, on constate une surestimation de l'épaisseur via le modèle de Bruggeman associées à des coefficients de corrélation inférieurs à 0,991. Dans le cas d'une couche de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  de 5,1nm d'épaisseur, on observe en Figure 3-6 qu'à partir du modèle de Forouhi-Bloomer nous obtenons des spectres simulés plus proches de ceux mesurés, avec  $R^2 = 0,998$ .

A partir de 20nm, les spectres simulés par le modèle de Bruggeman sont très proches des spectres mesurés. Le coefficient de corrélation  $R^2$  reste supérieur à 0,993 (cas d'une silice plasma d'épaisseur 20nm). La Figure 3-7 nuance cette limite pour les deux types de silice : sur silice thermique (a) et sur silice plasma (b) pour une épaisseur de 20nm.

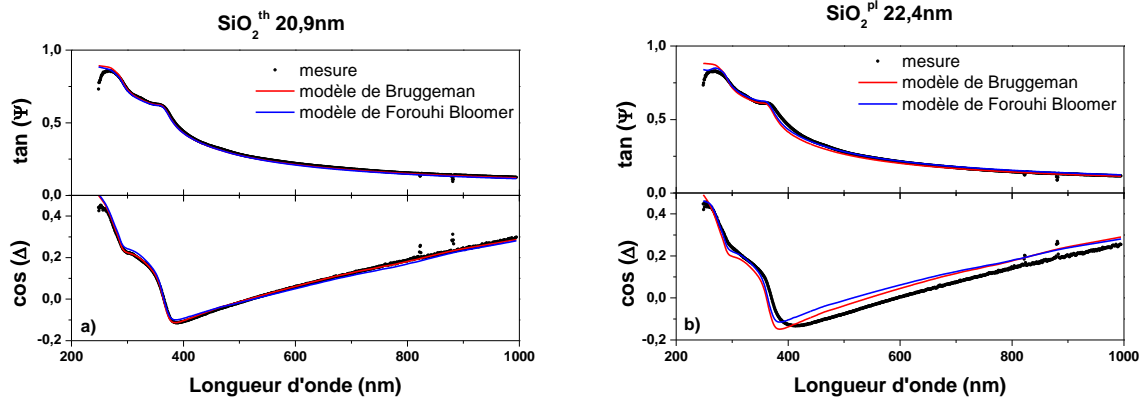


Figure 3-7. Mesures des grandeurs  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$  d'une couche de  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$  de 20,9nm (a) de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  de 22,4nm (b) par ellipsométrie et modélisations avec les modèles de Bruggeman et Forouhi-Bloomer.

Suite à la méthode d'élaboration de la silice (par oxydation thermique ou par voie plasma), la matrice est influencée et les courbes de  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$  sont modifiées. Le modèle théorique utilisé pour l'interprétation des spectres enregistrés devrait être choisi en conséquence.

Au-delà de 20nm d'épaisseur, la modélisation de Bruggeman sous-estime légèrement les épaisseurs dans le cas de silice plasma. Le fait que le modèle de Forouhi-Bloomer représente une loi de dispersion pour des matériaux amorphes, il ne se limite cependant pas aux très faibles épaisseurs. Le cas illustré en Figure 3-8 compare les modélisations de Bruggeman et Forouhi-Bloomer pour une silice plasma de 97,8nm.

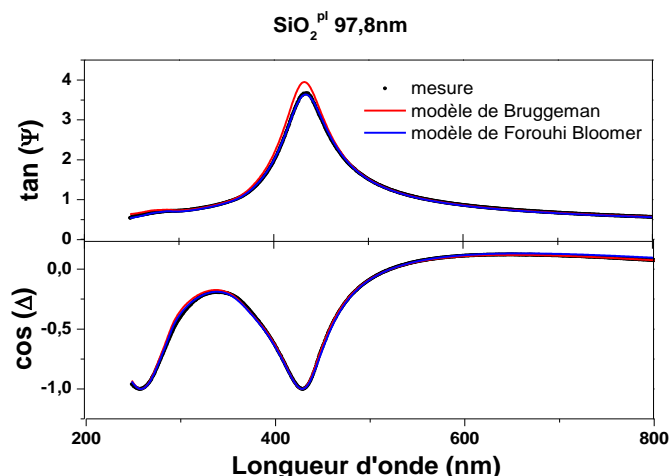


Figure 3-8. Mesures des grandeurs  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$  d'une couche de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  de 97,8nm par ellipsométrie et modélisations avec les modèles de Bruggeman et Forouhi Bloomer.

Le tableau ci-dessous compare les épaisseurs obtenues par modélisation selon les deux modèles pour des couches de silices d'épaisseurs inférieures à 100nm. En vert les coefficients de corrélation maximaux pour l'épaisseur considérée.

Tableau 3-3. Comparaison des épaisseurs de silice estimées et des coefficients de corrélation pour les modèles de Bruggeman et de Forouhi-Bloomer.

Ordre de grandeur	Type $\text{SiO}_2$	Epaisseur Bruggeman	$R^2_{\text{Bruggeman}}$	Epaisseur Forouhi-Bloomer	$R^2_{\text{Forouhi-Bloomer}}$
5 nm	plasma	6,1 nm	0,991	5,1 nm	0,998
10 nm	plasma	13,0 nm	0,989	10,8 nm	0,996
20 nm	thermique	20,9 nm	0,996	23,3 nm	0,991
20 nm	plasma	19,8 nm	0,953	22,4 nm	0,997
25 nm	thermique	25,0 nm	0,993	27,5 nm	0,975
40 nm	thermique	37,7 nm	0,976	40,4 nm	0,985
90 nm	thermique	90,3 nm	0,999	90,6 nm	0,999
100 nm	plasma	93,9 nm	0,994	97,8 nm	0,999

De ce tableau nous observons que l'utilisation du modèle de dispersion de Forouhi-Bloomer est à privilégier aux très faibles épaisseurs ou comparé au modèle de Bruggeman si la couche mince mesurée est une silice plasma. Le modèle de Bruggeman comprend un coefficient de corrélation supérieur à celui de Forouhi-Bloomer pour les épaisseurs 20nm, 25nm et 90nm pour la silice thermique. Le modèle de Bruggeman obtient globalement des résultats très satisfaisant au-delà de 20nm, et de manière très rapide. Le modèle de Forouhi-Bloomer

nécessite plus d'attention, car une solution mathématique ne représente pas toujours une situation physique réelle. Il arrive parfois que le système d'équations ne converge pas car les grandeurs estimées en entrée du modèle ne sont pas suffisamment proches des grandeurs « réelles » pour pouvoir effectuer les itérations.

Pour connaître l'homogénéité de dépôt de silice plasma des cartographies d'épaisseurs suivantes ont été adoptées pour les substrats d'inox. Le protocole est de 64 points de mesures, soit 8 en longueur et en largeur séparées de 4,0mm chacune, couvrant une surface de 10,24cm<sup>2</sup>. Le quadrillage de mesure couvre ainsi une superficie légèrement inférieure à celle de l'échantillon. L'utilisation d'un substrat en inox nécessite d'adapter l'angle du faisceau incident à 69°. Lorsque le faisceau incident de l'ellipsomètre est trop au bord de l'échantillon, la mesure n'est pas réalisable. Un centrage imparfait engendre en certains points une absence de données comme par exemple dans l'angle supérieur droit de la

Figure 3-9 b. Pour cet échantillon, l'écart entre l'épaisseur minimale et celle maximale est de 8,0nm, soit 9,55% de l'épaisseur maximale. L'épaisseur moyenne est de 81,1nm.

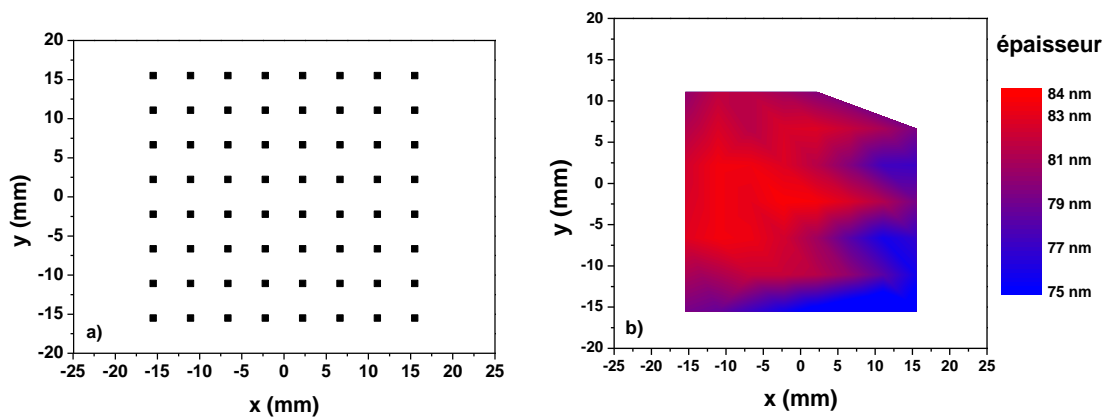


Figure 3-9. Protocole (a) et cartographie (b) d'une couche mince de SiO<sub>2</sub><sup>pl</sup>  
d'épaisseur moyenne 81,1nm (substrat inox).

Les dépôts plasmas sur substrat d'inox sont globalement homogènes. On constate un dépôt légèrement plus mince près d'un bord des échantillons qui peut être dû au positionnement du substrat dans le réacteur plasma. Une épaisseur plus fine près d'un bord ne sera pas néfaste aux interprétations des caractérisations électriques car les mesures sont réalisées dans la partie centrale et non en bordure d'échantillon. Les mesures sous irradiation (TEEY, XPS, AES, EELS) sont effectuées au centre des échantillons. Les mesures de conduction sous champs forts



et de constante diélectrique ont lieu selon les métallisations proches du centre telles qu'en photo, Chapitre 2, section 2.5.4, figure 2.17.

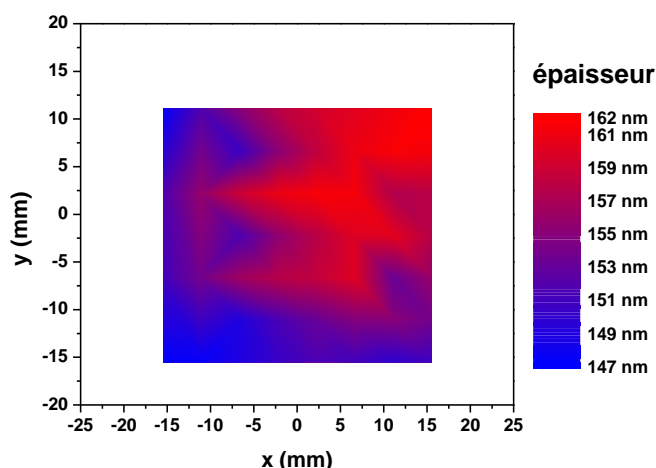


Figure 3-10. Cartographie d'une couche mince de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  d'épaisseur 156,2nm (substrat inox).

En augmentant l'épaisseur du dépôt, comme illustrée en Figure 3-10, l'écart entre les valeurs maximale et minimale reste inférieur à 10%, dans le cas ci-dessus de 8,8%. La moyenne de ces 48 mesures aboutie à une épaisseur de 156,2nm.

### 3.2.2. Caractérisation structurale par FTIR de la couche silice plasma

La silice plasma est réalisée via la décomposition du précurseur HMDSO ( $\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{18}$ ) dans un plasma d'argon en ajoutant de l'oxygène. Il est donc important de contrôler la composition de la couche déposée. Pour arriver à une composition de la couche proche d'une silice il est indispensable de : 1) arriver à une forte décomposition du précurseur et 2) éliminer les groupes méthyl ( $\text{CH}_3$ ) du précurseur. Pour cela le dépôt se fait dans un plasma entretenu avec une puissance de 120 W. De plus l'injection d' $\text{O}_2$  dans le plasma est rasant à la surface du substrat sur lequel les couches sont déposées. Les atomes de carbone réagissent avec les atomes d'oxygène pour former monoxyde et dioxyde de carbone, mais une partie du carbone peut être présente dans la couche déposée. En effet selon les paramètres du plasma lors de dépôt, notamment la durée des pulses d'injection de l'HMDSO et la quantité d'oxygène injectée, des résidus carbonés du précurseur peuvent être déposés.

Afin de vérifier la composition de la couche déposée par spectroscopie infrarouge, nous utilisons les couches d'épaisseur supérieure à 100 nm déposées sur des substrats de silicium intrinsèque (car transparents au rayonnement IR).

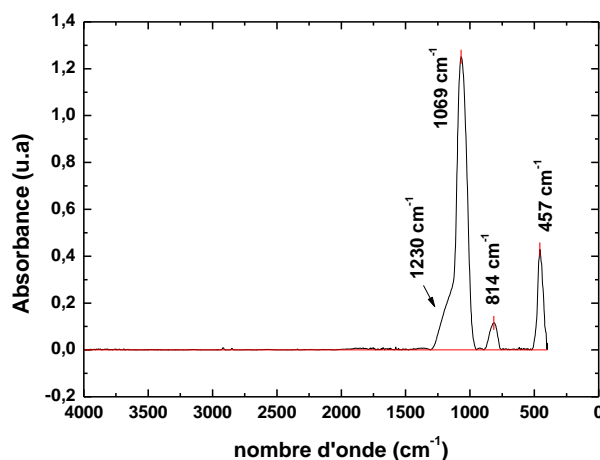


Figure 3-11. Spectre FTIR d'une couche  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  d'épaisseur 242,5nm, l'intensité du signal est divisée par l'épaisseur.

Un spectre FTIR d'une couche silice plasma est présenté sur la Figure 3-11. On observe sur ce spectre la présence des 3 pics caractéristiques d'absorption du  $\text{SiO}_2$ . En particulier, la vibration de balancement Si-O-Si à  $457 \text{ cm}^{-1}$ , le mode d'étirement symétrique à  $814 \text{ cm}^{-1}$  et le mode d'étirement asymétrique à  $1069 \text{ cm}^{-1}$  sont visibles. La position du mode d'étirement asymétrique est très proche des  $1052 \text{ cm}^{-1}$  de la silice thermique (Figure 3-3). Un épaulement est visible à  $1230 \text{ cm}^{-1}$ , contre  $1200 \text{ cm}^{-1}$  pour la silice thermique. La mesure FTIR de la silice plasma montre la même signature que la silice thermique. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic d'éloignement asymétrique Si-O-Si ( $1070 \text{ cm}^{-1}$ ) est de  $87 \text{ cm}^{-1}$  pour la silice plasma soit très proche de celle de la  $\text{SiO}_2$  thermique ( $78 \text{ cm}^{-1}$ ) et montre une bonne organisation structurale de la couche plasma. De plus cette faible largeur à mi-hauteur du pic est caractéristique d'absence de vibrations impliquant du carbone ( $\text{CH}_x$ ,  $x=2,3$ ). Il est à noter également l'absence d'une liaison d'étirement Si-H à  $2250 \text{ cm}^{-1}$ , de la liaison d'étirement symétrique C-H dans l'environnement C-H<sub>3</sub> à  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , de la liaison d'étirement asymétrique C-H à  $2960 \text{ cm}^{-1}$  et des liaisons OH associées à  $3450 \text{ cm}^{-1}$  et libres à  $3630 \text{ cm}^{-1}$ . Les couches ne semblent donc pas présenter de contaminants en quantité importante.

Lors de ce travail nous avons systématiquement vérifié la composition des couches de silice plasma. A la base d'un nombre élevé de spectres FTIR enregistrés (21 au total) nous constatons que le procédé plasma utilisé pour la réalisation de couches minces de silice est très reproductible. Il est parfois possible de discerner un pic d'absorbance de faible amplitude entre

2200 et 2500  $\text{cm}^{-1}$ , qui peut être attribuée à une liaison Si-H. Cette liaison n'étant pas présente dans le précurseur HMDSO, ceci indique une forte dissociation du précurseur dans le plasma.

En conclusion, la comparaison des spectres IR des couches de silice plasma et celles de silice thermique montre que le choix de procédé PECVD et les paramètres du plasma sélectionnés conduisent à l'élaboration des couches minces de silice avec une composition proche de la silice thermique. A épaisseur égale, les couches de silice plasma et celles de silice thermique répondent de manière similaire aux mesures par ellipsométrie. Ceci nous permet d'approximer le cas échéant des grandeurs de silice thermique, très bien documentée, à celle de la silice plasma, et de considérer nos couches minces comme un cas  $\text{SiO}_2$  pour alimenter notre modèle d'émission électronique dans le Chapitre 4.

### 3.2.3. Caractérisation structurale de la silice par XPS

De manière générale, les mesures de type XPS sondent les 5 à 7 premiers nanomètres des échantillons, et renseignent ainsi de l'état de surface et de la contamination suite à une exposition à l'air ambiant.

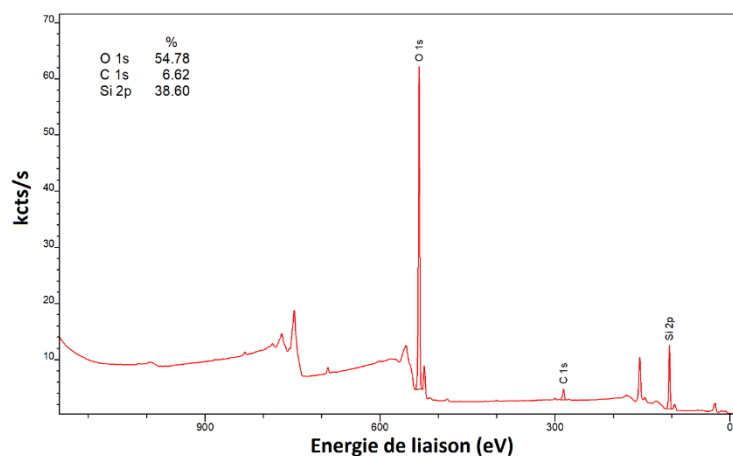


Figure 3-12. Mesure XPS d'une couche mince de  $\text{SiO}_2^{pl}$  d'épaisseur 50nm.

A la surface on enregistre une composition de silice en excès de silicium ( $\text{SiO}_{1.4}$ ). Des traces de C (6,6%) sont encore visibles sur le spectre XPS en Figure 3-12, et ce malgré un étuvage à 100°C d'une durée de 2h sous le vide dans l'équipement dédié aux mesures d'émission électronique DEESSE. Le carbone n'ayant pas été observé par FTIR, suggère que cette quantité est présente en surface des échantillons seulement. Aucune trace d'Ag n'est

détectée ici, confirmant un bon recouvrement de la cible d'Ag dans le réacteur plasma lors du dépôt des couches de silices.

En conclusion, la qualité des couches silice plasma élaborées est proche de celle de silice thermique. Le contrôle strict des paramètres du plasma conduit à une reproductibilité de cette qualité d'un échantillon à l'autre. La section suivante traite de l'ajout de nanoparticules d'Ag au sein de cette matrice de silice.

### **3.3. Couches minces nanocomposites contenant des AgNPs enterrées dans une matrice de silice**

Les couches minces nanocomposites sont réalisées par procédé plasma dont le protocole est décrit en Chapitre 2, section 2.3.2. L'épaisseur totale est comprise entre 100 nm et 200 nm. Le plan d'AgNPs est situé entre 5 et 20 nm de la surface car notre intérêt est de moduler les propriétés de transport électronique dans des matériaux diélectriques par la maîtrise des interfaces. De plus, les électrons secondaires lors d'une irradiation proviennent en grande majorité des 20 premiers nanomètres. Un échantillon avec le plan de AgNPs situé à 55nm de la surface permettra de comparer l'impact des AgNPs lorsque situées proche de la surface ou enfouies.

La caractérisation structurale par mesure des spectres FTIR ne peut pas nous apporter l'information recherchée pour les couches nanocomposites, car les nanoparticules d'argent, comme tout métal, n'ont pas de moment dipolaire et par conséquent n'ont pas de signature dans le gamme d'infrarouge moyen.

#### **3.3.1. Caractérisation structurale des couches nanocomposites par XPS**

Contrairement aux mesures FTIR, les mesures XPS sont en capacité de détecter les AgNPs, à condition que celles-ci ne soient pas à une profondeur trop importante de la surface (< 5-7 nm). Voyons-en Figure 3-13 une mesure XPS de la surface d'une couche nanocomposite dont le plan d'AgNPs est situé à 6nm de profondeur.

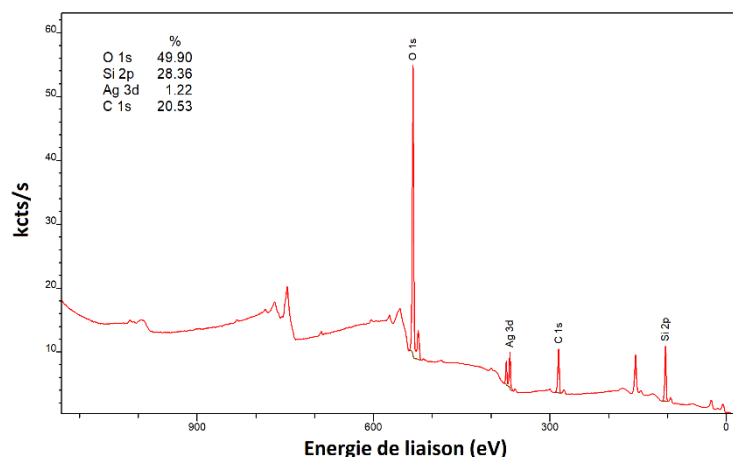


Figure 3-13. Mesure XPS d'une couche mince nanocomposite dont le plan d'AgNPs (formées avec une puissance injectée dans le plasma de 40W) est situé à 6nm de la surface.

Suite aux mesures XPS nous trouvons une composition de la surface étudiée proche de la silice, avec un rapport entre le silicium et l'oxygène de 1,75 (faible excès de Si). Nous enregistrons également la présence d'Ag. Lors des mesures XPS des couches nanocomposites, une forte composante de carbone en surface avec un maximum détecté de 17,63% ci-dessous en Figure 3-14 a été systématiquement détectée. C'est une forte augmentation par rapport à la quantité de carbone de 6,6% pour la couche de silice seule. Ceci provient probablement de l'exposition à l'air des échantillons lors du transfert entre laboratoires.

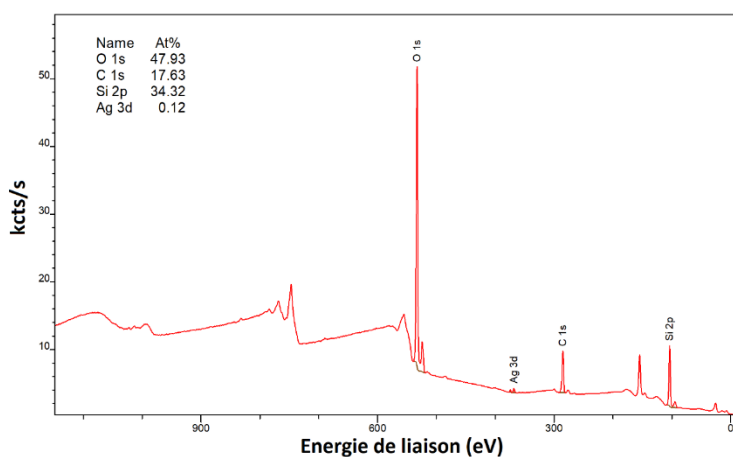


Figure 3-14. Mesure XPS d'une couche mince nanocomposite dont le plan d'AgNPs (formées avec une puissance injectée dans le plasma de 80W) est situé à 9nm de la surface.

Dans le cas illustré en Figure 3-14, le plan de nanoparticules est situé à 9nm de la surface, et tout juste détectable par XPS. Pour cette couche nanocomposite, les AgNPs ont été formées avec une puissance injectée dans le plasma de 80W. L'étude par imagerie TEM de la morphologie des AgNPs formées aux puissances de 40W et 80W est présentée dans la section suivante.

### **3.3.2. Etude des structures nanocomposites par microscopie électronique en transmission - TEM**

Une observation des échantillons par microscopie électronique, avec une résolution inférieure au nanomètre, permet de caractériser les structures nanocomposites pour extraire l'épaisseur des couches de silice plasma, ainsi que la taille, la distribution en taille et la structuration des nanoparticules d'argent. A titre d'exemple nous allons présenter dans cette section deux échantillons aux dimensions proches mais avec des AgNPs élaborées à différentes puissances injectées dans le plasma. Chacun est composé d'une couche de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  de base de 180nm, d'un plan d'AgNPs, puis d'une couche de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  de couverture de 10nm. Les épaisseurs des couches  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  ont été mesurées par ellipsométrie sur des échantillons témoins complémentaires en Si ajouté pour chaque étape. La différence majeure entre ces deux échantillons consiste en la puissance avec laquelle les AgNPs ont été formées,  $P=80\text{W}$  (cet échantillon sera noté s80W) dans un cas et  $P=40\text{W}$  (noté s40W) dans le second. Les couches  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  de couverture déposées sur les AgNPs ont été mesurées par ellipsométrie à 9,1nm et 10,6nm pour s80W et s40W respectivement.

La Figure 3-15 montre une image en champ clair de la coupe transversale de la structure pour laquelle les AgNPs sont formées suite à la pulvérisation à  $P = 80 \text{ W}$  pendant  $t_s = 5 \text{ s}$ . En Figure 3-15, on distingue le substrat en sombre au bas de l'image, surmonté de la silice plasma contenant le plan d'AgNPs. Les AgNPs forment ici un plan, confirmant ainsi l'homogénéité de l'épaisseur déposée de la silice plasma ainsi que l'absence de rugosité de la silice sur laquelle les AgNPs reposent. L'insert sur cette image montre une image de la zone des AgNPs avec une résolution élevée. On peut voir que la forme des AgNPs est de type sphéroïde prolate. Les AgNPs sont distribuées en plan 2D et isolées les unes des autres. La couche de couverture est conforme à la morphologie des AgNPs. Cette observation confirme que le dépôt par procédé plasma est conforme à la structuration de la surface. La couche de couverture est mesurée en Figure 3-15 (insert) à 9,5nm en moyenne, en parfait accord avec les 9,1nm mesurés par ellipsométrie.

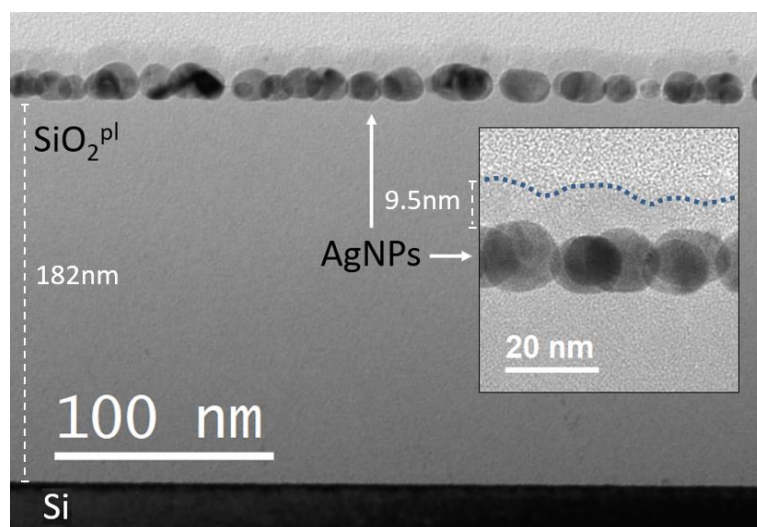


Figure 3-15. Image TEM X40 000 en champ clair en section transverse d'un échantillon nanocomposite réalisé par procédé plasma, de structure  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  181.5nm, AgNPs :  $t_s=5s$ ,  $P=80W$ , et  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  9,1nm. L'insert est un grossissement X100 000.

L'identification de la composition chimique de chaque couche est réalisée par des mesures en HAADF (High-Angle Annular Dark Field) qui permettent de situer chaque élément chimique. Notons que cette localisation n'est pas quantitative, entre autre à cause d'un bruit de mesure inévitable. Ces clichés nous permettent de localiser chaque élément chimique individuellement.

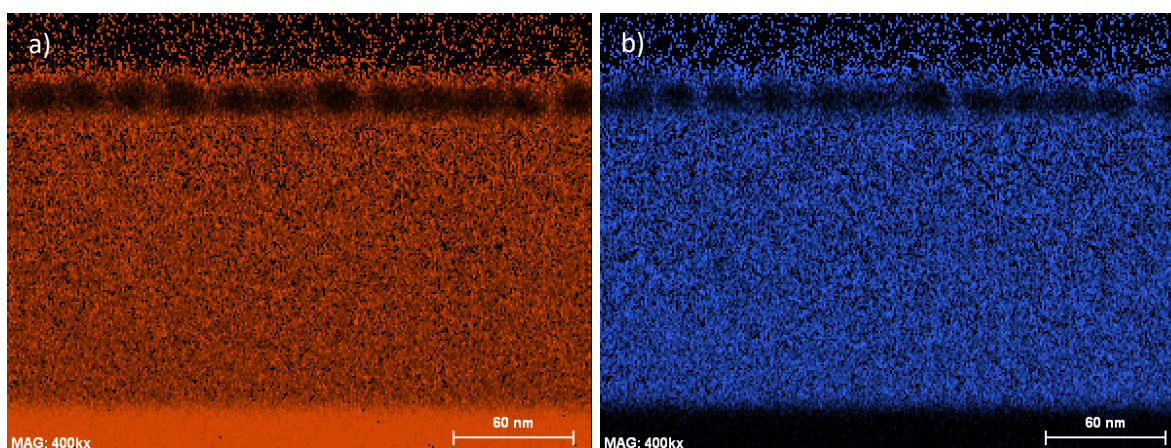
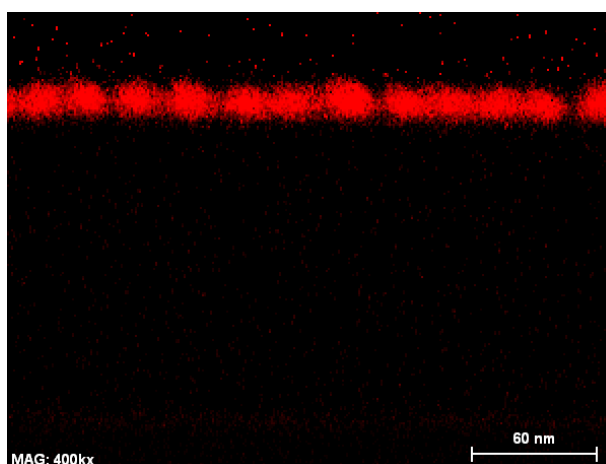


Figure 3-16. Détection HAADF des éléments chimique : Si (orange, (a)) et O (bleu (b)), vue en coupe transversale l'échantillon contenant des AgNPs élaborées à  $P = 80 W$ ,  $t_s = 5 s$ .

Les images HAADF sont toutes réalisées à partir d'une vue transversale des échantillons. On distingue très nettement en

Figure 3-16 (a) le substrat de silicium en bas de l'image. Au-dessus du substrat, la présence à la fois de Si et d'O confirme la couche de silice. De manière plus discrète, on peut distinguer des assombrissements sphériques en haut des images, correspondant aux emplacements occupés par les AgNPs, dont la localisation est visible en Figure 3-17.

Une dizaine de nanomètre au-dessus des AgNPs, les détections de Si et d'O s'amointrissent, confirmant la position de la surface de l'échantillon. Cette dernière vérification nous permet de confirmer la jonction entre l'échantillon et les résines appliquées en surface pour la préparation des échantillons à l'imagerie TEM. La détection de l'Ag en Figure 3-17 révèle la présence d'Ag dans la résine surmontant l'échantillon, cela est dû au faisceau d'ions incident lors de l'amincissement des échantillons.



*Figure 3-17. Détection HAADF de l'élément chimique Ag, vue en coupe transversale de l'échantillon contenant des AgNPs élaborées à  $P = 80$  W,  $t_s = 5$  s.*

Lors de l'étude par TEM, nous avons vu que la couche de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  de couverture est conforme à la structuration de la surface imposée par les AgNPs. Dans le cas d'AgNPs réalisées avec une puissance de 80W,  $t_s = 5$  s telle qu'en Figure 3-15, les nanoparticules sont grandes et isolées, et la couche de couverture suit alors le relief déterminé par les AgNPs. Ce relief de surface visualisé en 3D par des mesures au Microscope à Force Atomique (AFM) est présenté en Figure 3-18. Les mesures de topographie par AFM sont réalisées par balayage d'une pointe positionnée à l'extrémité d'une micro-levier flexible, dont la liberté de mouvement est garantie par un tube piézoélectrique. Un laser réfléchi sur un miroir du bras de levier permet de détecter le moindre mouvement de la pointe. Cette observation a été réalisée en collaboration avec Cédric Djaou (doctorant au LAPLACE).



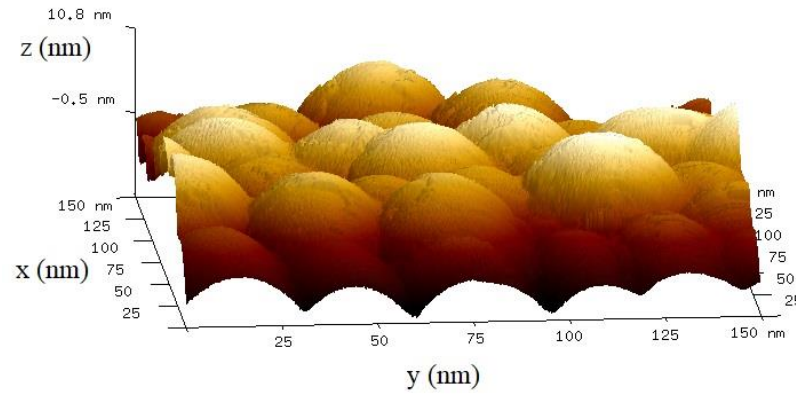


Figure 3-18. Visualisation 3D du relief de surface d'un échantillon nanocomposite réalisé par PECVD, de structure  $\text{SiO}_2$  180nm, AgNPs :  $t_s = 5s$ ,  $P=80W$ , et  $\text{SiO}_2$  5,0nm.

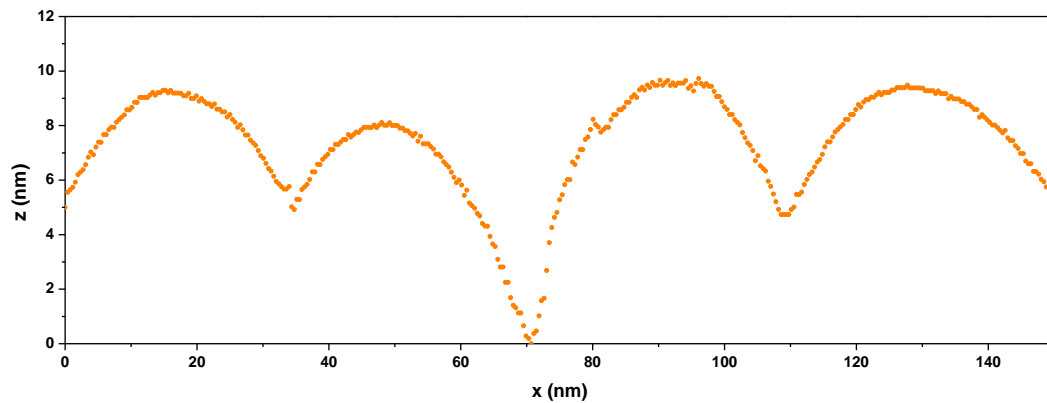


Figure 3-19. Visualisation 2D du relief de surface d'un échantillon nanocomposite réalisé par PECVD, de structure  $\text{SiO}_2$  180nm, AgNPs :  $t_s = 5s$ ,  $P=80W$ , et  $\text{SiO}_2$  5,0nm.

Des coupes en 2D de ces mesures topographiques telles qu'en Figure 3-19 permettent d'évaluer l'amplitude maximale entre les extremums du relief à environ 10nm. Ce relief de surface est d'autant plus prononcé que les AgNPs sont grandes et proches de la surface, donc couverts d'une couche de couverture de faible épaisseur.

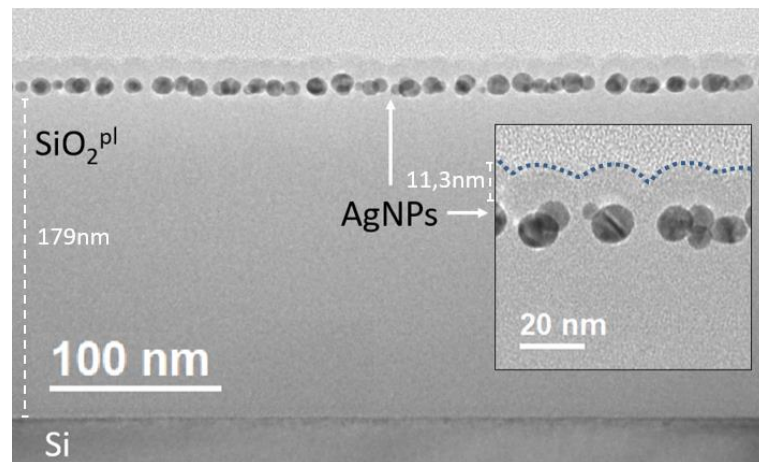


Figure 3-20. Image TEM X40 000 en champ clair en section transverse d'un échantillon nanocomposite réalisé par PECVD, de structure  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  185,3nm, AgNPs :  $t_s = 5s$ ,  $P=40W$ , et  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  10,6nm. L'insert est un grossissement X100 000.

Visiblement, les nanoparticules d'argent sont moins grandes et plus espacées dans le cas  $s40W$  comme le montre la Figure 3-20. Leur forme reste de sphéroïde prolata mais avec une excentricité moins prononcée. Pour la même épaisseur de la couche de couverture on observe un relief avec une différence entre les pics et les vallées plus faible de 4-5nm comparativement aux 10nm dans le cas de grandes AgNPs. La moyenne des mesures de l'épaisseur de cette couche de couverture est de 11,3nm, en accord avec les 10,6nm mesurés par ellipsométrie.

Une observation en vue plane à faible grossissement (10 000X) en Figure 3-21 permet de confirmer une répartition homogène des AgNPs sur la surface des échantillons, et ce aussi bien dans le cas de nanoparticules formées avec une puissance injectée dans le plasma de 80W que de 40W.

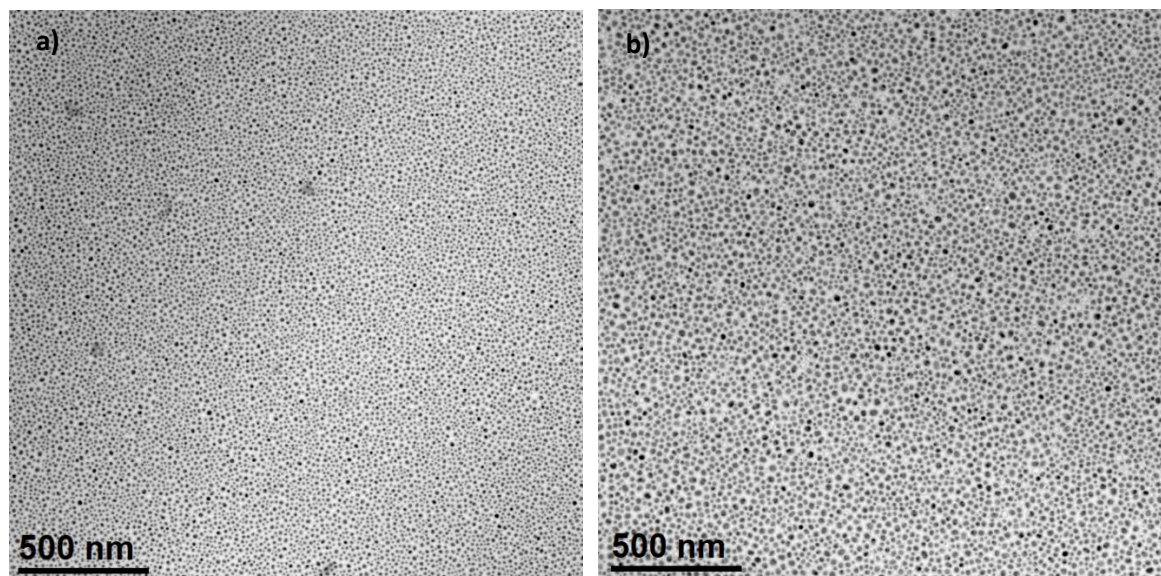


Figure 3-21. Vue plane TEM en champ clair des échantillons nanocomposites, avec des AgNPs formées avec une puissance  $P=40\text{W}$  (a) et  $P=80\text{W}$  (b), agrandie 10 000 fois.

En grossissant davantage l'image, 400 000 à 600 000 fois, on distingue la distribution des dimensions des AgNPs, ainsi que les plans atomiques d'argent. A partir de ces images le nombre de nanoparticules, la surface couverte, ou encore l'axe majeur des particules peuvent être évalué. L'orientation des AgNPs est aléatoire. Nous n'observons pas une direction privilégiée pour l'orientation de l'axe majeur des AgNPs. Les mesures suivantes sont établies à partir d'images en grossissement X40 000 telles celles en Figure 3-22, couvrant une surface de  $0,3\mu\text{m}^2$ . Ce choix permet d'observer suffisamment d'AgNPs, environ 1 000, tout en garantissant un bon contraste nécessaire à la détection des AgNPs par le logiciel. Les nanoparticules réalisées avec une puissance de 80W couvrent 38% de la surface, soit un nombre moyen de  $3,07 \times 10^{11} \text{ AgNPs.cm}^{-2}$ . Celles réalisées avec une puissance de 40W couvrent tout de même 34% de la surface, avec une densité de  $3,67 \times 10^{11} \text{ AgNPs.cm}^{-2}$ . Les distributions en taille des AgNPs sont représentées en Figure 3-23.

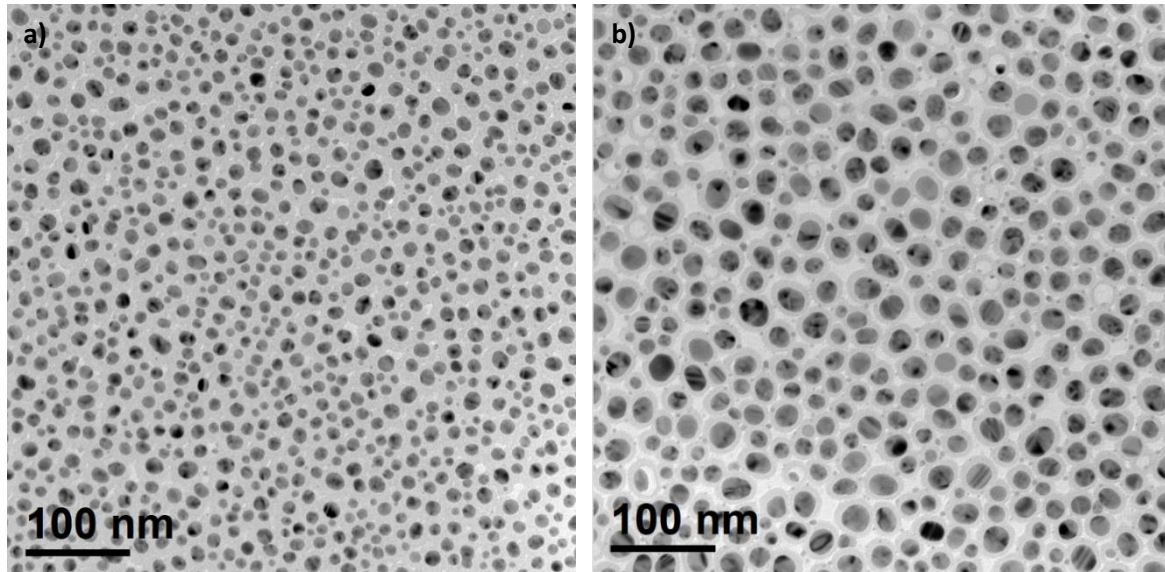


Figure 3-22. Vue plane TEM en champ clair des échantillons nanocomposites, avec des AgNPs formées avec une puissance  $P=40W$  (a) et  $P=80W$  (b), agrandie 40 000 fois.

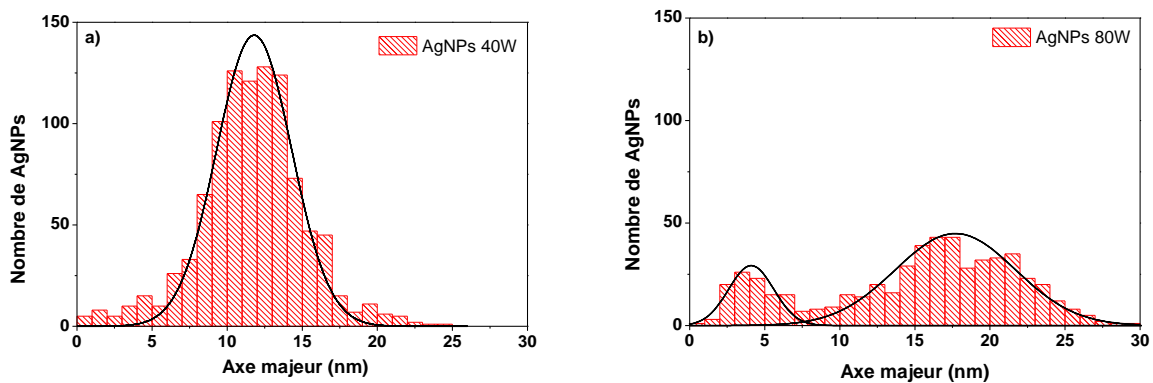


Figure 3-23. Distribution des axes majeurs d'AgNPs pour des nanoparticules réalisées à 40W (a) et 80W (b).

Avec une puissance injectée dans le plasma de 80W, la distribution est bimodale. On observe des AgNPs avec un axe majeur moyen  $a = 17,8nm$  et axe mineur moyen  $b = 16,0$ , soit une excentricité  $e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$  de 0,44, et de nombreuses plus petites avec  $a = 4,1nm$ ,  $b = 3,8$  et  $e = 0,38$ , en accord avec les résultats de la référence [2]. Ces valeurs sont à nuancer avec la limite de détection des AgNPs du logiciel d'analyse, à cette dimension le contraste entre AgNPs et le  $SiO_2$  est plus difficile à détecter. Avec une puissance de 40W, l'axe majeur moyen des AgNPs



est de 11,8nm, l'axe mineur de 11,1nm et l'excentricité est de 0,32. On constate que lorsque formées à une puissance plus faible, les AgNPs sont légèrement plus sphériques. Ces différences de dimensions et de distribution sont visibles en Figure 3-24. Les plans atomiques des AgNPs sont aussi visibles sur ces images, ainsi que la structure amorphe de la silice plasma.

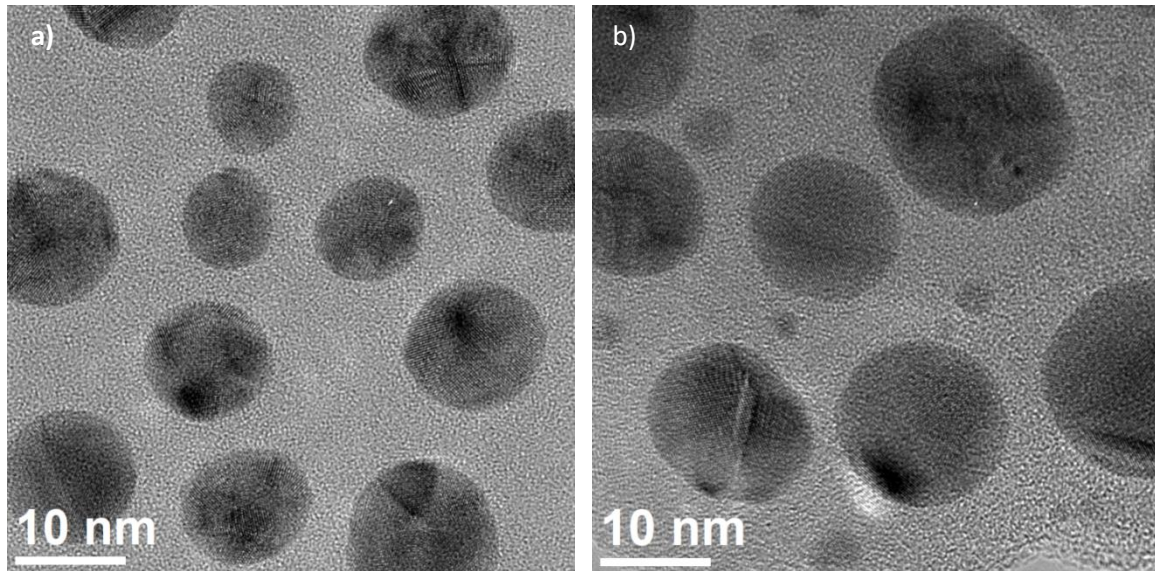


Figure 3-24. Vue plane TEM en champ clair des échantillons nanocomposites, avec des AgNPs formées avec une puissance  $P=40\text{W}$  (a) et  $P=80\text{W}$  (b), agrandie 400 000 fois.

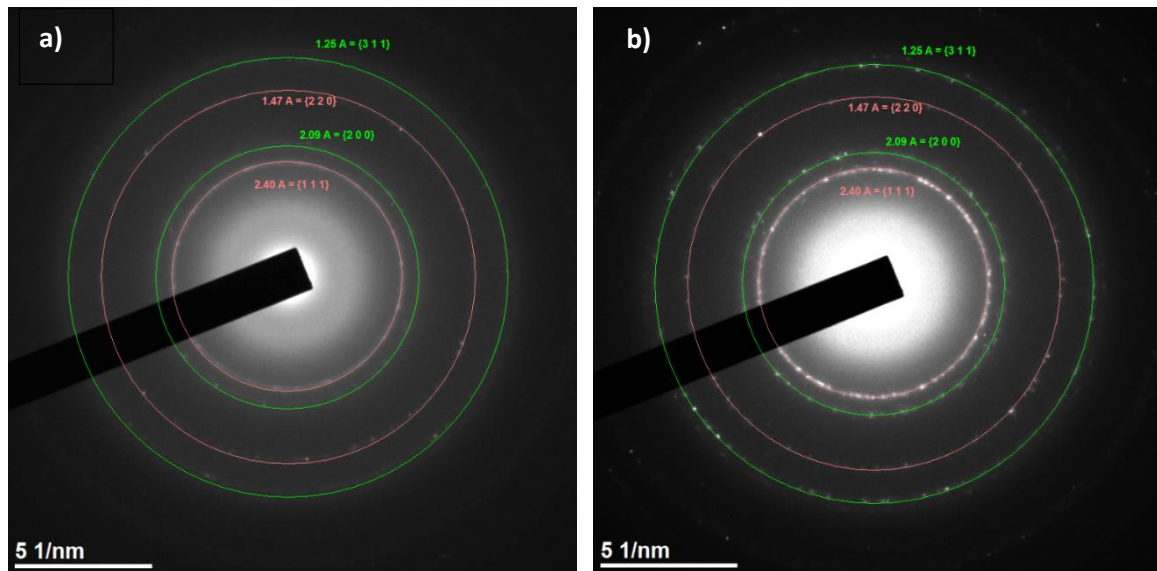


Figure 3-25. Images TEM en champ sombre, figure de diffraction de couches minces nanocomposites avec des AgNPs réalisées avec une puissance injectée  $P=40\text{W}$  (a) et  $P=80\text{W}$  (b).

Une analyse par diffraction électronique, donc en champ sombre, conclue aux mêmes indices de Miller dans les cas s80W et s40W. Les mesures en Figure 3-25 comportent une erreur maximale de 5%. Les cercles de points concentriques indiquent que les structures sont de type polycristalline. Les rayons des cercles sont mesurés et comparés à la littérature pour en identifier les orientations de plan correspondantes en Tableau 3-4. Les données sont issues de l'American Mineralogist Crystal Structure Database, dont les distances entre les plans de l'argent ont été mesurées à 293 K°.

*Tableau 3-4. Identification des orientations de plan de l'Ag depuis les distances entre les plans atomiques.*

<b>Valeurs mesurées (Å)</b>	<b>Valeurs de la littérature (Å)</b>	<b>Orientation du plan {h k l}</b>
2,40	2,3591	{1 1 1}
2,09	2,0430	{2 0 0}
1,47	1,4446	{2 2 0}
1,25	1,179	{3 1 1}

Ceci indique dans les cas s40W et s80W une absence d'oxydation complète des nanoparticules d'argent. La préservation de la nature métallique des nanoparticules d'argent est indispensable pour la modulation des propriétés électriques des structurées élaborées car argent et oxyde d'argent n'ont pas les mêmes propriétés électriques. Il n'y a pas d'oxydation des AgNPs lors de leur élaboration par le procédé plasma. De plus, la couche de couverture en silice protège les AgNPs d'une oxydation rapide ultérieure.

Ces études structurales montrent que la qualité et l'homogénéité des couches minces de silice plasma réalisées est proche de celle d'une silice thermique. Elles montrent aussi que la contamination en surface peut être limitée par des précautions lors de l'élaboration ainsi que lors du stockage des structures élaborées. Le contrôle strict du procédé plasma lors de l'élaboration des couches nanocomposites à base de silice plasma contenant un plan d'AgNPs permet de former un plan de AgNPs à une distance voulue du substrat ainsi que de la surface avec précision et reproductibilité. Les dimensions des AgNPs sont aussi un paramètre ajustable suite au contrôle de la puissance injectée dans le plasma et du temps de pulvérisation pour une pression constante dans le plasma. Ci suit la liste des seuls échantillons retenus pour la suite des analyses ainsi que leur désignation.

Tableau 3-5. Liste des échantillons retenus pour l'analyse, désignation et détail des structures.

Désignation	Epaisseur de base (nm)	Grand axe moyen AgNPs (nm)	Epaisseur de couverture (nm)
SiO <sub>2</sub> <sup>pl</sup> 50nm	50,0	/	/
SiO <sub>2</sub> <sup>pl</sup> 107nm	107,2	/	/
SiO <sub>2</sub> <sup>pl</sup> 205nm	205,3	/	/
S1	202,5	18	12,8
S2	162,0	18	14,8
S3	165,7	18	6,5
S4	180,0	18	5,5
S5	148,4	18	5,0
S6	175,1	18	8,1
S7	187,1	18	7,1
S8	156,0	18	10,0
S9	275,0	18	6,2
S10	112,1	18	6,9
S11	104,6	18	9,1
S12	97,8	18	55,5
S13	105,4	12	9,1
S14	99,6	12	5,9

Avant d'étudier les propriétés électriques, à savoir la constante diélectrique, la conduction sous champs forts, ainsi que l'émission électronique sous faisceau d'électrons et l'apport des AgNPs dans la modulation de ces propriétés, le chapitre suivant est consacré à la modélisation du phénomène d'émission électronique sous faisceau d'électrons pour des couches minces diélectriques. L'impact sur ses propriétés électriques de l'épaisseur de la matrice diélectrique sera étudié ainsi que de la présence des nanoparticules d'argent, de leur taille et de leur distance par rapport à la surface.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] C. T. Kirk, “Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, n° 2, p. 1255-1273, juill. 1988.
- [2] A. Pugliara, M. Bayle, C. Bonafos, R. Carles, M. Respaud, et K. Makasheva, “Predictive modelling of the dielectric response of plasmonic substrates: application to the interpretation of ellipsometric spectra,” *Mater. Res. Express*, vol. 5, n° 3, p. 035027, mars 2018.





# CHAPITRE IV



#### CHAPITRE 4. MODELISATION DU TEEY DANS LE CAS DES MATERIAUX DIELECTRIQUES ET EN PRESENCE DES AgNPs

Pour améliorer notre compréhension des phénomènes liés à l'émission électronique secondaire de matériaux diélectriques, nous avons développé un modèle de TEEY. Il est basé sur le modèle de Dionne [1], précédemment décrit dans le Chapitre 1, auxquels nous avons ajouté plusieurs améliorations, dans le but de considérer des phénomènes physiques prépondérants dans les diélectriques, telles que la conductivité induite par radiation (RIC) ou l'influence du champ électrique.

La modélisation proposée dans ce travail est en 1D, car en se basant sur les travaux de Salow & Bruining [2], Fitting montre [3, 4] qu'en première approximation il est tout à fait satisfaisant de limiter les calculs au cas 1D. Le modèle 1D permet également de gagner en temps de calculs, sans perdre l'information essentielle.

En se basant sur le modèle de Dionne [1] (Chapitre 1, Equation 1.7), nous considérons l'effet du champ électrique interne (généré par l'accumulation de charges due au caractère diélectrique du matériau) sur la profondeur moyenne d'échappement des électrons :

$$\lambda(F) = \lambda_0 e^{-\beta F} \quad \text{Équation 4-1}$$

avec  $\lambda_0$  [nm] le parcours moyen des électrons dans le SiO<sub>2</sub> en l'absence de champ électrique,  $\beta$  [cm/V] pour le libre parcours d'atténuation du SiO<sub>2</sub>,  $F$  [V/cm] le champ électrique. La présence d'un champ électrique va accélérer ou ralentir les électrons selon leur direction. Une telle fonction est confirmée par les mesures expérimentales de Fitting [5].

Il y a cependant différentes façons de calculer le champ électrique interne :

+ En exprimant le champ sans tenir compte des variations de charge dans le matériau diélectrique :

$$F = \frac{Q_{tot}}{P_r \epsilon_0 \epsilon_r} (d - P_r + \frac{h}{2}) \quad \text{Équation 4-2}$$

avec  $P_r$  la profondeur maximale de pénétration des électrons primaires augmentant avec  $z$ , et  $h$  la distance entre la surface de l'échantillon et le canon à électron.

+ Via l'expression de Cazaux du potentiel du surface [6] :

$$V_s = V_h + aV_g + \frac{Q_{tot}d}{\epsilon_0 \epsilon_r} - \frac{Q_+ \lambda + Q_- P_r}{2\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{Équation 4-3}$$

avec  $V_s$  le potentiel de surface,  $V_h$  la polarisation du porte échantillon,  $V_g$  la polarisation du collecteur,  $a$  est une constante proportionnelle à la distance entre l'échantillon et le collecteur et  $Q$  représente les charges électriques.

D'autres expressions pour le champs prenant en compte les interactions électrons-phonons comme celle de Ganachaud [7] par exemple peuvent également être implémentées.

La situation physique que nous décrirons est la suivante Figure 4-1 : une couche diélectrique de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur  $d$  est déposée sur un substrat. Elle est irradiée par une source d'électrons primaires située à une distance  $w$ .

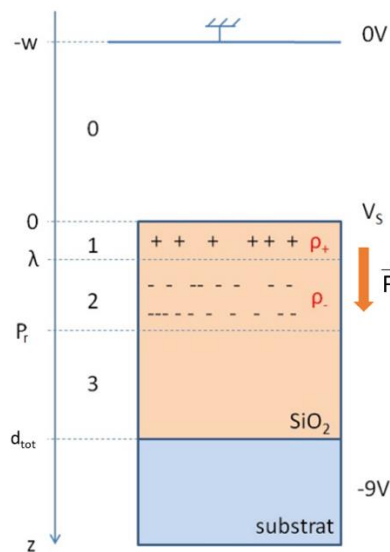


Figure 4-1. Schématisation d'une couche de  $\text{SiO}_2$  et de la répartition des charges pendant une irradiation.

L'axe vertical indique la profondeur au sein de l'échantillon, par conséquent  $z=0$  correspond à la surface de la couche  $\text{SiO}_2$ . Basée sur les modélisations proposées par Cazaux [6, 8] et détaillées par Melchinger [9], nous considérons ici un modèle en structure stratifiée, schématisé en Figure 4-1. Nous définissons alors 4 milieux numérotés de 0 à 3 :

- Le milieu 0 est le vide séparant la source d'électrons primaires de l'échantillon.
- Le milieu 1 est délimité par la surface de l'échantillon jusqu'à quelques nanomètres sous celle-ci. Les électrons secondaires émis dans le vide proviennent des premiers nanomètres. Suite à l'échappement des électrons ce milieu est majoritairement peuplé de charges positives, la densité de charges sera notée  $\rho_+$ . Il est limité par la profondeur moyenne d'échappement.

- Le milieu 2 s'étend de la profondeur moyenne d'échappement  $\lambda(F)$  jusqu'à la profondeur maximal atteinte par les électrons primaires  $P_r$ . Dans cette zone, les charges négatives sont majoritaires. Celles-ci sont des électrons primaires et des électrons secondaires piégés. La densité de charges sera notée  $\rho_-$ .
- Le milieu 3, compris entre la profondeur maximale de pénétration des électrons primaires  $P_r$  et le substrat est la partie de  $\text{SiO}_2$  non atteinte par les électrons primaires.

A partir de l'équation de Poisson :

$$\text{div}(F) = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -\Delta V \quad \text{Équation 4-4}$$

Et selon les conditions aux limites et continuité de champ aux interfaces entre les différents milieux, nous pouvons intégrer cette équation afin d'exprimer le potentiel et le champ électrique à une profondeur  $z$ . Le collecteur situé en  $z = -w$  est connecté à la masse, ainsi  $V(-w) = 0$ , tandis que le porte échantillon est polarisé,  $V(d) = -9 \text{ V}$ .

Selon les conditions imposées par les polarisations pour les continuités de champs et via l'équation de Poisson, le champ électrique à la profondeur  $z$  s'écrit (en indice le milieu d'application, le détail des calculs est disponible en Annexe V) :

$$F_1(z) = \frac{\rho_+}{\epsilon_0 \epsilon_r} z + \frac{F_0}{\epsilon_r} \quad \text{pour } 0 \leq z \leq \lambda \quad \text{Équation 4-5}$$

$$F_2(z) = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\rho_- (z - \lambda) + \lambda \rho_+) + \frac{F_0}{\epsilon_r} \quad \text{pour } \lambda \leq z \leq P_r \quad \text{Équation 4-6}$$

$$F_3(z) = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\rho_{-tot} (z - \lambda) + \lambda \rho_{+tot}) + \frac{C_0}{\epsilon_r} \quad \text{pour } P_r \leq z \leq d_{tot} \quad \text{Équation 4-7}$$

Comme déjà discuté au Chapitre 1, en irradiant un matériau diélectrique, un TEEY supérieur à 1 traduit une accumulation de charge positive dans le matériau. L'épaisseur de la zone d'accumulation augmente avec la profondeur de pénétration des électrons primaires, et donc est directement liée à leur énergie incidente.

De plus, nous prenons en compte le phénomène de conductivité induite par irradiation (RIC pour Radiative Induced Conductivity). La RIC est un phénomène qui se produit dans les matériaux isolants sous irradiation. Elle caractérise l'écoulement volumique des charges générées par les irradiations. De règle générale, la RIC dépend de l'interaction particules

chargées – matériau diélectrique et des propriétés électriques intrinsèques du diélectrique. Les processus de création électrons-trous, stimulés par l’irradiation, mènent à l’apparition de charges libres qui à leur tour, accélérées par le champs interne contribuent au transport et augmentent la conductivité du matériau diélectrique. La résistivité d’un matériau diélectrique irradié est donnée par [10]:

$$\rho_{RIC} = \rho_{Dark} \left( \frac{dD}{dt} \right)^{-\Delta_p} \quad \text{Équation 4-8}$$

$\rho_{Dark}$  est la résistivité du matériau lorsque non irradié,  $D$  est la quantité d’électrons primaires et  $\Delta_p$  est un facteur de puissance qui dépend de la nature du matériau diélectrique. Pour la silice, le facteur  $\Delta_p = 0,7$  [11].

La modélisation doit donc prendre en compte cette compétition entre charge et décharge.

La logique de modélisation est schématisée en Figure 4-2, où l’indice CI indique les conditions initiales, avant irradiation électronique. Le schéma est itératif. Le modèle calcule en premier lieu la profondeur de pénétration des électrons primaires sur la gamme d’énergie évaluée. Ensuite, le rendement d’émission électronique total de l’échantillon est calculé sur l’intégralité de la gamme d’énergie des électrons primaires sans prendre en compte les charges et le champ, définissant un TEEY aux conditions initiales, noté TEEY<sub>CI</sub>. Un rendement d’émission supérieur à 1 indique une charge globalement positive au sein du matériau diélectrique, et renseigne ainsi indirectement sur la densité linéique de charge (car la profondeur irradiée est déjà calculée). Ceci, lié au nombre d’électrons primaires déposé selon la profondeur selon une loi normale à une énergie donnée, nous permet d’évaluer les densités linéiques de charge selon la profondeur. Depuis le modèle en structure stratifiée, les densités linéiques de charges positives et négatives permettent de calculer le champ électrique interne selon les équations 4-5 et 4-6. L’augmentation du champ électrique interne diminue la profondeur moyenne d’échappement des électrons secondaires selon l’équation 4-1, et permet ainsi d’obtenir le TEEY. Ce TEEY prend ainsi en compte les charges internes et peut servir pour l’itération suivante de calcul aux densités linéiques de charges. Le critère d’arrêt des itérations est une variation de TEEY inférieure à 1%. La convergence du modèle est très rapide. On constate dès la troisième itération que le TEEY ne varie plus, l’itération est alors stoppée.

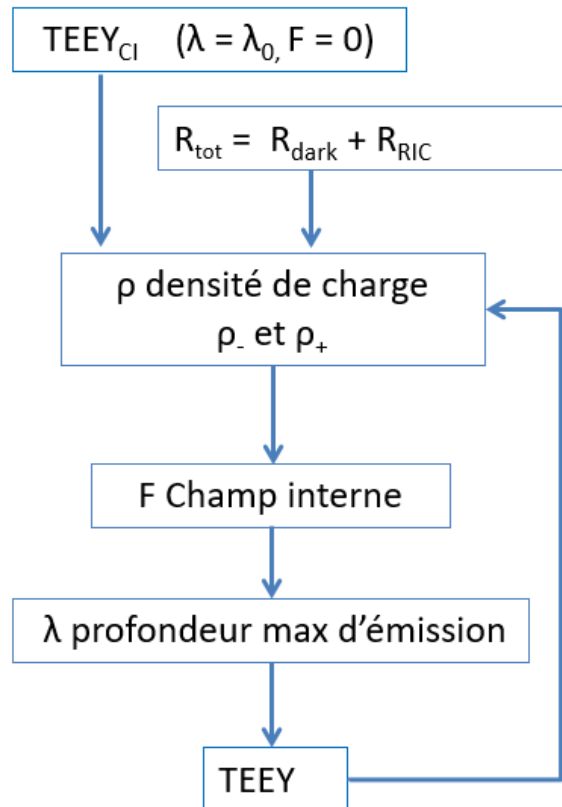


Figure 4-2. Circuit logique de la modélisation dynamique de TEEY.

Le tableau ci suit liste les grandeurs utiles à la modélisation, dont les valeurs sont issues de la littérature, de nos mesures expérimentales, ou bien sont des paramètres variables.

Le taux d'électrons rétrodiffusés est ici considéré constant à 0,2. L'énergie moyenne des électrons secondaires est ici approximé selon les résultats expérimentaux de Fitting [3].

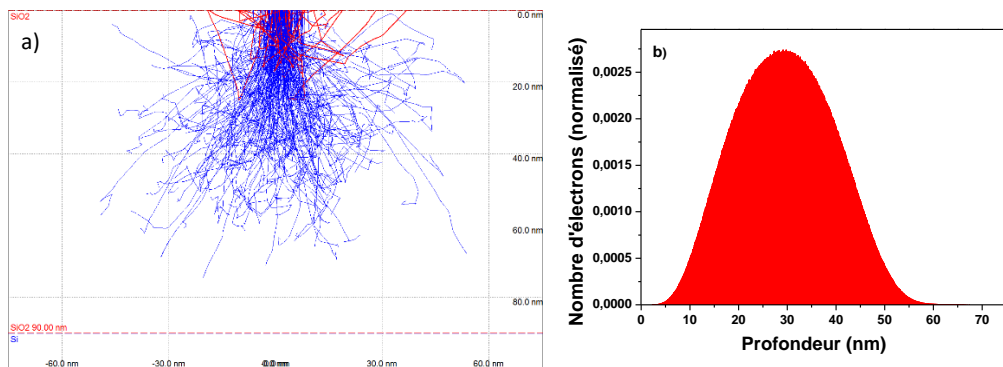


Tableau 4-1. Liste des grandeurs et paramètres utiles à la modélisation du TEEY.

Désignation	Valeur	Nature	Référence
$\epsilon_r$ du SiO <sub>2</sub>	3,9	Expérimental	[12]
$\epsilon_r$ des couches nanocomposites	4,2	Expérimental	ce travail
$\eta$ taux d'électrons rétrodiffusés SiO <sub>2</sub>	0,2	Expérimental	[13]
$E_g$ énergie de gap optique	9,0 eV	Expérimental	[13]
$\rho_m$ densité massique SiO <sub>2</sub>	2,33 g/cm <sup>3</sup>	Expérimental	[14]
$\Phi$ travail de sortie Ag polycristallin	4,26 eV	Expérimental	[15]
$I_0$ courant incident	$2,0 \times 10^{-6}$ A	Expérimental	ce travail
$\Delta t$ durée du pulse	$10^{-4}$ s	Expérimental	ce travail
$\beta$ coef de libre parcours d'atténuation	$3,8 \times 10^{-9}$ m/V	Expérimental	[5]
$\chi$ susceptibilité électronique SiO <sub>2</sub>	0,9 eV	Expérimental	[14]
$E_{ES}$ énergie moyenne des ES	7.0 eV	Expérimental	[3]
$\lambda_0$ profondeur moyenne d'échappement SiO <sub>2</sub> en absence du champ électrique	$7,0 \times 10^{-9}$ m	Expérimental	[16]
$\lambda_a$ profondeur moyenne d'échappement dans l'argent	$2,0 \times 10^{-9}$ m	Expérimental	[17]
$R_{SiO_2}$ résistivité SiO <sub>2</sub>	$10^{16}$ $\Omega$ .m	Expérimental	[14]
$R_{AgNPs}$ résistivité nanocomposites	$10^{10}$ $\Omega$ .m	Expérimental	ce travail
$A_a$ coefficient d'absorption d'EP	1,0	Théorique	ce travail
$A_b$ coefficient de multiplication SiO <sub>2</sub>	98,3	Théorique	ce travail
$b$ valeur du facteur de puissance	1,35	Théorique	[1]
$\Delta_p$ facteur de puissance	0,7	Théorique	[11]
$d_{tot}$ épaisseur d'échantillon	$10^{-9}$ à $10^{-7}$ m	Expérimental	ce travail
$d_c$ épaisseur de couverture SiO <sub>2</sub>	$5 \times 10^{-9}$ à $55 \times 10^{-9}$ m	Expérimental	ce travail
$h$ distance canon-échantillon	0,05 m	Expérimental	ce travail
$w$ distance collecteur-échantillon	0,1 m	Expérimental	ce travail
$V_{col}$ potentiel du collecteur	0V	Expérimental	ce travail
Taille des AgNPs	10 – 20 nm	Expérimental	ce travail
Surface couverte par les AgNPs	34% et 38%	Expérimental	ce travail

Pour pouvoir estimer la quantité d'électrons déposés et la profondeur maximale de pénétration  $P_r$ , nous utilisons le code CASINO [18, 19] basé sur une modélisation de type Monte-Carlo. Il nous permet de visualiser la poire d'interaction des électrons primaires dans le cas de notre matériau. Une illustration est visible en Figure 4-3 pour une couche mince de  $\text{SiO}_2$  de 90nm sur un substrat de Si, sous un faisceau d'électrons d'énergie 1,5 keV en incidence normale.

La quantité d'électrons déposée suivant  $z$  suit une loi normale [20], appuyé par les simulations CASINO. Dans le cas de la Figure 4-3 les électrons primaires finiront leur trajectoire en majorité entre 20 et 40nm, la profondeur maximale de pénétration  $P_r$  peut ici être prise à 60nm. Cette profondeur n'est cependant atteinte que par 1% des électrons du faisceau incident [21].



*Figure 4-3. Illustrations CASINO résultat de suivi de trajectoires dans le cas d'une couche de 90nm de  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de Si. Poire d'interactions pour des électrons primaires de 1.5keV (a). En bleu ceux s'arrêtant dans le matériau, en rouge ceux rétrodiffusés. Distribution des électrons primaires au sein du matériau pour un faisceau incident d'énergie 1.5keV (b).*

La profondeur de pénétration des électrons primaires, est une fonction strictement croissante de l'énergie. Cette fonction est la première étape de la simulation proposée dans ce travail, et est donc déterminante pour les abscisses des points caractéristiques de TEEY.

#### 4.1. Relation entre l'énergie des électrons primaires et la profondeur de pénétration

Comme présenté plus haut, les calculs du champ dans le milieu 2 nécessitent l'évolution de  $P_r$  en fonction de l'énergie incidente des électrons primaires. Il existe de nombreuses relations liant l'énergie incidente et la profondeur de pénétration des électrons primaires. Parmi les relations simples, peu sont valides sur l'ensemble de notre gamme d'énergie [0, 2keV], présentant un écart avec l'expérience en deçà de 1keV.

Dans ce travail la profondeur de pénétration  $P_r$  est calculée à partir de l'énergie  $E$  transmise par unité de longueur par les électrons primaires au matériau. Ces grandeurs  $P_r$  et  $E$  sont reliées par une loi puissance [22]:

$$P_r = \frac{A_b}{\rho_m} E^b \quad \text{Équation 4-9}$$

avec  $\rho_m$  la densité massique du matériau. La constante multiplicatrice  $A_b$  ainsi que la valeur du facteur de puissance  $b$  sont souvent obtenues de manière empirique et donc valables pour certaines gammes d'énergie seulement.

Certains auteurs proposent  $b$  comme fonction de l'énergie telle la formule de Katz et Penfold [23] :

$$b = 1.265 - 0.0954 \ln(E) \quad \text{Équation 4-10}$$

afin de considérer les faibles variation en fonction de l'énergie.

Suite à des mesures expérimentales sur des couches minces, Lane et Zaffarano proposent une forme plus complexe de la profondeur moyenne des électrons primaires sur la gamme d'énergie [0, 40 keV] [24], amenant à une meilleure corrélation entre théorie et expérience que la formule de Katz et Penfold.

Cependant, dû à la gamme d'énergie restreinte de notre étude, et suite aux travaux de Lye & Dekker [25] et ceux de Fitting [26] qui montrent une bonne corrélation aux basses énergies pour la  $\text{SiO}_2$  nous considérerons  $b$  constant et égal à 1,35. Pour prolonger notre modèle à de plus hautes énergies, il conviendrait d'utiliser  $b$  variable, comprise entre 1,35 et 1,66 [1] ou l'équation 4-10.

La constante multiplicatrice  $A_b$  dans l'équation 4-9 dépend du matériau. Pour adapter l'équation 4-9 à la  $\text{SiO}_2$  nous avons calculé la constante multiplicatrice à partir de la théorie de Bethe [27] sur la variation d'énergie en fonction de la profondeur de pénétration, aussi appelée pouvoir d'arrêt du matériau. La théorie de Bethe est basée sur l'approximation de Born sur les processus élémentaires de collisions se produisant dans un milieu. Young utilise cette approche pour déterminer la constante  $A_b$  dans le cas de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $A_b = 115$ ) [28]. L'alumine et la silice peuvent être considérer suffisamment semblables pour utiliser la valeur proposée par

Young, et pour cette raison plusieurs auteurs tel Seiler [29] appliquent la constante multiplicatrice adaptée à l'alumine pour d'autres matériaux.

Il a cependant été préféré pour ces travaux ne pas faire cette approximation afin d'adapter le modèle au mieux à la silice. Le calcul du pouvoir d'arrêt de la silice est effectué à partir de l'équation de Bethe :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n_e Z^2}{m_e v^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \ln \left( \frac{2m_e v^2}{I} \right) \quad \text{Équation 4-11}$$

$n_e$  est la densité électronique,  $Z$  est la charge de la particule incidente (en multiple de la charge élémentaire),  $m_e$  et  $v$  respectivement la masse et la vitesse des électrons,  $I$  est le potentiel d'excitation moyen en eV, souvent approximé à 10 fois le numéro atomique de la cible dans le cas de particules incidentes lourdes et à haute énergie. Nous utilisons ici la formule empirique de Berger [30], plus adaptée à l'irradiation électronique car prenant en compte les pertes par collision électron-positron:

$$I = 9.76 Z_{eff} + \frac{58.5}{Z_{eff}^{0.19}} \quad \text{Équation 4-12}$$

Selon la vitesse des électrons, une correction relativiste est nécessaire à l'équation de Bethe :

$$Cor_{relat} = \ln \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \quad \text{Équation 4-13}$$

$c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  la vitesse de la lumière.

Dans ses récents travaux, Nguyen Truong [31] propose une correction supplémentaire fonction de l'énergie incidente qui permet, sans ajouter de terme de fit à l'équation globale, une meilleure correspondance entre les valeurs expérimentales et simulées.

$$Cor_{NT} = 1 - \sqrt{\frac{e}{2}} \ln \left[ 1 + \left( \frac{E}{I} \right)^2 \right] \frac{I}{E} + \frac{E}{3I} \ln \left( \frac{Z}{2} \right) \exp \left[ -\frac{3}{\sqrt{Z}} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{Z}} + \ln \frac{E}{I} \right)^2 \right] \quad \text{Équation 4-14}$$

L'équation de Bethe s'écrit finalement :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n Z^2}{m_e v^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left[ \ln \left( \frac{2m_e v^2}{I} \right) + Cor_{NT} + Cor_{relat} \right] \quad \text{Équation 4-15}$$

Une correction quantique a parfois été utilisée suite aux calculs de Bohr afin de prendre en compte la modification des fonctions d'ondes des électrons du matériau par les électrons incidents. Cependant Bloch a démontré que celle-ci est toujours négligeable dans le domaine de validité de l'expression, et ne doit donc pas être prise en compte [32].

En résolvant l'équation 4-15 nous obtenons une constante multiplicatrice  $A_b$  pour la silice d'une valeur de 98,3. Le pouvoir d'arrêt de la silice calculé, nous pouvons écrire la profondeur de pénétration des électrons primaires dans le  $\text{SiO}_2$  en fonction de l'énergie des électrons incidents. La constante de 98,3 pour le  $\text{SiO}_2$  est inférieure de 15% à la valeur 115 obtenue pour l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette différence montre l'importance de considérer le matériau sous irradiation dans le calcul de la profondeur de pénétration des électrons primaires.

Au final les grandeurs physiques de la silice prises en compte dans le modèle et données par la littérature sont : la densité massique  $\rho_m$ , l'énergie d'ionisation du  $\text{SiO}_2$ , la distance moyenne parcourue par un électron dans le matériau, la résistivité, la permittivité relative, la susceptibilité électronique et le coefficient de libre parcours d'atténuation.

#### 4.2. Résultats du modèle pour le TEEY dans le cas de couches minces de silice

En appliquant le modèle de Dionne à une couche mince diélectrique, une silice  $\text{SiO}_2$  de 90 nm d'épaisseur dans notre cas, mais sans considérer la nature diélectrique du matériau et des phénomènes physiques qui le caractérisent, comme le chargement diélectrique, l'allure du TEEY a une forme classique (Figure 4-4). Nous retrouvons un TEEY supérieur à 1, avec une augmentation linéaire en fonction de l'énergie des électrons primaires jusqu'à la valeur maximale, suivie d'une diminution pour des énergies plus élevées. Toutefois, comme démontré dans le Chapitre 1, les TEEY enregistrés expérimentalement pour des couches minces diélectriques [33, 34] montrent une forme atypique à deux pics. La considération de l'accumulation de charge et de la conductivité induite par irradiation (RIC) comme entrepris dans ce travail permet d'expliquer la forme atypique du TEEY de couches minces diélectriques [11]. La Figure 4-4 compare ces deux simulations.

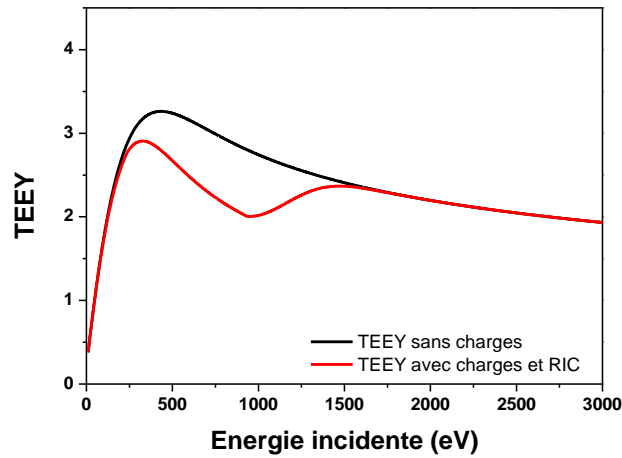


Figure 4-4. Simulations du TEEY d'une couche mince  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur 90nm.

Deux grandeurs évoluant en concomitance expliquent cette forme atypique du TEEY. D'un côté il s'agit de l'accumulation de charges dans la couche diélectrique au fil de l'irradiation qui engendre un champ électrique interne. Ce champ va en grandissant influencer le parcours des charges internes libres, à savoir les électrons secondaires générés dans le matériau. La réduction de leur parcours et par conséquent la profondeur moyenne d'échappement des électrons secondaires réduit fortement le TEEY. D'un autre côté, suite à la RIC, la création des charges dans le matériau contribue à l'augmentation de la conductivité du matériau et est à l'origine de l'augmentation du TEEY pour rejoindre l'allure classique de la courbe.

En utilisant l'équation 4-1 de Fitting dans le calcul du champ interne, le modèle en structure stratifiée permet de calculer la profondeur moyenne d'échappement des électrons secondaires. L'augmentation du champ interne réduit le parcours des électrons secondaires et par conséquent réduit le TEEY. La Figure 4-5(a) montre que l'accumulation des charges dans la couche mince de  $\text{SiO}_2$  engendre un champ interne qui peut réduire par deux la profondeur moyenne d'échappement (Figure 4-5(b)). L'énergie des électrons primaires pour laquelle la conductivité induite par irradiation (RIC) l'emporte sur l'accumulation des charges dans la couche diélectrique marque la limitation du champ interne. Par conséquent, la profondeur moyenne d'échappement est de nouveau augmentée et le TEEY augmente pour ensuite rejoindre l'allure typique du TEEY pour des énergies élevées des électrons primaires.

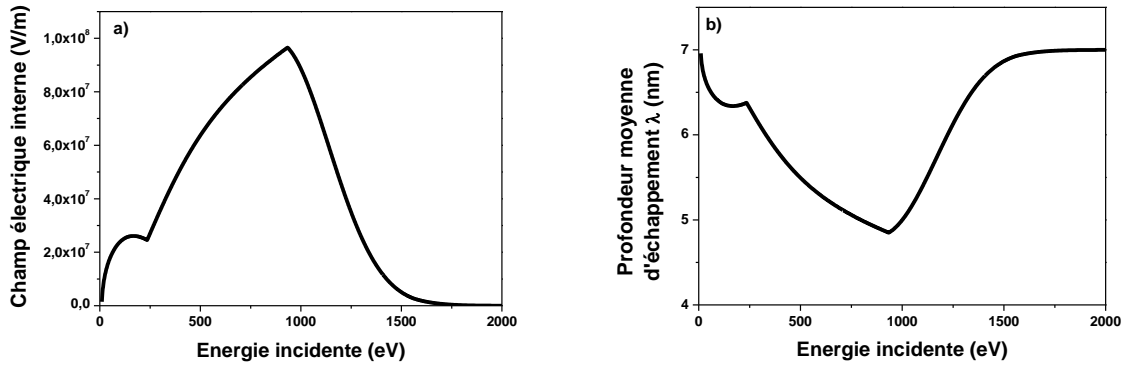


Figure 4-5. Champ électrique interne (a) et profondeur moyenne d'échappement des ES (b) au fil de l'irradiation électronique à la profondeur  $P_r$ .

Le phénomène de RIC peut être représenté par un schéma électrique équivalent de l'échantillon sous irradiation (Figure 4-6).

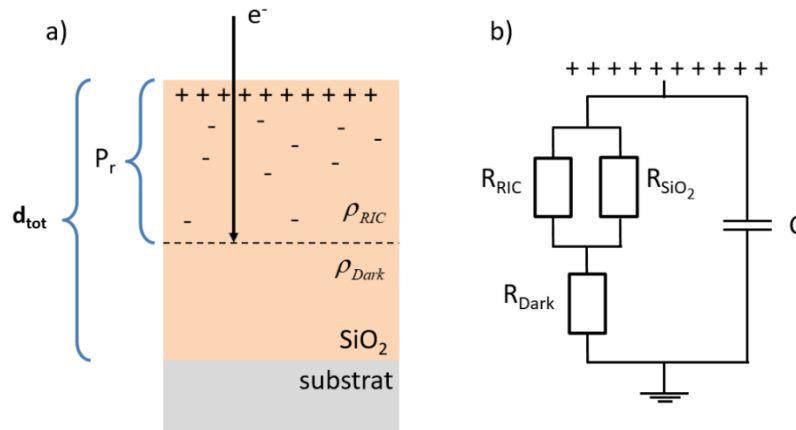


Figure 4-6. (a) Schéma de répartition des charges électriques dans une couche mince diélectrique et (b) schéma électrique équivalent d'une couche mince de  $SiO_2$  durant une irradiation électronique.

Le circuit électrique équivalent comprend une résistance  $R_{RIC}$  de la partie irradiée, pour laquelle des charges libres sont créées suite à l'irradiation du matériau, en parallèle de la résistance  $R_{SiO_2}$  qui correspond à la partie comprise entre la surface de la couche et la  $P_r$  (milieux 1 et 2 sur la Figure 4-1) mais non-irradiée. Entre la  $P_r$  et le substrat (milieu 3 sur la Figure 4-1),  $R_{Dark}$  représente ici la résistance de la silice sur l'épaisseur non-irradiée. Pour pouvoir considérer les effets capacitifs du système, une capacitance  $C$  est ajoutée au circuit équivalent, calculée en configuration plan-plan par l'équation :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d_{tot}} \quad \text{Équation 4-16}$$

avec S la surface irradiée et  $d_{tot}$  l'épaisseur totale de la couche mince.

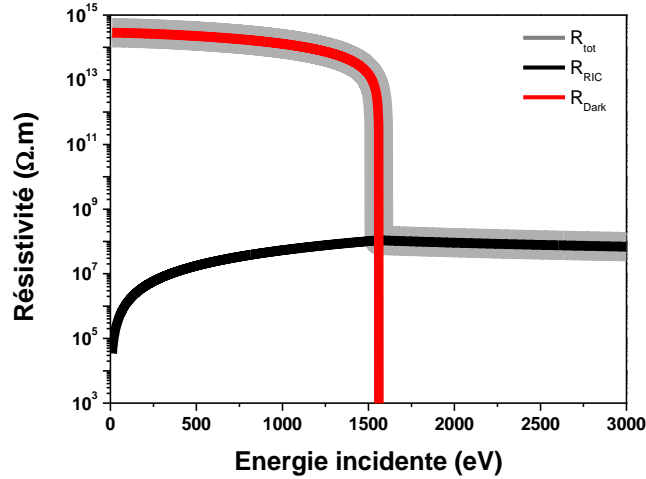


Figure 4-7. Résistivité des parties irradiée, non-irradiée et totale d'une couche mince de silice d'épaisseur 90nm extraites du modèle.

L'accumulation de charges dans la partie irradiée de la couche de silice jusqu'au  $P_r$  diminue progressivement la résistance  $R_{tot}$  du matériau. Le phénomène de RIC influence le TEEY en limitant le champ interne. La résistance  $R_{RIC}$  augmente avec la profondeur maximale de pénétration des électrons primaires grandissante en fonction de l'énergie des électrons primaires. La résistance  $R_{Dark}$ , représentant la partie non-irradiée, diminue quant à elle. Cet effet se traduit par une diminution de la résistance totale. La variation de ces 3 résistances ( $R_{tot}$ ,  $R_{RIC}$  et  $R_{Dark}$ ) en fonction de l'énergie incidente est représentée en Figure 4-7. Le potentiel de surface diminue de pair, car une partie de la charge injectée s'écoule vers la masse via le substrat. Cette diminution du potentiel de surface s'accompagne d'une augmentation de la profondeur moyenne d'échappement des électrons secondaires et par conséquent d'une augmentation du rendement d'émission électronique.

Lorsque la profondeur maximale de pénétration des électrons primaires devient comparable à l'épaisseur du diélectrique, la résistance totale devient totalement dominée par la résistance  $R_{RIC}$  et s'écroule rapidement. Un canal « conducteur » entre la surface chargée et le substrat est alors formé. L'échantillon est par conséquent subitement déchargé, la profondeur



moyenne d'échappement des électrons secondaires augmente très rapidement et le rendement d'émission électronique retrouve sa valeur nominale sans charge.

#### 4.2.1. Influence de l'épaisseur de la couche diélectrique sur le TEEY

La position en énergie du minimum local de TEEY peut varier. Figure 4-8 montre l'allure du TEEY en fonction de l'énergie des électrons primaires pour des couches minces de SiO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs. Nous pouvons voir que pour la couche de silice de plus faible épaisseur ( $d_{\text{tot}} = 10\text{nm}$ ) le minimum local du TEEY ne se forme pas. En augmentant l'épaisseur de la couche mince diélectrique, on observe un minimum local de plus en plus prononcé (à partir de 25nm). Ceci est dû à une accumulation de charge plus importante lorsqu'on augmente l'épaisseur du diélectrique. Cette position semble aussi fonction de la quantité d'électrons primaires. Plus un échantillon est épais, plus l'énergie nécessaire aux électrons primaires pour atteindre le substrat est grande. La position en énergie de ce minimum se décale ainsi vers les hautes énergies en augmentant l'épaisseur de la couche mince.

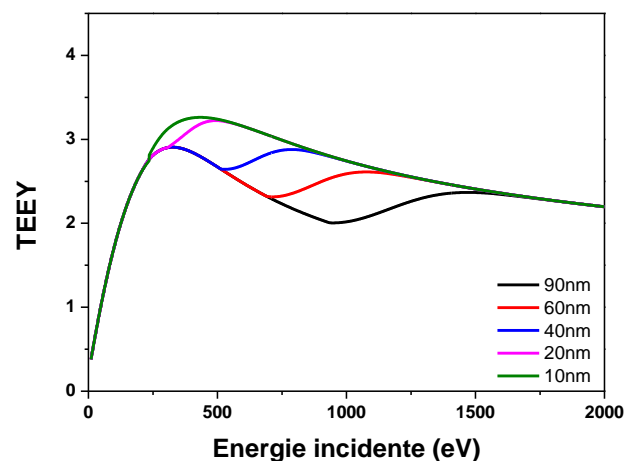


Figure 4-8. TEEY de différentes épaisseurs de couches minces de SiO<sub>2</sub>.

Suite aux résultats du modèle nous pouvons affirmer que le minimum local du TEEY est défini par l'énergie nécessaire aux électrons primaires pour atteindre le substrat, et ainsi permettre au canal conducteur de décharger le matériau, entraînant la baisse du champ interne et par conséquent la remontée du TEEY. Cette décharge n'est pas abrupte et suit la loi normale de distribution des électrons primaires (Figure 4-3(b)) selon la profondeur à chaque énergie donnée.

#### 4.2.2. Influence de la polarisation du collecteur sur le TEEY

L'écriture du potentiel de Cazaux en équation 4-3 traduit une proportionnalité entre l'émission électronique (EE) et le potentiel au-dessus du matériau irradié. La polarisation du collecteur peut assister l'EE. Ceci peut être pris en compte dans le modèle via le potentiel  $V_g$ . Le TEEY d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur 90nm pour différentes polarisations du collecteur est représentée en Figure 4-9.

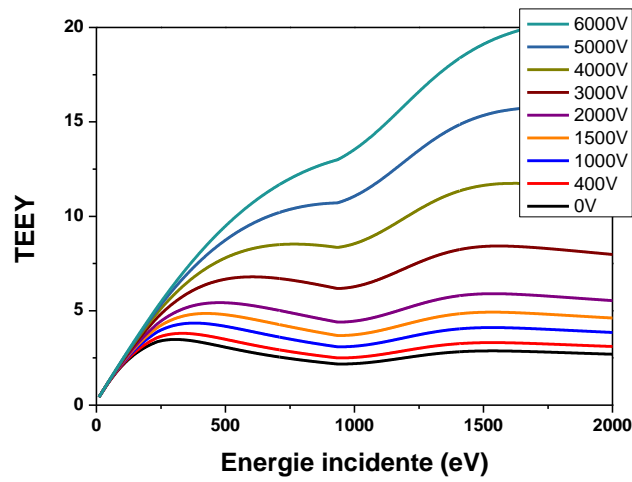


Figure 4-9. TEEY d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur 90nm pour différentes polarisations du collecteur.

L'application d'une polarisation extérieure permet à des électrons se situant en profondeur de la couche diélectrique d'être émis en augmentant le parcours moyen d'échappement des électrons ce qui augmente le TEEY. Le modèle ne prend cependant pas en compte le concept « d'électron disponible », c'est-à-dire l'équation 4-3 suppose un potentiel de surface proportionnel à la polarisation du collecteur même en absence de charges dans le matériau. La même considération est faite pour le potentiel  $V_h$  de polarisation du porte échantillon. Le TEEY peut alors croître à l'infini en augmentant le  $V_g$ , ce qui ne correspond plus à une situation physique. La modélisation montre cependant une invariabilité de l'énergie des électrons primaires associée au minimum local de TEEY.

#### 4.2.3. Influence de la durée de l'irradiation sur le TEEY

L'irradiation électronique des matériaux peut être effectuée de manière continue ou bien pulsée. L'irradiation continue est couramment utilisée pour la mesure de TEEY des métaux. La

capacité des matériaux diélectriques à accumuler des charges électriques engendre un TEEY variable selon la charge incidente, nécessitant l'utilisation de pulse d'irradiation lors des mesures de TEEY des matériaux diélectriques. La durée du pulse d'irradiation est un paramètre ajustable dans le modèle. Son influence sur le TEEY est présentée ci-dessous en Figure 4-10.

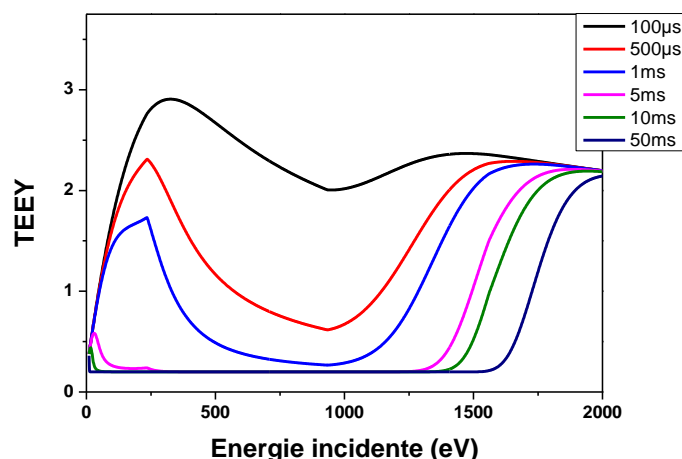


Figure 4-10. TEEY d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur 90nm pour différentes durées de pulse du faisceau d'électrons primaires.

En augmentant la durée des pulses incidents le maximum de TEEY diminue et se décale vers les faibles énergies. De plus le TEEY devient inférieur à 1,0. Après un plateau, le TEEY augmente à nouveau, pour des énergies de plus en plus élevées lorsqu'on augmente la durée de pulse. Selon le modèle, le TEEY converge vers une valeur de 0,2, ce qui correspond à la valeur du rendement d'émission électronique rétrodiffusé.

Expérimentalement lors d'une irradiation continue, un équilibre s'installe entre les courants incidents et sortants. Cet état d'équilibre se traduit par un TEEY égal à 1,0, décrit dans [8]. C'est la simplicité du modèle qui ne prend pas en compte, entre autre, les électrons tertiaires, qui explique cette différence entre 1,0 et 0,2.

#### 4.3. Modulation du TEEY par l'introduction d'un plan d'AgNPs dans la couche mince de silice

L'objectif principal de ce travail est d'explorer les potentialités des couches minces nanostructurées pour obtenir une modulation de l'émission électronique à partir des couches minces diélectriques. Dans cette partie nous proposons une évolution du modèle de TEEY suite à l'inclusion des nanoparticules métalliques (nanoparticules d'argent) dans la couche diélectrique à une distance contrôlée de la surface. L'ajout de nanoparticules métalliques va

entraîner 2 modifications majeures : la première est qu'une partie des électrons secondaires va être générée à partir des nanoparticules métalliques. La seconde est qu'au fil de l'irradiation, l'accumulation de charges électriques au sein du plan d'AgNPs va impacter le gradient du champ électrique interne, et par conséquent l'émission électronique secondaire. Afin de déterminer l'impact de l'inclusion des AgNPs sur le rendement d'émission électronique total, nous apportons une modification à l'équation de Dionne (Chapitre 1, Equation 1.7) pour le rendement d'émission électronique total  $\sigma$ .

La situation physique est la suivante. Un plan des nanoparticules est enterré à une distance donnée de la surface de la couche diélectrique. Les AgNPs sont considérées sphériques. La partie de la couche qui contient le plan d'AgNPs constitue un milieu effectif avec  $f$  la fraction volumique des inclusions métalliques (Figure 4-11) dans la couche de silice. Pour obtenir la surface des AgNPs exposée à l'irradiation électronique nous représentons la fraction volumique  $f$  par  $f_{PV}$  qui représente une pondération volumique, soit le taux de recouvrement des AgNPs (cf chapitre 3, section 3.3.2) multiplié par 2/3, qui représente le volume occupé par d'une sphère inscrite dans un cylindre.

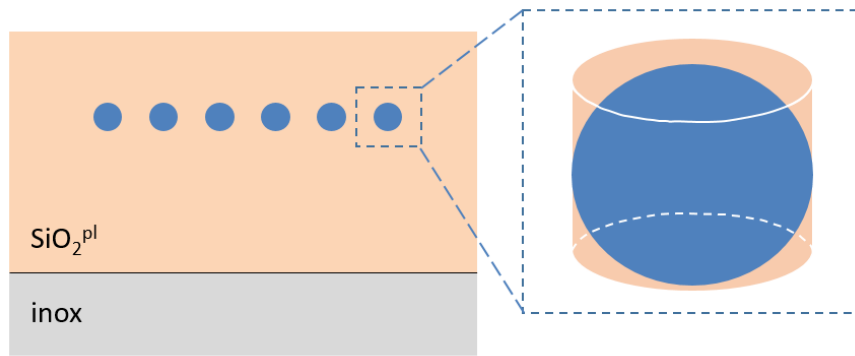


Figure 4-11. Schéma d'une nanoparticule sphérique inscrite dans un cylindre.

Dans le cas d'une couche nanocomposite le rendement d'émission électronique total  $\sigma$  s'écrit :

$$\sigma = (1 - f_{PV}) (\eta_{SiO_2} + \delta_{SiO_2}) + f_{PV} (\eta_{AgNP} + \delta_{AgNP}) \quad \text{Équation 4-17}$$

avec  $\eta_{SiO_2}$  et  $\eta_{AgNP}$  les rendement d'émission électronique rétrodiffusé pour la silice et les AgNPs respectivement,  $\delta_{SiO_2}$  et  $\delta_{AgNP}$  les rendement d'émission électronique secondaire de la

silice et des nanoparticules d'argent respectivement et  $f_{PV}$  la fraction volumique pondérée comme définie ci-dessus.

Les images TEM (Chapitre 3, section 3.3.2) indiquent que les nanoparticules recouvrent 38% de la surface dans le cas d'AgNPs générées à 80W (axe majeur moyen 18nm), et 34% pour celles générées à 40W (axe majeur moyen 12nm). Leur fraction volumique pondérée  $f_{PV}$  respective sont de 0,253 et 0,227.

Le rendement d'émission électronique secondaire des AgNPs n'est pas celui obtenu pour de l'argent massif seul. Lorsqu'un électron est généré au sein d'une AgNPs, pour qu'il soit émis hors du matériau il faut prendre en compte l'émission à l'interface AgNPs/SiO<sub>2</sub>, le transport jusqu'à la surface de la couche diélectrique, puis enfin l'émission dans le vide.

Le travail de sortie de nanoparticules métalliques est différent de celui du matériau massif. Selon la formule de Wood [35], le travail de sortie d'une nanoparticule sphérique s'écrit:

$$\Phi(d_{NP}) = \Phi_{\infty} + \frac{3}{4} \frac{e^2}{d_{NP}} = \Phi_{\infty} + \frac{1,08}{d_{NP}(nm)} \quad \text{Équation 4-18}$$

avec  $\Phi_{\infty}$  le travail de sortie du matériau massif et  $d_{NP}$  le diamètre des nanoparticules.

Les mesures de diffraction électronique en TEM (Chapitre 3, section 3.3.2) ont montré que les AgNPs dans nos couches sont polycristallines. Suite à ces mesures nous utilisons, le travail de sortie pour l'argent massif polycristallin qui est  $\Phi_{\infty} = 4.26 \text{ eV}$  [15]. La fonction du travail de sortie selon la formule de Wood pour des nanoparticules d'argent sphériques est tracée en Figure 4-12.

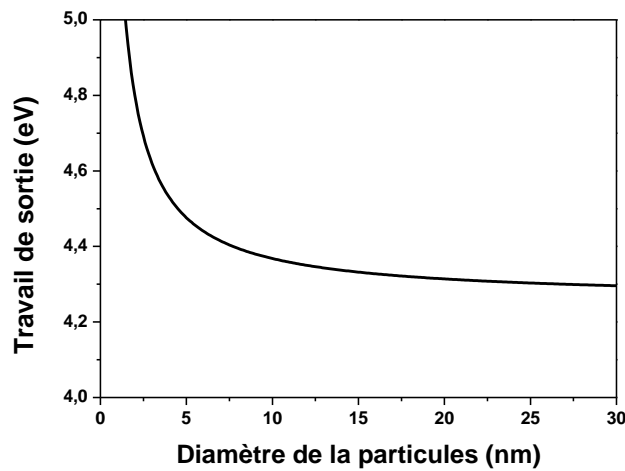


Figure 4-12. Travail de sortie d'une nanoparticule d'argent polycristalline sphérique en fonction de son diamètre.

Le travail de sortie est de 4,35eV pour les AgNPs de taille 12nm formées à 40W et 4,32eV pour les AgNPs formées à 80 W de taille 18nm.

Le modèle de cette thèse fait intervenir également la résistivité électrique de la couche mince irradiée. Elle est calculée à partir des mesures  $I(V)$  (présentées dans le Chapitre 5) à  $10^{10} \Omega.m$ .

#### 4.3.1. Influence de la profondeur du plan d'AgNPs

Afin d'observer l'impact de la profondeur du plan de nanoparticules d'argent sur le TEEY, nous avons étudié des AgNPs de diamètre constant et égal à 18nm, soit l'axe majeur moyen d'AgNPs formées à 80W comme mesuré en Chapitre 3, section 3.3.2, figure 3.24. En réalité la profondeur du plan d'AgNPs coïncide avec l'épaisseur de la couche de couverture de  $SiO_2^{pl}$ . L'échantillon est ici une couche mince de  $SiO_2$  d'épaisseur totale de 90nm. La Figure 4-13 présente le TEEY en fonction de l'énergie des électrons primaires pour différentes profondeurs du plan d'AgNPs. Bien que les images TEM et mesures AFM indiquent un relief de la surface dans le cas d'AgNPs enterrées à quelques nanomètres de la surface, le modèle ne prend pas en compte cette particularité.

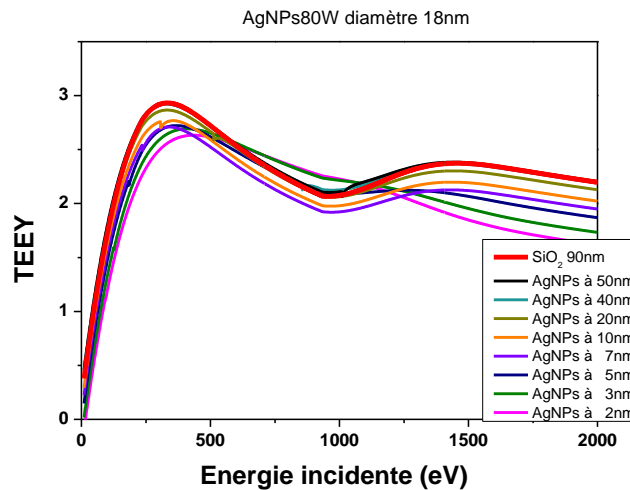


Figure 4-13. Rendement d'émission électronique total simulé pour des couches minces nanocomposites d'épaisseur totale 90nm de  $SiO_2$ , selon la profondeur du plan d'AgNPs de diamètre 18nm.

Les résultats présentés à la Figure 4-13 montrent qu'un plan d'AgNPs situé en profondeur de la couche diélectrique impacte peu le TEEY. En approchant le plan d'AgNPs de

la surface, on observe une diminution de l'amplitude du TEEY dans la gamme complète d'énergie des électrons primaires. La position en énergie du minimum local du TEEY n'est pas impactée par la présence du plan d'AgNPs. Le minimum local devient insignifiant à une profondeur du plan des AgNPs de 5nm. En revanche le maximum du TEEY se déplace vers des énergies plus élevées des électrons primaires. La forme du TEEY devient classique.

#### 4.3.2. Influence de la taille des AgNPs

Nous avons vu à la section précédente que des nanoparticules d'argent de dimensions fixes n'auront pas le même impact sur le TEEY selon leur distance à la surface. Cette influence étant d'autant plus marquée autour de 10nm, nous comparons l'influence de la taille des AgNPs pour un plan situé à 15nm en Figure 4-14 (a) et situé à 5nm en Figure 4-14 (b).

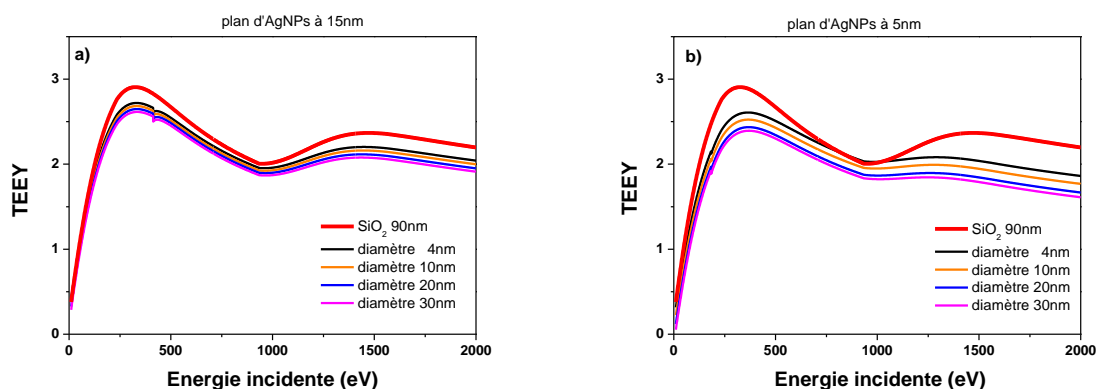


Figure 4-14. TEEY simulé pour des couches minces nanocomposites d'épaisseur totale 90nm de SiO<sub>2</sub>, selon la taille des AgNPs à une profondeur fixe de 15nm (a) et 5nm (b).

Lorsque le plan d'AgNPs est situé à 15nm de la surface Figure 4-14(a), l'augmentation de la taille des AgNPs conduit à une diminution progressive du TEEY global. La remontée du TEEY après le minimum local, soit aux énergies élevées de notre gamme, est moins marquée avec l'augmentation de la taille des AgNPs. Ceci est d'autant plus visible lorsque le plan d'AgNPs est situé à 5nm de la surface (Figure 4-14 (b)), où un diamètre de 4nm suffit à presque supprimer le minimum local du TEEY. Un contrôle du TEEY en fonction de l'énergie semble ainsi possible en ajustant les paramètres d'épaisseur de la couche mince, de dimension des nanoparticules métalliques, et de profondeur du plan d'AgNPs par rapport à la surface.

En conclusion, dans ce chapitre nous avons montré que la forme atypique de la courbe de TEEY peut être expliquée par des phénomènes internes à la couche diélectrique, indépendamment du substrat sur lequel elle est déposée. Les conditions d'irradiation de

matériaux diélectriques sont fondamentales lors de mesures TEEY, et des quantités des électrons incidentes variables peuvent expliquer des différences de mesures entre différentes études d'un même matériau si les conditions expérimentales ne sont pas rigoureusement identiques. L'accumulation de charges au sein de la couche diélectrique engendre un champ électrique interne qui réduit la profondeur moyenne d'échappement des électrons secondaires, diminuant ainsi le TEEY. Lorsque la conductivité induite par radiation RIC contrebalance l'accumulation des charges, une décharge via le substrat permet une remonté du TEEY. Nous avons établi qu'il est possible de moduler le TEEY des couches minces diélectriques via l'inclusion contrôlée de nanoparticules d'argent, en ajustant à la fois leur taille et la distance du plan des nanoparticules par rapport à la surface.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude expérimentale des propriétés électriques des couches minces de silice et couches minces nanocomposites.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. F. Dionne, "Effects of secondary electron scattering on secondary emission yield curves," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 12, pp. 5361–5364, Dec. 1973.
- [2] H. Bruining, "Physics and applications of secondary electron emission," 1954.
- [3] H.-J. Fitting, E. Schreiber, J.-C. Kuhr, and A. Von Czarnowski, "Attenuation and escape depths of low-energy electron emission," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 119, no. 1, pp. 35–47, 2001.
- [4] H.-J. Fitting, M. Touzin, and E. Schreiber, "Fast electron beam charge injection and switching in dielectrics," *Phys. Status Solidi C*, vol. 8, no. 4, pp. 1282–1286, Apr. 2011.
- [5] H.-J. Fitting and J. Boyde, "Monte-carlo calculation of electron attenuation in SiO<sub>2</sub>," *Phys. Status Solidi A*, vol. 75, no. 1, pp. 137–142, 1983.
- [6] J. Cazaux, "Some considerations on the secondary electron emission,  $\delta$ , from e<sup>-</sup> irradiated insulators," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 2, pp. 1137–1147, Jan. 1999.
- [7] J. P. Ganachaud and A. Mokrani, "Theoretical study of the secondary electron emission of insulating targets," *Surf. Sci.*, vol. 334, no. 1–3, pp. 329–341, 1995.
- [8] J. Cazaux, "Scenario for time evolution of insulator charging under various focused electron irradiations," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 2, pp. 731–742, Jan. 2004.
- [9] A. Melchinger and S. Hofmann, "Dynamic double layer model: Description of time dependent charging phenomena in insulators under electron beam irradiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 10, pp. 6224–6232, Nov. 1995.
- [10] T. Paulmier, B. Dirassen, M. Belhaj, and D. Rodgers, "Charging Properties of Space Used Dielectric Materials," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 43, no. 9, pp. 2894–2900, Sep. 2015.
- [11] M. Belhaj and K. Makasheva, "Influence de la charge sur les propriétés d'émission électroniques secondaires," R&T CNES RF 2/25730 DESP, Nov. 2016.
- [12] E. T. Ogawa, Jinyoung Kim, G. S. Haase, H. C. Mogul and J. W. McPherson, "Leakage, breakdown, and TDDDB characteristics of porous low-k silica-based interconnect dielectrics," 2003 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings, 2003. 41st Annual., Dallas, TX, USA, 2003, pp. 166-172
- [13] X. Meyza, D. Goeuriot, C. Guerret-Piécourt, D. Tréheux, and H.-J. Fitting, "Secondary electron emission and self-consistent charge transport and storage in bulk insulators: Application to alumina," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 8, p. 5384, 2003.
- [14] Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press., vol. 92nd ed. 2011.
- [15] A. W. Dweydari and C. H. B. Mee, "Work function measurements on (100) and (110) surfaces of silver," *Phys. Status Solidi A*, vol. 27, no. 1, pp. 223–230, Jan. 1975.
- [16] A. G. Xie, S. R. Xiao, and H. Y. Wu, "Mean escape depth of secondary electrons emitted from semiconductors and insulators," *Indian J. Phys.*, vol. 87, no. 11, pp. 1093–1097, Nov. 2013.
- [17] M. Rösler and W. Brauer, "Theory of secondary electron emission. I. General theory for nearly-free-electron metals," *Phys. Status Solidi B*, vol. 104, no. 1, pp. 161–175, 1981.
- [18] "What is Casino." [Online]. Available: <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>.
- [19] J. Pierron, C. Inguibert, M. Belhaj, M. Raine, and J. Puech, "Monte Carlo simulations of low energy electrons in silicon," presented at the RADECS, Breme, Germany, 2016.

- [20] T. Gineste, “Emission électronique sous impact d’électrons: applications spatiales,” Institut Supérieur de l’Aéronautique et de l’Espace (ISAE), 2015.
- [21] H.-J. Fitting, “Transmission, energy distribution, and SE excitation of fast electrons in thin solid films,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 26, no. 2, pp. 525–535, Dec. 1974.
- [22] R. Hoffmann and J. R. Dennison, “Measurement Methods of Electron Emission Over a Full Range of Sample Charging,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 40, no. 2, pp. 298–304, Feb. 2012.
- [23] L. Katz and A. S. Penfold, “Range-Energy Relations for Electrons and the Determination of Beta-Ray End-Point Energies by Absorption,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 24, no. 1, pp. 28–44, Jan. 1952.
- [24] R. O. Lane and D. J. Zaffarano, “Transmission of 0-40 kev Electrons by Thin Films with Application to Beta-Ray Spectroscopy,” *Phys. Rev.*, vol. 94, no. 4, pp. 960–964, May 1954.
- [25] R. G. Lye and A. J. Dekker, “Theory of Secondary Emission,” *Phys. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 977–981, Aug. 1957.
- [26] H.-J. Fitting, H. Glaefcke, and W. Wild, “Electron penetration and energy transfer in solid targets,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 43, no. 1, pp. 185–190, Sep. 1977.
- [27] H. Bethe, “Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie,” *Ann. Phys.*, vol. 397, no. 3, pp. 325–400, 1930.
- [28] J. R. Young, “Penetration of Electrons in Aluminum Oxide Films,” *Phys. Rev.*, vol. 103, no. 2, pp. 292–293, Jul. 1956.
- [29] H. Seiler, “Secondary electron emission in the scanning electron microscope,” *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 11, pp. R1–R18, Nov. 1983.
- [30] M. J. Berger and S. M. Seltzer, *Tables of energy losses and ranges of electrons and positrons*. 1964.
- [31] H. T. Nguyen-Truong, “Modified Bethe formula for low-energy electron stopping power without fitting parameters,” *Ultramicroscopy*, vol. 149, pp. 26–33, Feb. 2015.
- [32] M. S. Livingston and H. A. Bethe, “Nuclear Physics C. Nuclear Dynamics, Experimental,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 9, no. 3, pp. 245–390, Jul. 1937.
- [33] S. Yu *et al.*, “Double- to single-hump shape change of secondary electron emission curve for thermal SiO<sub>2</sub> layers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 20, pp. 3281–3283, Nov. 2001.
- [34] W. Yi *et al.*, “Study of the secondary-electron emission from thermally grown SiO<sub>2</sub> films on Si,” *Thin Solid Films*, vol. 397, no. 1–2, pp. 170–175, Oct. 2001.
- [35] D. M. Wood, “Classical Size Dependence of the Work Function of Small Metallic Spheres,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 46, no. 11, pp. 749–749, Mar. 1981.



# **CHAPITRE V**



## CHAPITRE 5. COMPORTEMENT ELECTRIQUE DES COUCHES MINCES DIELECTRIQUES DE SILICE SEULES ET NANOCOMPOSITES AVEC DES INCLUSION DE AGNPS

Dans ce chapitre seront étudiées les propriétés électriques (permittivité, conductivité et émission secondaire) de couches minces de silice et couches nanocomposites contenant un plan de nanoparticules d'argent enterré à une profondeur contrôlée de la surface, dont l'application pourrait concerner la protection des matériaux sous irradiation contre les décharges électrostatiques. Les paramètres influant le piégeage, le transport, et l'émission de charges seront identifiés.

### 5.1. Etude de l'émission électronique d'un matériau modèle : couche mince de silice thermique

Le but de cette première étude expérimentale sur l'émission électronique à partir des couches minces de silice thermique, considérée comme matériau modèle, est d'étudier l'impact de différents paramètres pour d'une part identifier ceux pertinents ayant une influence notable sur le rendement d'émission secondaire total, et d'autre part approfondir notre compréhension des phénomènes physiques en jeu. Les paramètres étudiés sont relatifs soit à l'échantillon (épaisseur de la couche et dopage du substrat), soit aux conditions de mesure (durée de l'irradiation, angle d'incidence, polarisation du collecteur).

Une partie centrale de ce travail concerne l'étude de la forme atypique du TEEY des couches minces diélectriques ayant une épaisseur inférieure à 100nm [1–3]. En effet la silice thermique est un matériau dont un rendement d'émission électronique secondaire présentant un minimum local a été observé et rapporté dans la littérature [1] et [2]. Dans l'étude de Yi *et al.* trois paramètres ont été étudiés : l'épaisseur de la couche mince (de 5.8nm à 114nm), le courant du faisceau électronique incident (de 0.97 $\mu$ A à 5.70 $\mu$ A) et la polarisation appliquée à l'échantillon (de -50V à -1500V). Néanmoins leur interprétation de ce phénomène n'est pas complète car des facteurs d'influence tels que l'état du substrat (dopé type p ou n), angle d'incidence des électrons primaires et autres n'ont pas été considérés dans leur étude. Dans ce qui suit nous allons essayer de couvrir une large gamme de variation des paramètres expérimentaux pour pouvoir saisir les phénomènes physiques se produisant dans la couche mince de silice lors d'irradiation par des électrons.

### 5.1.1. Influence de l'épaisseur de la couche mince

Les propriétés d'émission secondaire de couches minces de  $\text{SiO}_2$  thermique de différentes épaisseurs, variant de 10 nm à 90 nm, ont été étudiées. La Figure 5-1 représente la variation du rendement d'émission électronique en fonction de l'énergie des électrons incidents pour les 4 épaisseurs de couches caractérisées.

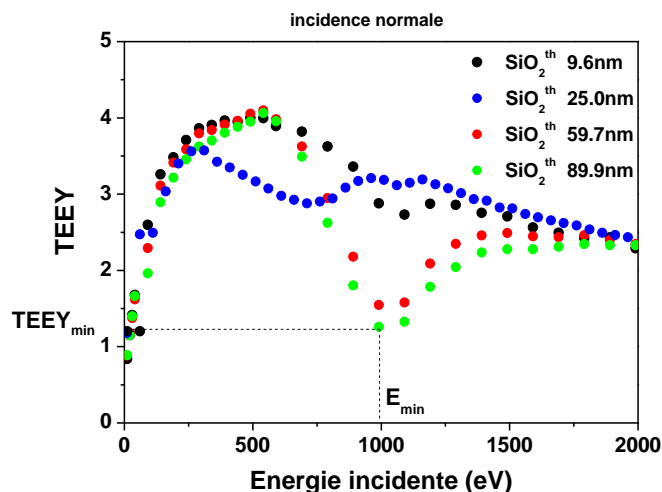


Figure 5-1. TEEY selon l'épaisseur de la couche mince  $\text{SiO}_2$  thermique. (Remarque : les mesures pour les échantillons de 9,6, 59,7 et 89,9 nm ont été réalisées lors d'une première campagne de mesure, l'échantillon de 25,0 nm lors d'une seconde campagne.)

La valeur maximale du TEEY est située entre 3.5 et 4.0 pour des énergies comprises 250 et 750 eV, ce qui est en accord avec la littérature [1, 2, 4]. Les résultats confirment le comportement atypique du TEEY déjà mis en évidence par d'autres auteurs ([1] et [2]) pour une couche mince de silice, avec la présence d'un minimum local. Dans notre cas la position en énergie  $E_{\min}$  de ce minimum local, évalué à environ 1 keV, ne semble pas dépendre de l'épaisseur de la couche, exception faite pour l'échantillon d'épaisseur 25 nm pour lequel un décalage vers les basses énergies est relevé. De plus on observe que pour les épaisseurs de 10 et 25 nm, le rebond est modéré ( $\text{TEEY}_{\min}$  environ de 3), tandis qu'il est plus important pour les épaisseurs 60 nm et 90 nm ( $\text{TEEY}_{\min}$  environ de 1).

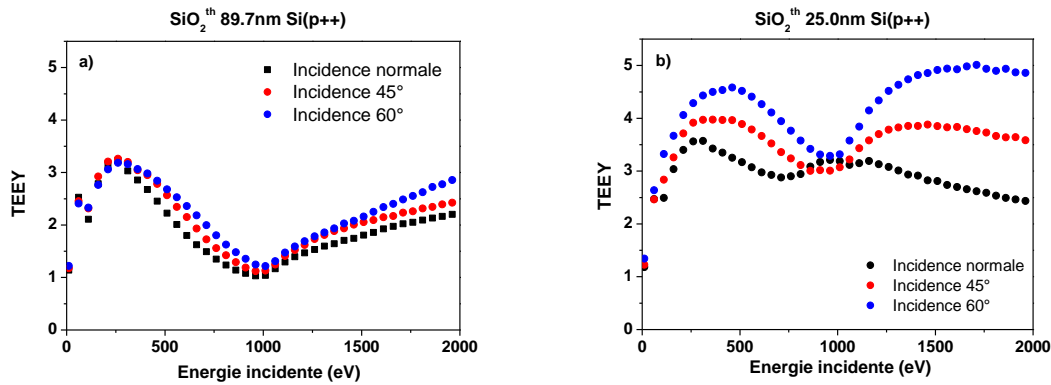


Figure 5-2. TEEY selon l'angle du faisceau incident pour les échantillons de SiO<sub>2</sub> thermique d'épaisseurs 90nm (a) et 25nm (b).

La figure 5.2 met en évidence l'effet de l'angle d'incidence des électrons primaires sur le rendement d'émission électronique total pour deux échantillons d'épaisseurs différentes. Pour l'épaisseur la plus grande (90nm) l'influence de l'angle d'incidence est peu marquée (Figure 5-2 a). Pour l'échantillon de 25nm, l'augmentation de l'angle d'incidence du faisceau d'électron (en partant d'une incidence normale = 0° ici) entraîne une augmentation du TEEY, avec une forme générale inchangée (Figure 5-2 b). Un décalage du minimum local vers les hautes énergies avec l'augmentation de l'angle d'incidence est également mis en évidence.

Pour les grands angles d'incidence (incidence rasante), les électrons primaires restent proches de la surface, les électrons secondaires produits ont ainsi plus de chance d'être émis, ce qui permet d'expliquer l'augmentation du TEEY avec l'angle d'incidence [5].

Concernant la position en énergie du minimum local, celle-ci est liée aux électrons primaires qui atteignent le substrat. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 4 lors de l'irradiation, suite aux processus de création électrons-trous stimulés par l'irradiation les charges libres ainsi créées sont accélérées dans le champ interne engendrant une conductivité induite par radiation (RIC) [6]. La profondeur maximale de pénétration des électrons primaires  $P_r$  acquiert une conductivité plus élevée notée  $\rho_{RIC}$  comparativement à la conductivité de la zone non irradiée notée  $\rho_{Dark}$  (Figure 5-3). La profondeur de pénétration  $P_r$  augmente avec l'énergie des électrons incidents. Lorsque  $P_r$  avoisine l'épaisseur de la couche mince, une décharge via le substrat est possible. L'échantillon alors déchargé peut reprendre une émission électronique, le TEEY augmente de nouveau avec l'énergie incidente, créant ainsi le minimum local du TEEY ( $E_m$ ,  $Y_m$ ) observé sur les couches minces.



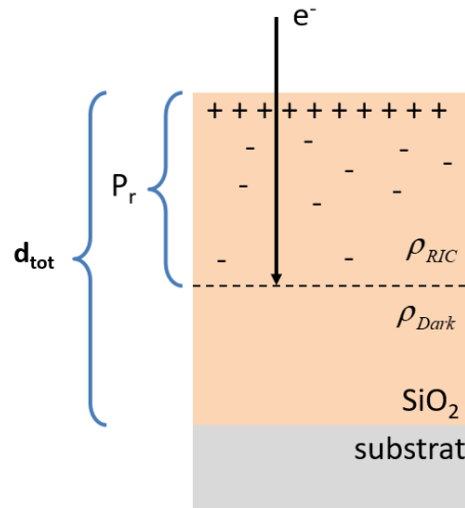


Figure 5-3. Schéma d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de Si durant une irradiation électronique.

Ce mécanisme permet d'expliquer que l'augmentation de l'angle d'incidence augmente la distance à parcourir par les électrons primaires pour atteindre le substrat, décalant ainsi le minimum local vers les hautes énergies.

Dans le Chapitre 4 qui traite de la modélisation de ce phénomène nous avons pris en compte cette corrélation entre la profondeur de pénétration des électrons primaires et la position en énergie du minimum local de TEEY. La position en énergie du minimum local observé en Figure 5-1 n'est cependant pas aussi variable avec l'augmentation de l'épaisseur des couches minces, l'effet de la quantité des électrons primaires semble donc dominant sur l'effet de l'épaisseur de la couche mince de silice.

### 5.1.2. Influence du type de dopage du substrat de Si sur le TEEY des couches minces de silice

La possible influence du substrat sur le rendement d'émission électronique de la couche de mince de  $\text{SiO}_2$  est un point important à vérifier car au-delà d'une énergie les électrons primaires traversent l'intégralité de la couche mince, jusqu'à atteindre le substrat. C'est un effet indirect sur le TEEY, lié à l'épaisseur de la couche mince et en particulier au transport de charges à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Le type du substrat Si et son dopage sont susceptibles de jouer un rôle non-négligeable sur le transport des électrons à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Pour cela nous avons mesuré le TEEY de couches minces de  $\text{SiO}_2$  thermique (25nm et 90nm) réalisées sur 3 types de substrat :

- + substrat silicium intrinsèque de résistivité  $\rho = 10^{14} \Omega.cm$
- + substrat silicium fortement dopé phosphore, type n++ de résistivité  $\rho = 2.10^{-3} \Omega.cm$
- + substrat silicium fortement dopé bore, type p++ de résistivité  $\rho = 2.10^{-3} \Omega.cm$

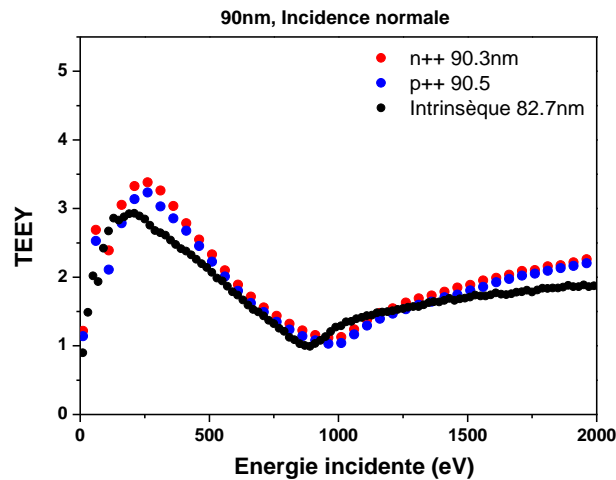


Figure 5-4. TEEY des couches minces  $SiO_2$  d'environ 90nm selon le type de substrat.

La Figure 5-4 représente le TEEY mesuré pour une couche de 90nm d'épaisseur pour les 3 types de substrats. Les résultats ne montrent pas d'influence significative du type de dopage du substrat sur l'émission secondaire d'électrons dans la gamme d'énergie des électrons primaires étudiée.

On observe dans le cas intrinsèque une amplitude du TEEY légèrement plus faible, ainsi qu'un décalage vers les faibles énergies du minimum local. Ceci est dû à un nombre de points de mesure plus important dans le cas de la couche de silice sur un substrat Si intrinsèque. Augmenter le nombre de points de mesure permet d'augmenter la précision sur la forme de la courbe de TEEY et de mieux visualiser les extremums et points d'inflexion. En contrepartie on observe une légère diminution du TEEY ainsi qu'un décalage de l'ensemble de la courbe vers les basses énergies, dus à une plus grande accumulation de charge malgré des pulses courts utilisés dans la mesure et donc des quantités faibles d'électrons primaires. Un compromis propre à chaque échantillon entre le nombre de points et la durée des pulses des électrons primaires s'impose alors pendant la mesure.

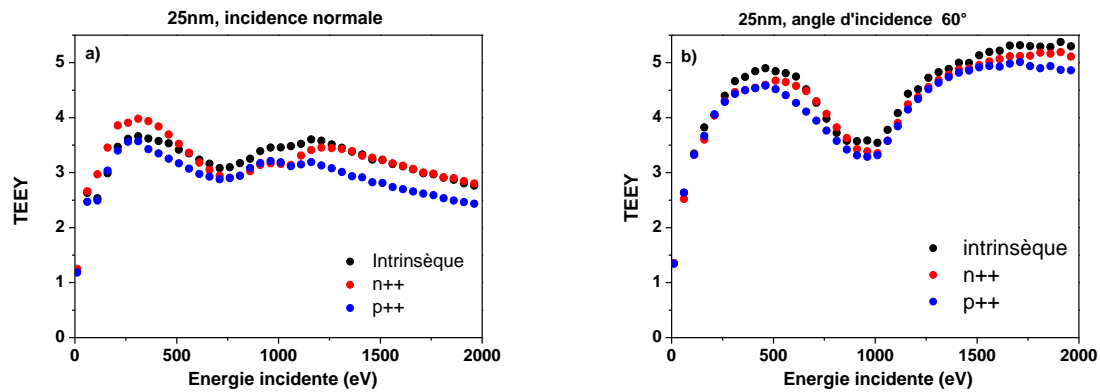


Figure 5-5. TEEY des couches minces SiO<sub>2</sub> d'environ 25nm selon le type de substrat, et selon l'angle d'incidence des électrons primaire (a) Incidence normale (b) angle d'incidence de 60°

La Figure 5-5 représente le TEEY mesuré pour une couche de 25nm d'épaisseur pour les 3 types de substrats de Si et pour deux angles d'incidence (0° et 60°). Les résultats ne montrent pas de différence significative due au type de dopage du substrat, même aux fortes énergies (ou à partir de la remontée du TEEY), là où l'influence du dopage a davantage de chance d'être notable une fois le substrat atteint par les électrons primaires.

Dans le tableau 4-1 sont résumés les maximums d'émission ainsi que le minimum local (creux de TEEY) ainsi que leur énergie correspondante, selon le type de dopage du substrat.

Tableau 5-1. Positions des maximums et minimums locaux de TEEY pour les différents échantillons.

Type dopage	intrinsèque	n++	p++	intrinsèque	n++	p++
<b>Epaisseur</b>	26,2nm	27,2nm	25,0nm	90,0nm	90,3nm	90,5nm
<b>TEEY<sub>Max</sub></b>	3,7	4	3,6	3,0	3,4	3,2
<b>E<sub>TEEYMax</sub> (eV)</b>	311	311	311	210	261	261
<b>TEEY<sub>min</sub></b>	3,1	2,9	2,9	1,0	1,1	1,0
<b>E<sub>TEEY min</sub> (eV)</b>	711	761	711	890	961	961

Il semble donc que le type de substrat de Si sur lequel les couches minces de SiO<sub>2</sub> thermique sont formées n'intervient pas dans le TEEY à partir des couches de silice.

### 5.1.3. Influence de la durée de l'irradiation lors des mesures de TEEY à partir des couches minces de silice

Dans le cas des métaux, les mesures de TEEY sont généralement réalisées en utilisant un faisceau incident continu d'électrons [7]–[10]. Si la mesure pour un diélectrique est réalisée dans les mêmes conditions, la capacité du matériau diélectrique à stocker des charges électriques au cours de l'irradiation va influencer l'émission électronique [11]. Sur la Figure 5-6 sont comparés les TEEY pour une couche de SiO<sub>2</sub> de 90nm d'épaisseur, obtenus avec un faisceau incident continu et un faisceau pulsé constitué d'un seul pulse (durée du pulse de 6ms et de 100μs). Chaque point sur la Figure 5-6 reflète une durée d'irradiation de 1s, ce qui implique une quantité d'électrons primaires fortement limitée dans les cas pulsés. Le temps entre deux mesures (deux énergies des électrons primaires) est de 1s.

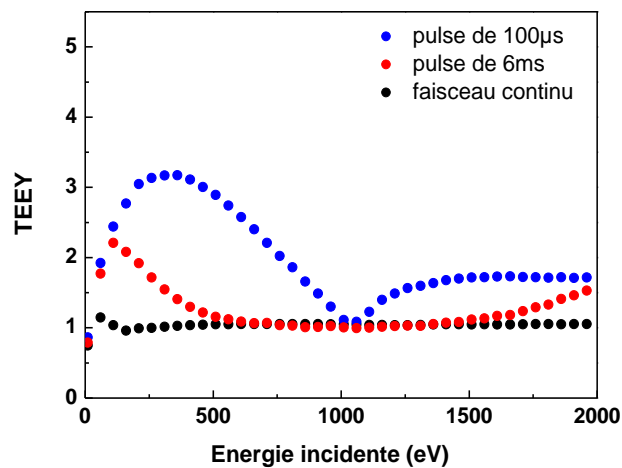


Figure 5-6. Mesure TEEY selon la densité de courant incidente pour une couche mince SiO<sub>2</sub><sup>th</sup> de 90nm sur un substrat Si(p+).

Comme déjà discuté dans le Chapitre 1, dans le cas d'un isolant, une irradiation continue amène à un équilibre entre électrons incidents (primaires) et émis (secondaires), conduisant à un TEEY constant de 1.0 sur toute la gamme d'énergie des électrons primaires. Cette régulation de la charge est représentée sur la Figure 5-6 par la courbe noire, correspondant au TEEY obtenu suite à une irradiation continue. L'utilisation d'un faisceau incident pulsé permet donc de limiter le chargement électrique de la couche diélectrique et ainsi de mieux sonder son comportement électrique sous irradiation. Un pulse du faisceau incident permet de peu charger l'échantillon, la mesure du TEEY est alors représentative du matériau sur la gamme d'énergie sondée.

Connaître le rendement d'émission électronique à une énergie incidente des électrons primaires donnée nécessite ainsi des mesures avec une quantité d'électrons primaires la plus faible possible. Cependant pour des pulses trop courts, la quantité de signal correspondante peut être hors des limites de détection des appareils. Il convient donc de trouver un compromis entre minimalisation des durées de pulse et signaux suffisamment détectables.

La mesure du TEEY est réalisée en 2 étapes (dont le protocole est décrit dans le chapitre 2 paragraphe 2.5.1), et chaque étape nécessite de balayer la gamme énergétique dans son intégralité. Lors du premier balayage est mesuré le courant  $I_0$  lié à la densité de courant du faisceau incident d'électronique. Lors du deuxième balayage est mesuré le courant  $I_S$  permettant de calculer le courant  $I_e$  dû aux électrons émis (Figure 5-7).

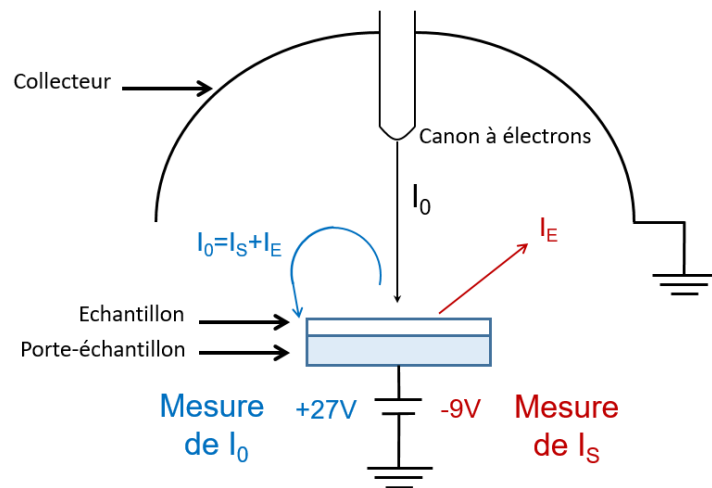


Figure 5-7. Schéma de mesure TEEY dans le dispositif DEESSE.

Il est donc important de s'assurer qu'une mesure n'influence pas la suivante. Pour cela nous avons réalisé sur le même échantillon une mesure du TEEY avec un balayage des faibles aux hautes énergies ( $E$  croissantes) suivi d'un balayage des hautes vers les basses énergies ( $E$  décroissantes), afin de vérifier la possible présence d'un effet d'hystérésis. Ces mesures ont été réalisées pour différentes durées de pulse ( $10\ \mu s$ ,  $100\ \mu s$  et  $6ms$ ), et pour deux épaisseurs de la couche mince de  $SiO_2$  ( $9,8nm$  et  $92,7nm$ ).

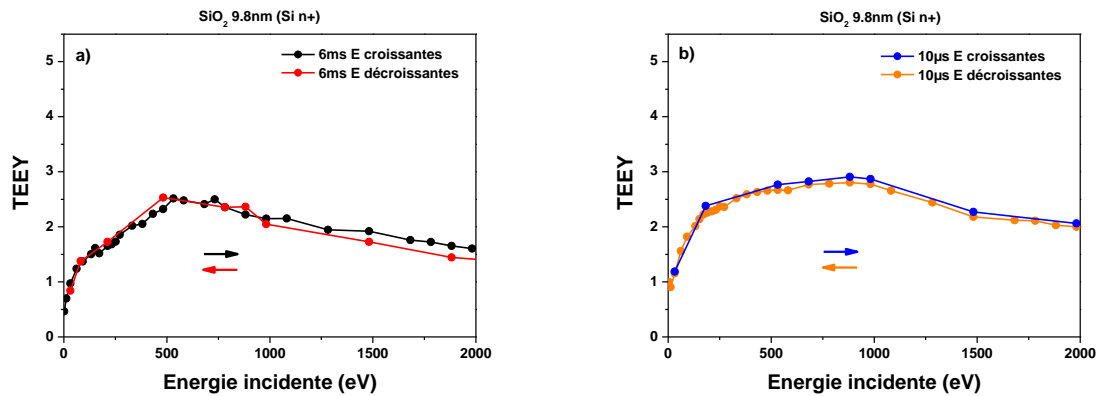


Figure 5-8. TEEY d'un échantillon de  $\text{SiO}_2$  thermique de 9,8nm sur un substrat de Si faiblement dopé type n.

Les résultats présentés à la Figure 5-8, et qui concernent une couche de silice de faible épaisseur, ne montrent pas d'écart significatif entre les courbes TEEY mesurées avec une énergie incidente croissante puis décroissante (pas d'effet d'hystérésis), et ceci pour les durées de pulse de 6ms ou 10µs. Le TEEY reste plus élevé avec un pulse incident court, en accord avec les résultats présentés en Figure 5-6. Les mêmes mesures ont été réalisées sur une couche mince de 92,7nm d'épaisseur. Les résultats sont présentés à la Figure 5-9.

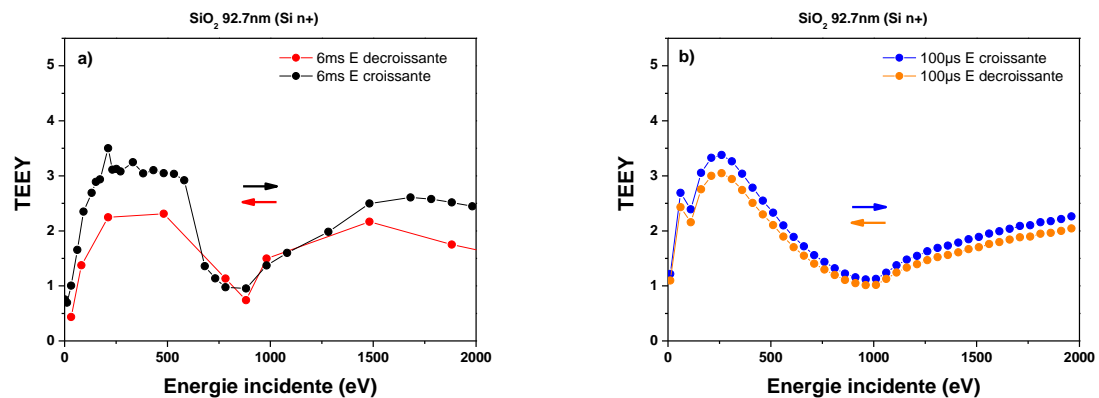


Figure 5-9. TEEY d'un échantillon de  $\text{SiO}_2$  thermique de 92,7nm sur un substrat de Si faiblement dopé type n.

L'effet d'accumulation de charges est plus notable. L'écart entre la mesure réalisée avec une énergie croissante et la mesure réalisée avec une énergie décroissante peut atteindre jusqu'à 25% dans le cas d'une durée de pulse de 6ms, contre 6% pour les pulses de 100µs. Il convient donc pour réaliser des mesures du TEEY représentatives du matériau d'utiliser des quantités minimales d'électrons primaires (durées courtes de pulses) mais suffisante pour obtenir un

rapport signal sur bruit favorable. Cette étude montre qu'avec des pulses suffisamment courts, inférieurs à 100 $\mu$ s, le chargement est faible et l'influence d'une mesure sur la suivante est minimale.

Sur la Figure 5-9 ainsi que sur certaines figures à suivre, un pic de TEEY est visible peu après 100eV. Ceci est un artefact de mesure dû au disfonctionnement des lentilles électrostatiques du canon à électron, tel qu'en témoigne la mesure du porte échantillon seul en Annexe IV.

#### 5.1.4. Influence de la polarisation du collecteur sur le TEEY des couches minces de SiO<sub>2</sub>

En configuration normale le collecteur est relié à la masse (Figure 5-7). La polarisation positive du collecteur permet de créer un champ électrique externe supplémentaire qui va favoriser l'émission d'électrons de la couche mince. L'énergie apportée permet à plus d'électrons secondaires de franchir la barrière de potentiel surface/vide, augmentant ainsi le TEEY. Les mesures ont été réalisées sur des couches de SiO<sub>2</sub> d'épaisseurs 25nm et 90nm, pour des tensions de polarisation du collecteur variant de 30V à 800V. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-10.

Pour l'échantillon d'épaisseur 25nm, l'application d'un potentiel de collecteur suffisant fort permet d'obtenir une allure classique de la courbe TEEY (absence de minimum local). Les courbes TEEY sont identiques pour des polarisations supérieures à 300V indiquant que l'ensemble des électrons secondaires et rétrodiffusés disponibles sont extraits. Les résultats sont en accord avec les travaux présentés en [1].

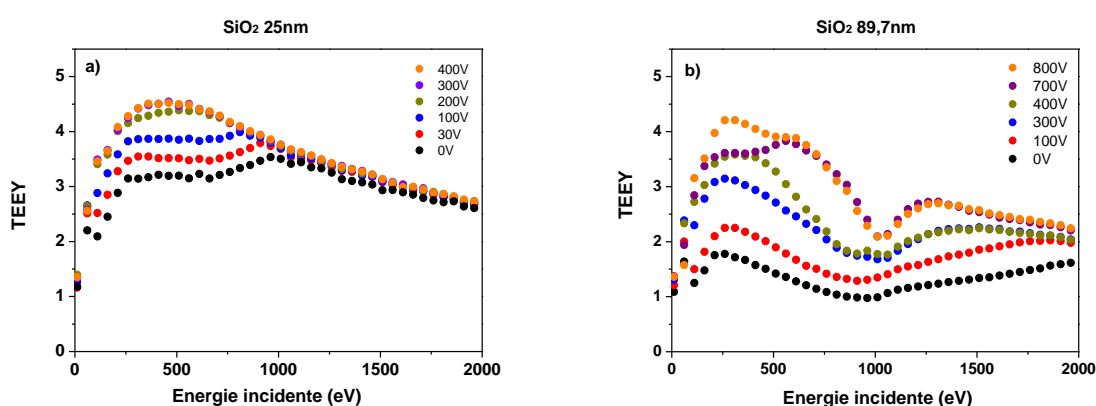


Figure 5-10. TEEY de couches minces SiO<sub>2</sub> de 25nm (a) et 90nm (b) selon la polarisation du collecteur.

Pour la couche de 90nm d'épaisseur (Figure 5-10 (b)), les courbes TEEY sont identiques pour des tensions supérieures à 700V.

Ces mesures permettent de montrer que le champ électrique imposé par le collecteur a un effet direct sur le transport et la sortie des électrons secondaires et par conséquent sur le rendement d'émission. Sur la figure 5-10 (b) on peut remarquer que la position du minimum local se déplace légèrement vers les hautes énergies lorsque la tension appliquée au collecteur augmente. Ceci est dû au fait que le champ électrique permet à des électrons plus profonds d'être extraits.

Nous montrons ici que l'émission électronique est un effet interne à la couche diélectrique sous irradiation et que le champ électrique joue un rôle majeur sur l'émission électronique. La nature du substrat est sans influence sur l'émission électronique secondaire, nous utiliserons par conséquent des substrats en inox pour la suite de ces travaux, afin de garantir un bon contact électrique en face arrière. La quantité d'électrons primaires étant fortement influente sur les mesures de TEEY, nous utiliserons une irradiation pulsée de 100µs. Les épaisseurs totales des échantillons seront dans l'ensemble situées entre 100 et 200nm, afin que les électrons primaires atteignent le substrat dans la gamme d'énergie [0, 2keV]. Pour cette même raison, l'irradiation sera limitée à l'incidence normale. Enfin, le collecteur ne sera pas polarisé, et relié à la masse.

## **5.2. Etude de propriétés électriques des couches minces de silice plasma**

Les caractérisations structurales au Chapitre 3 ont conclu que la silice plasma réalisée est très proche de celle thermique. La silice plasma étant la matrice diélectrique qui sera utilisée lors de l'élaboration des couches minces nanocomposites, les propriétés électriques de cette matrice sont importantes à étudier et serviront de références pour comprendre les effets de l'ajout d'AgNPs dans celle-ci.

### **5.2.1. Permittivité relative des couches minces de silice plasma**

La permittivité relative, ou constante diélectrique, est une propriété physique macroscopique décrivant la réponse d'un milieu à un champ électrique. D'un point de vue plus microscopique, elle est liée à la polarisabilité électrique des atomes et molécules en présence.



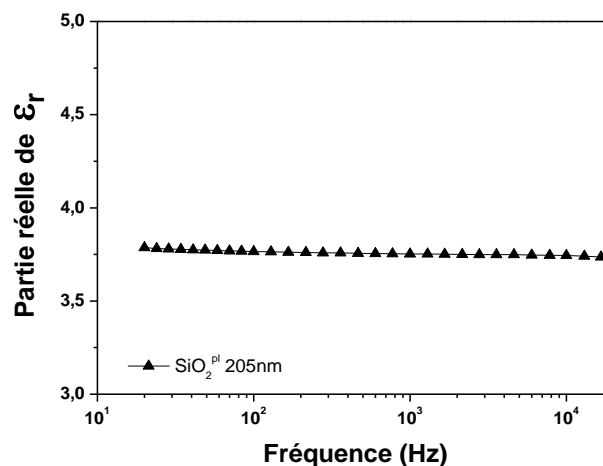


Figure 5-11. Partie réelle de la permittivité relative d'une couche mince de silice plasma  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  d'épaisseur 205nm.

La permittivité de la silice plasma mesurée dans la gamme 10Hz à 100kHz et à température ambiante a été mesurée égale à 3,8, très proche de celle de la silice thermique, à savoir 3,9. D'un point de vue des propriétés diélectriques les couches minces de silice plasma élaborées pour ce travail sont donc semblables à la silice thermique.

### 5.2.2. Caractérisation $I(V)$ des couches minces de silice plasma

Les mesures de courants sous champs forts ont pour but d'étudier les mécanismes de conduction ainsi que d'établir les liens qui peuvent exister entre structure du matériau et transport de charges dans les isolants et semi-conducteurs.

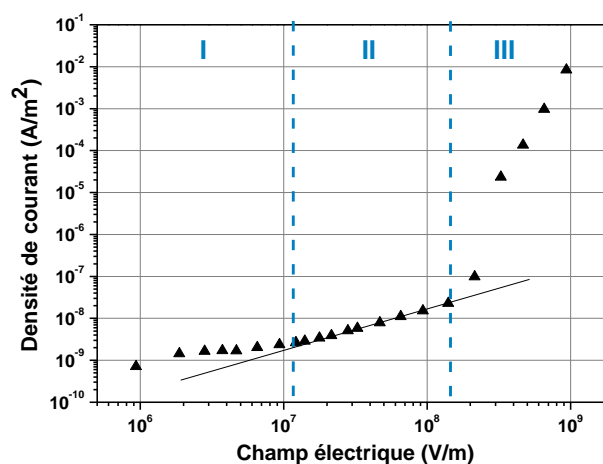


Figure 5-12. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour une couche mince de silice plasma d'épaisseur 107nm.

En Figure 5-12 sont représentés les densités de courant finales pour chaque palier de tension appliqué à une couche mince de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  d'épaisseur 107nm. Cette caractéristique  $J(F)$  peut être séparée en trois parties.

Pour la partie I, correspondant à des tensions jusqu'à 1V, les courants transitoires de polarisation montrés en Figure 5-13 sont de l'ordre de  $10^{-13}$  A, extrêmement bruités, nous sommes ici dans les limites de détection de l'appareil de mesure.

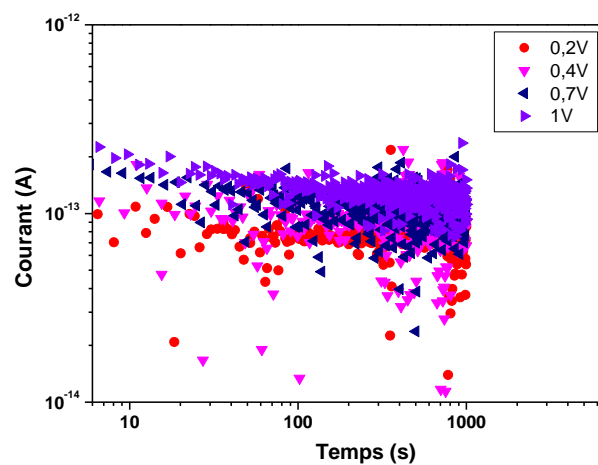


Figure 5-13. Variations temporelles des courants de polarisation d'une couche mince  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  107nm pour les faibles tensions du protocole.

Pour la partie II, correspondant à des tensions appliquées comprises entre 1V et 10V, on observe en Figure 5-12 un comportement ohmique traduit par une pente 1 dans un diagramme log-log. Les courants transitoires de polarisation associés à ces tensions sont représentés en Figure 5-14 (a). Les courants varient de manière classique avec une décroissance du courant avant qu'un état quasi-stationnaire soit atteint. En Figure 5-14 (b) sont représentés les courants de polarisation des tensions supérieures à 10V (partie III). On observe ici un changement de comportement, les courants sont nettement plus élevés, plus constants temporellement même si parfois légèrement chaotique. Sur la Figure 5-12, ce domaine de tensions correspond à une pente nettement plus élevée sur la caractéristique  $J(F)$ , la conductivité n'est alors plus constante mais augmente avec le champ électrique.

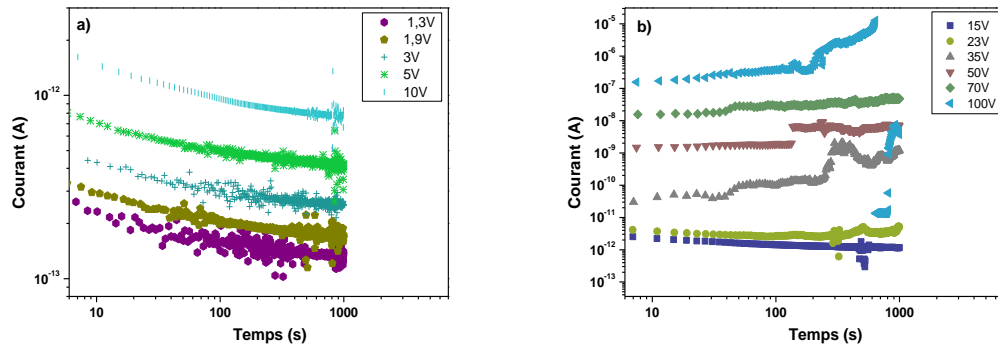


Figure 5-14. Variations temporelles des courants de polarisation d'une couche mince SiO<sub>2</sub><sup>pl</sup> 107nm pour les tensions intermédiaires (a), et hautes tensions (b) du protocole.

Ces mesures confirment que la silice plasma utilisée dans ce travail est un excellent isolant. En effet les densités de courants en Figure 5-12 sont très faibles, de l'ordre du nA/m<sup>2</sup> pour des champs de quelques MV/m. La conductivité calculée dans la zone ohmique (partie II de la courbe J(F)) est d'environ  $6 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$ , proche des  $10^{16} \Omega \cdot m$  de la littérature [12]. Le champ seuil à partir duquel la conductivité augmente avec le champ électrique est estimé à  $2 \cdot 10^8$  V/m.

Le champ électrique le plus élevé appliqué lors de nos mesures est d'approximativement  $10^9$  V/m, très proche du champ de rupture [13–16].

### 5.2.3. Emission électronique sous irradiation des couches minces de silice plasma

Nous avons vérifié au chapitre 3 que les couches de silice thermique et silice plasma étaient structurellement très proches. En prenant en compte uniquement ces propriétés, leur rendement d'émission électronique devrait être quasi identique.

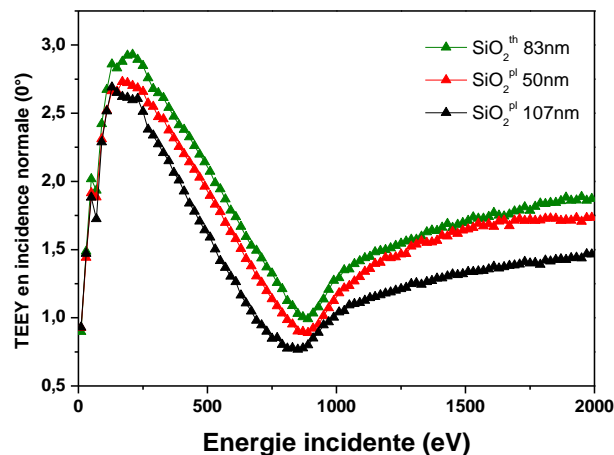


Figure 5-15. Comparaison de TEEY en incidence normale de silices thermique et plasmas.

On observe en Figure 5-15 que malgré des TEEY très proches, le rendement d'émission du  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  est légèrement inférieur au TEEY du  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$ . Suite à l'élaboration des couches silice plasma à partir d'un précurseur organosilicié, des faibles quantités d'impuretés et de liaisons pendantes dans la matrice de silice plasma ne sont pas exclues, ce qui augmente la densité de pièges de la silice plasma et ainsi réduit le TEEY. Cette observation est en accord avec les conclusions de Cazaux [17].

La matrice diélectrique désormais caractérisée structurellement et électriquement, nous pouvons désormais inclure des nanoparticules d'argent et évaluer l'impact de leurs dimensions ainsi que de leur distance par rapport à la surface sur les propriétés électriques des couches minces nanocomposites.

### 5.3. Couches minces nanocomposites de silice contenant un plan d'AgNPs<sup>1</sup>

Avec l'idée d'explorer les potentialités des couches minces de silice élaborées par plasma contenant un plan d'AgNPs pour obtenir une modulation de l'émission électronique nous étudions dans cette partie l'influence de l'inclusion des nanoparticules métalliques et la structuration des couches nanocomposites sur le TEEY. Les phénomènes responsables de la forme atypique du TEEY étant identifiés pour les couches minces diélectriques de silice seule, nous nous intéressons maintenant aux modifications qu'apporte l'ajout de nano-particules

---

<sup>1</sup> Information : Dans les légendes des figures suivantes, afin de pouvoir connaître rapidement la structure d'un échantillon sans avoir à se référer au tableau des échantillons, leur référencement sera :

Nom échantillon / épaisseur base  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  / AgNPs et leur diamètre / épaisseur couverture  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ .

Par exemple : s14 100nm AgNPs12nm 6nm

Seulement 2 échantillons présentent des AgNPs formées avec une puissance de 40W, la légende indiquera dans ce cas AgNPs12nm. Tous les autres cas où les AgNPs ont été réalisées via une puissance de 80W, les échantillons seront renseignés par AgNPs18nm.

Les échantillons comprenant des nanoparticules sont indiqués visuellement par des symboles ronds, tandis que les échantillons de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  sans AgNPs sont indiqués par les symboles triangulaires.

Dus aux claquages/cicatrisations, certaines courbes sont parfois chaotiques. Comparer ces courbes devient alors difficile dû au manque de lisibilité, certains points de mesure seront indiqués d'un cercle vide pour mieux voir les pentes globales et ainsi faciliter la lecture.

Face au nombre important de courbes, le panel de couleur est grandement exploré. Afin de ne pas confondre les échantillons d'un graphique à l'autre, chaque couleur n'est utilisée que pour un seul échantillon quel que soit le graphique.

métalliques sur les propriétés électriques. Les couches nanocomposites sont entièrement réalisées par voie plasma selon la procédure décrite au Chapitre 2, section 2.3.2. L'épaisseur totale est comprise entre 100 et 200nm afin que les électrons primaires atteignent le substrat dans notre gamme d'énergie [0, 2keV].

### 5.3.1. Permittivité relative des couches minces de silice contenant un plan d'AgNPs

La permittivité relative décrit la réponse d'un milieu soumis à un champ électrique. Celle d'un métal est théoriquement infinie car le métal compense le champ électrique appliqué en redistribuant ses électrons libres. La présence de défauts ou d'impuretés au sein d'un métal réel permettent de réduire sa permittivité relative à une valeur finie. L'ajout de nano-particules métalliques à une matrice diélectrique devrait en toute logique augmenter le  $\epsilon_r$  du matériau nanocomposite. Les mesures de la partie réelle de la permittivité pour différents couches minces de silice seule et nanostructurées contenant un plan d'AgNPs sont représentées en Figure 5-16.

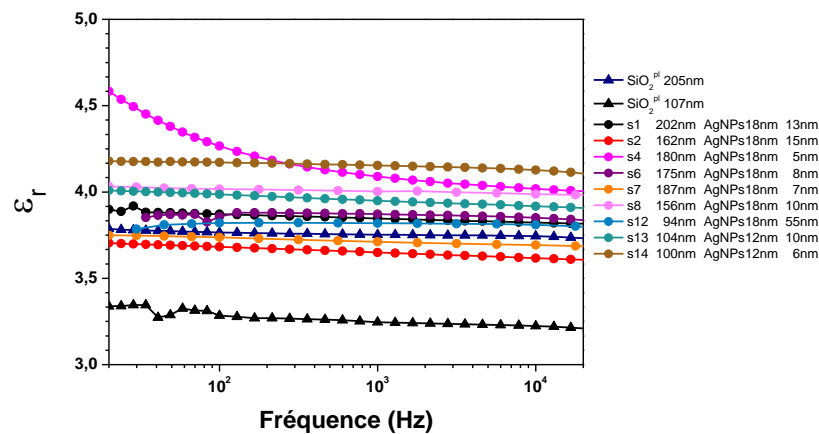


Figure 5-16. Parties réelles de la permittivité relative des couches minces nanocomposites, comparées à celle de la silice plasma.

Les valeurs de constantes diélectriques des échantillons nanocomposites sont proches de celle de la silice, mais globalement supérieures à celle-ci. Une augmentation significative de la constante diélectrique aux basses fréquences n'a été vu qu'une seule fois pour un échantillon nanocomposite (s4, le plan des AgNPs est localisé à 5nm de la surface).

### 5.3.2. Etude des courants de polarisation sous champs forts des couches minces de silice contenant un plan d'AgNPs

L'étude des propriétés de conduction a été réalisée sur un nombre important d'échantillons (s1 à s14). Les mesures sur 5 échantillons parmi les 14 n'ont pas pu être

exploitées, à cause de claquages électriques se produisant à plus ou moins haute tension (s4, s6, s7, s8 et s9). Pour les autres 9 échantillons, les résultats montrent des comportements différents selon l'épaisseur de la couche de couverture. Nous avons donc choisi dans la suite d'organiser la présentation des résultats en fonction de l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  qui couvre les AgNPs, c'est à dire en fonction de la distance du plan d'AgNPs par rapport à la surface de l'échantillon.

Le graphique ci-dessous présente le rapport  $J/F$  pour chaque échantillon à un champ électrique  $F$  constant de  $10^7 \text{ V/m}$  selon l'épaisseur de la couche de couverture de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  déposée sur le plan d'AgNPs. Le champ de  $10^7 \text{ V/m}$  est suffisamment élevé pour obtenir un courant mesurable, tout en restant en dessous du champ seuil à partir duquel apparaissent des effets non-linéaires. Les deux seuls échantillons aux AgNPs de plus petites tailles, formées avec une puissance plasma de 40W, sont indiqués en rouge.

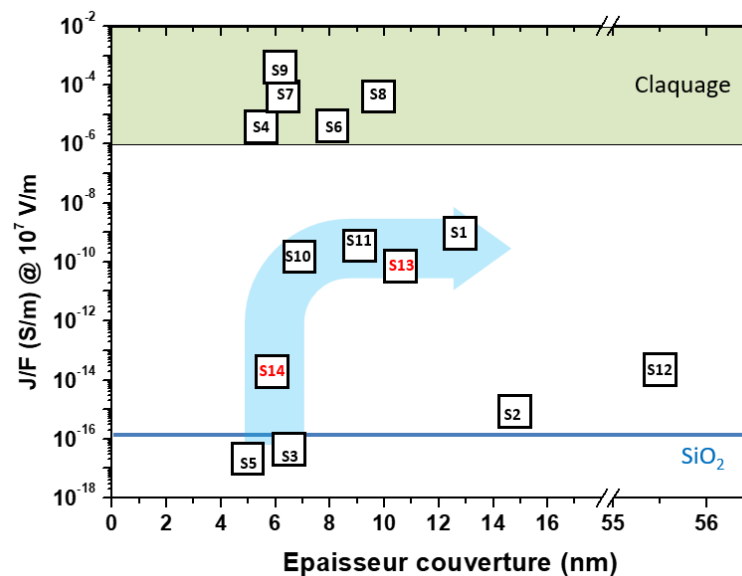


Figure 5-17. Courbe de tendance des densités de courants normalisées par le champ électrique appliqué ( $10^7 \text{ V/m}$ ) pour des échantillons nanocomposites selon l'épaisseur de silice couvrant les AgNPs.

Pour les couches de couverture les plus minces (échantillons s3 et s5), soit un plan d'AgNPs situé à environ 5nm de la surface, les caractéristiques  $J(F)$  sont proches de celle de la silice (Figure 5-18). La ligne horizontale en pointillé indique un claquage de l'échantillon.

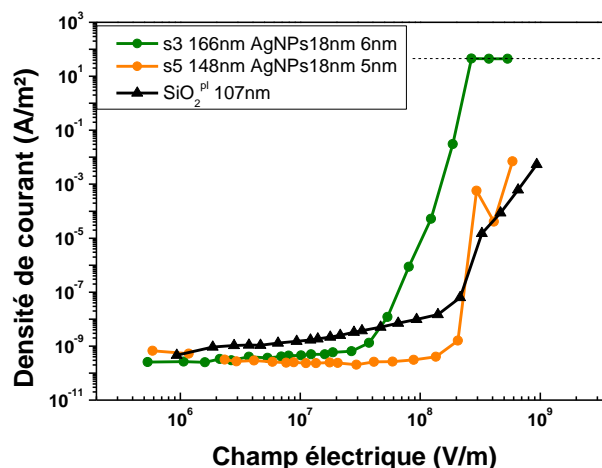


Figure 5-18. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour 2 échantillons nanocomposites aux AgNPs proches de la surface, comparés à 1 échantillon de silice plasma.

Tel que visible sur les images TEM (Chapitre 3, section 3.3.2, figure 3.16), ainsi qu'en topographie par AFM (Chapitre 3, section 3.3.2, figure 3.19), la couche de couverture  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  des AgNPs est conforme. Les couches de couverture les plus fines suivent la forme des AgNPs, imposant un relief de surface important. Ce relief s'estompe en augmentant l'épaisseur de la couche de couverture ou en diminuant la taille des AgNPs.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer le faible impact sur les propriétés de conduction du plan de nanoparticules d'argent lorsque celui-ci est recouvert par une couche de couverture très mince, de l'ordre de 5nm :

- Un effet tunnel au travers de la couche de couverture de 5nm est probable et a déjà été mis en évidence dans le cas de couches très minces de silice [18–20]. L'effet tunnel permet aux charges électriques d'être piégées dans les AgNPs, créant ainsi un effet d'écrantage et limitant alors l'injection de charges. Ce phénomène a déjà été étudié et exploité pour limiter l'injection de charges dans un matériau polymère [21]. La couche nanocomposite se comporte alors comme un excellent isolant avec des propriétés proches de la silice.
- Le relief prononcé à l'interface entre la couche de couverture et la couche d'or servant d'électrode supérieure entraîne la formation de points « chauds », où le champ électrique est localement élevé (effet de pointe). Ce phénomène peut entraîner soit un claquage rapide de la totalité de l'épaisseur de l'échantillon (échantillons s4, s6 et s9), soit le claquage de la couche de couverture d'épaisseur 5nm. Le plan d'AgNPs pourrait

alors être considéré comme étant une simple prolongation de l'électrode supérieure, la caractérisation  $J(F)$  mesurée au final serait celle de la couche  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  constituant la base.

Lorsque les nanoparticules sont plus loin de la surface, de 7nm à 13nm dans le cas de nos mesures, les courants sont alors plus importants comparativement à la référence  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ , et représentés en Figure 5-19.

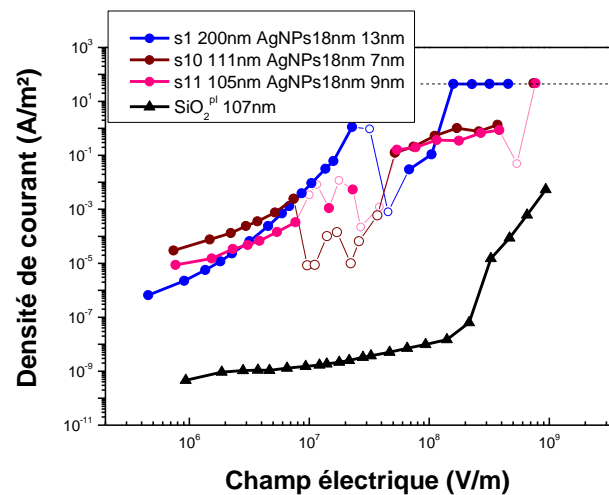


Figure 5-19. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour 3 échantillons nanocomposites aux AgNPs à différentes profondeurs, comparés à l'échantillon de silice plasma.

On constate que les densités de courants pour les échantillons nanocomposites sont proches sans pour autant être ordonnées selon la profondeur du plan d'AgNPs. Les échantillons s10 et s11 présentent une structure relativement proche, comprenant des bases d'épaisseurs respectives de 111nm et 105nm, et des couches de couverture d'épaisseurs 7nm et 9nm. Leurs caractéristiques extrêmement similaires jusque dans leur partie chaotique entre  $1 \times 10^7$  V/m et  $5 \times 10^7$  V/m indiquent une bonne reproductibilité de la mesure.

Lorsque l'épaisseur de la couche de couverture augmente, la probabilité d'un effet tunnel direct au travers de la couche de couverture vers le plan d'AgNPs diminue. Le relief à l'interface entre la couche de couverture et la couche d'or d'électrode diminue également, diminuant ainsi la probabilité d'avoir un claquage de la couche de couverture ou du nanocomposite

Enfin, lorsque les AgNPs sont plus loin de la surface, à 15nm et plus (s2 et s12), les densités de courants sont de l'ordre de grandeur de celle de la silice aux faibles champs (Figure



5-20). A partir d'une tension seuil de  $2 \times 10^7$  V/m les courants augmentent très rapidement avec l'augmentation du champ, menant jusqu'au claquage dans le cas de l'échantillon s2.

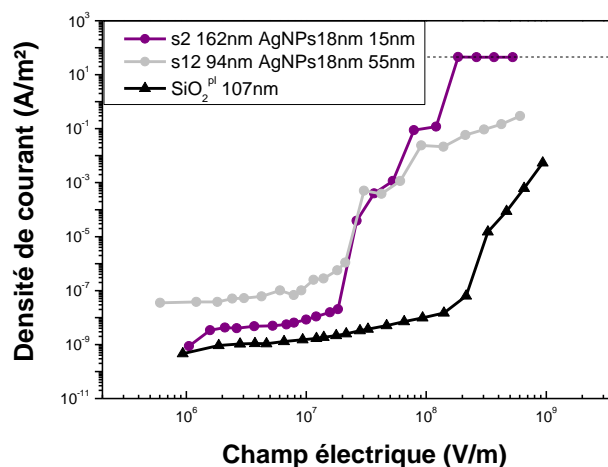


Figure 5-20. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour 2 échantillons nanocomposites aux AgNPs situé loin de la surface, comparés à l'échantillon de référence  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ .

L'augmentation de la distance du plan de nanoparticules par rapport à la surface limite l'influence de celui-ci tant que le champ électrique appliqué reste faible. A partir d'un champ électrique seuil, qui pourrait correspondre au champ électrique  $E_{\text{TFL}}$  (Trap Filled Limit) lié à un mécanisme du type SCLC (courant limité par charge d'espace) en accord avec les travaux des références [22, 23], et correspondant au remplissage de l'intégralité des pièges présents dans la couche, le courant augmente très rapidement (pente supérieure à 4).

Pour finir, nos mesures permettent également d'observer l'influence de la taille des nanoparticules sur les propriétés de conduction. Sur la Figure 5-21 sont comparés les échantillons nanocomposites avec des AgNPs de taille 12nm, formées avec une puissance plasma de 40W.

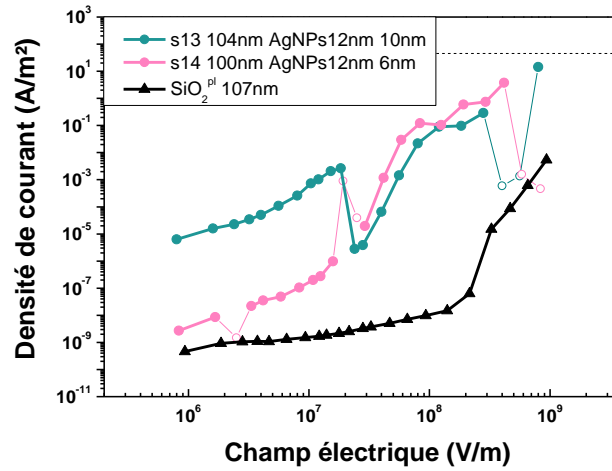


Figure 5-21. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour 2 échantillons nanocomposites aux AgNPs de petites tailles (réalisées à 40W), comparés à l'échantillon de silice plasma.

Si l'on compare ces deux échantillons nanocomposites, leurs densités de courant sont 4 ordres de grandeur différents à faible champ. A partir d'un champ seuil, les densités de courant deviennent similaires.

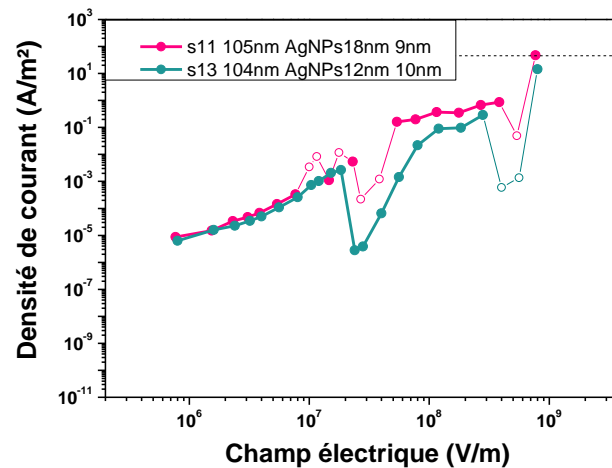


Figure 5-22. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour 2 échantillons nanocomposites aux AgNPs situées à des profondeurs différentes.

La Figure 5-22 compare les caractéristiques J(F) de deux échantillons aux structures très semblables. Leurs bases sont de 104 et 105nm d'épaisseur, et les couches de couverture de 10 et 9nm. La différence entre ces deux échantillons réside dans la taille des nano-particules. Les

AgNPs18nm et AgNPs12nm ont des densités proches, respectivement de  $3.07 \times 10^{11}$  AgNPs.cm<sup>-2</sup> et de  $3.67 \times 10^{11}$  AgNPs.cm<sup>-2</sup>. Les volumes des différentes AgNPs, et par conséquent les nombres d'atomes par nanoparticule différentes ne semblent pas modifier les densités de courant. La taille des AgNPs, entre 12nm et 18nm, ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés électriques, pour des couches de couverture d'épaisseur de 10nm. Cependant pour des couches de couverture plus faibles en épaisseur (6 et 7 nm), une influence importante aux faibles champs électriques est observée (Figure 5-21(a)).

Nous avons soulevé plus haut la présence d'un champ seuil à partir duquel certains échantillons voient leur densité de courant drastiquement augmenter. Pour les échantillons comprenant des densités de courants élevés dès les champs les plus faibles, cette valeur seuil correspond à la partie chaotique de la caractéristique J(F). En Figure 5-23 sont comparés 2 cas similaires où des échantillons présentent des densités de courant différentes avant le champ seuil, puis similaires ensuite.

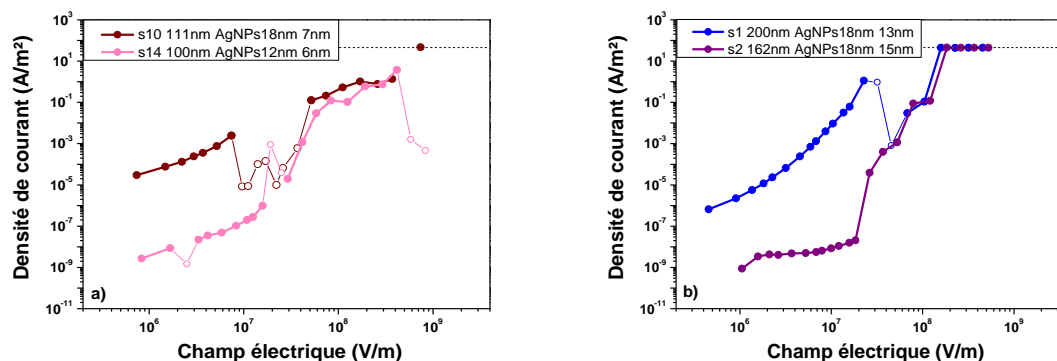


Figure 5-23. Densité de courant en fonction du champ électrique appliqué pour des échantillons comparables.

Les structures des échantillons s10/s14 et s1/s2 sont relativement similaires. Dans le cas où les densités de courants sont élevées dès les faibles champs (s10 et s1), on pourrait penser que ce sont les mesures de permittivité et de rendement d'émission réalisées antérieurement à la mesure des courants qui auraient pu charger le matériau. Les échantillons s10 et s14 en Figure 5-23 (a) ont effectivement suivi cet ordre de mesure, cependant le cas (b) n'a subi aucune autre mesure que la caractérisation sous champs forts. Ce comportement ne semble pas être dû à une influence des mesures antérieures mais a probablement une origine physique. Il est possible que lors des étapes du protocole d'élaboration, de métallisation, de stockage ou de préparation à la mesure, une accumulation de charges pour certains échantillons ait lieu. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour comprendre ce phénomène.

En conclusion la présence d'un plan d'AgNPs au sein d'une matrice de silice plasma a une influence sur le transport, le piégeage et dépiégeage de charges, qui dépend entre autres de la distance qui sépare le plan d'AgNPs de la surface de l'échantillon. Dans le cas où les AgNPs sont très proches de la surface, environ 5nm, il semble que les effets du relief en facilitent son claquage à faible champ par effet de pointe, ou favorisent un effet tunnel direct au travers de la couche de couverture. Les AgNPs sont alors un prolongement de la métallisation, et la mesure  $J(F)$  est alors celle de la base  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ . Lorsque le plan d'AgNPs est situé légèrement plus en profondeur, les courants sont plus importants. Enfin lorsque le plan est situé en profondeur, son influence reste modérée aux champs faibles alors qu'une augmentation rapide des courants est enregistrée aux champs élevés, en cohérence avec un mécanisme de type SCLC.

Les mesures de conduction sur des couches minces isolantes sont relativement délicates. Les faibles densités de courant nécessitent de travailler avec des surfaces d'électrodes suffisamment grandes (1cm de diamètre dans notre cas) pour obtenir des courants mesurables. Plus la surface des électrodes est grande, plus la probabilité de défaut entraînant la mise en court-circuit de notre échantillon est grande. S'ajoute à cela la difficulté de travailler avec des nanocomposites qui par définition peuvent présenter des effets de renforcements de champ à l'échelle locale dus à des effets de pointes. Dans le paragraphe suivant sont présentés quelques résultats relatifs aux claquages de nos échantillons.

#### 5.3.2.1. *Claquages et phénomènes de « guérison »*

A la fin de l'application du protocole de tension permettant la mesure des caractéristiques  $J(F)$ , nous observons dans la plupart des cas de nombreuses dé-métallisations locales, réparties de façon homogène sur l'ensemble de la surface de l'échantillon dont des photos comparatives sont disponibles en Annexe VI.

Des claquages de la couche ont eu lieu durant la mesure, probablement lors de l'application des plus fortes tensions. Ces claquages ne mettent pas de façon définitive l'échantillon en court-circuit, puisque les courants mesurés ne sont pas égaux au courant maximum que peut délivrer l'alimentation en tension (courant de court-circuit limité à 3mA). Il se produit un effet de « guérison » : lors d'un claquage, l'énergie qui passe dans le canal conducteur reliant l'électrode supérieure au substrat métallique entraîne un échauffement local. Cet échauffement est tel qu'il vaporise l'or de l'électrode supérieure autour du canal conducteur, l'échantillon n'est ainsi plus en court-circuit.

Les densités de courant relevées après 15s d'application du champ électrique pour la couche mince de silice plasma et la couche mince nanocomposite sont comparées en Figure 5-24.

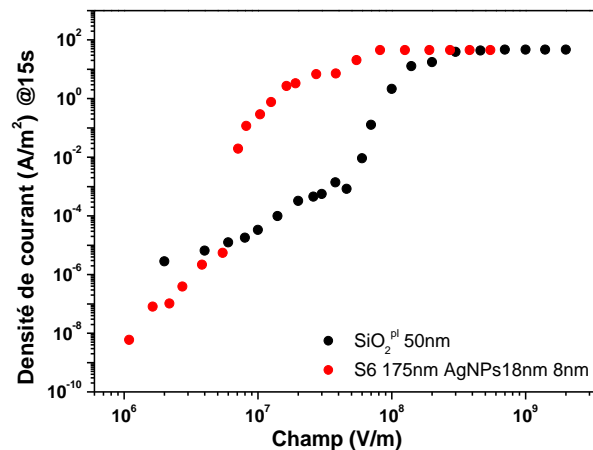


Figure 5-24. Comparaison des densités de courant d'une couche mince  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  d'épaisseur 50nm et de la couche mince nanocomposite s6 en fonction du champ électrique.

On constate de manière cohérente avec les observations présentées en section 4.3.2 que les tensions nécessaires à l'apparition des premiers claquages sont plus faibles en présence d'AgNPs, comparativement à la  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ . La couche mince nanocomposite est entièrement court-circuitée à partir d'un champ de  $8,2 \times 10^7$  V/m, tandis que celle de silice plasma l'est à partir d'un champ de  $3,0 \times 10^8$  V/m. La présence de nanoparticules métalliques semble favoriser l'augmentation locale du champ électrique (effet de pointe) et ainsi faciliter les claquages. Une illustration plus détaillée est disponible en Annexe VI.

### 5.3.3. Emission électronique sous irradiation des couches minces de silice contenant un plan d'AgNPs

L'émission électronique secondaire est un phénomène ayant lieu proche de la surface, les faibles profondeurs du plan d'AgNPs sont donc choisies afin que les électrons secondaires générés aient une probabilité d'atteindre la surface et d'être émis.

#### 5.3.3.1. Influence de la profondeur du plan d'AgNPs sur le TEEY

Afin d'étudier l'influence de la profondeur du plan de nanoparticules d'argent sur le rendement d'émission électronique, les couches minces nanocomposites avec un plan d'AgNPs situé à 5nm, 7nm, 9nm et 55nm ont été caractérisées.

L'échantillon possédant le plan à 55nm de la surface a été réalisé afin d'observer si un plan aussi éloigné de la surface a tout de même un impact sur le TEEY une fois atteint par les électrons primaires. En effet, en utilisant des expressions analytiques de la profondeur de pénétration des électrons primaires ou des simulations Monte-Carlo (Chapitre 4, figure 4-3), nous pouvons estimer pour quelle énergie d'impact les électrons primaires atteignent le plan de AgNPs et observer si un changement de comportement du TEEY apparaît à ces énergies. Les tendances présentées par les mesures du TEEY selon la profondeur du plan d'AgNPs sont en Figure 5-25.

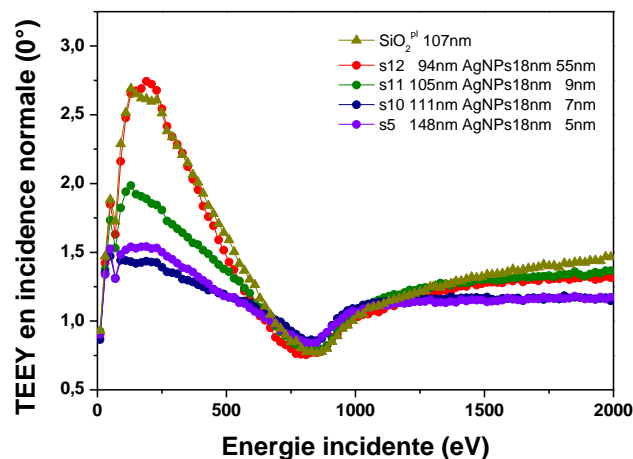


Figure 5-25. TEEY en incidence normale d'échantillon nanocomposites s5-s10-s11 et s12 ainsi que d'une couche mince SiO<sub>2</sub><sup>pl</sup> d'épaisseur 107nm.

Les courbes aux TEEY maximales sont celles de la silice seule. De manière générale l'ajout d'un plan d'AgNPs réduit le rendement d'émission électronique tout en respectant l'allure du TEEY avec un minimum local. On observe bien que pour un plan d'AgNPs éloigné de la surface (55nm, en rouge), le TEEY est identique à celui du SiO<sub>2</sub>, ce qui confirme que le TEEY provient de la partie de la couche proche de la surface. Les deux courbes au plus faible TEEY sont celles obtenues pour les 2 échantillons avec un plan d'AgNPs de taille 18nm proches de la surface (5 et 7 nm), on se rapproche dans ce cas du comportement d'un métal sans perdre le minimum local du TEEY.

On constate que la position en énergie du minimum local est sensiblement la même pour l'ensemble des échantillons de cette campagne de mesure, soit environ 800eV. Les épaisseurs totales des couches minces varient de 107nm à 165nm, l'épaisseur de la couche ne semble pas être le facteur déterminant la position en énergie du minimum local de TEEY. Les conditions d'irradiation, notamment ici la durée de pulse du faisceau des électrons primaires semblent dominante sur la position en énergie du minimum de TEEY. Celui-ci est situé à environ 800eV, soit à une énergie plus basse que lors des premières mesures, le situant alors à 1keV Figure 5-1. Cette différence s'explique par le pas de mesure que nous avons choisi de diminuer suite à l'automatisation de la mesure. Malgré des pulses courts, et donc des quantités faibles des électrons primaires, la précision de la forme de la courbe de TEEY est, en contrepartie d'une légère diminution du TEEY ainsi que d'un décalage de la position du minimum local du TEEY vers des plus basses énergies, dus à une plus grande accumulation de charge dans la couche diélectrique. L'ensemble de ces résultats est en accord avec la modélisation présentée dans le Chapitre précédent, et plus marqué dans le cas expérimental que théorique.

#### *5.3.3.2. Influence de la taille des AgNPs*

Selon la puissance injectée dans le plasma lors de l'élaboration des nano-particules, nous pouvons contrôler les dimensions de celles-ci. Nous avons ainsi observé en Chapitre 3, section 3.3.2 figure 3.24 qu'une puissance de 40W aboutie à des AgNPs de taille 12nm, tandis qu'une puissance de 80W engendre des AgNPs de taille 18nm. Cette différence de dimension conduit à des fractions volumiques différentes pour les AgNPs et par conséquent à des TEEY différents.

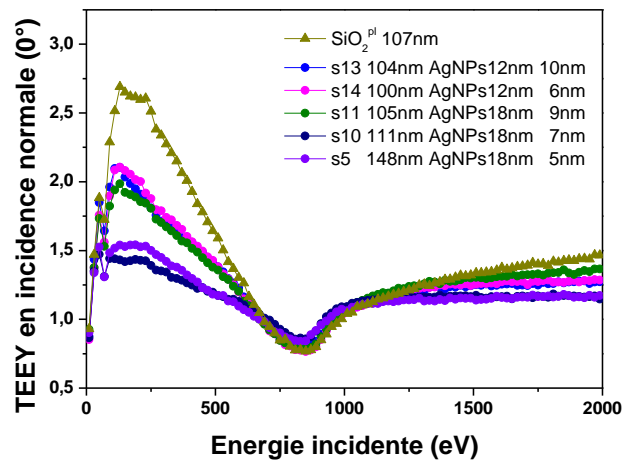


Figure 5-26. TEEY en incidence normale d'échantillon nanocomposites s5-s10-s11-s13 et s14 ainsi que d'une couche mince  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  d'épaisseur 107nm.

Les mesures du TEEY en Figure 5-26 montrent qu'en présence d'AgNPs18nm le maximum du TEEY est fortement abaissé, d'un facteur 2 comparé à la silice seule. Dans le cas d'AgNPs12nm, le maximum du TEEY est abaissé d'un facteur 2/3, les nano-particules réduisent ici plus modérément le TEEY. L'ajout de nano-particules d'argent permet donc de moduler efficacement le TEEY pour obtenir un comportement sous irradiation intermédiaire entre un diélectrique et un conducteur. Ces résultats sont aussi en accord avec les résultats issus de la modélisation présentée dans le Chapitre 4.

Un contrôle du TEEY en fonction de l'énergie semble ainsi possible en ajustant les paramètres d'épaisseur de la couche mince, de dimension des nanoparticules métalliques, et de profondeur du plan d'AgNPs par rapport à la surface.

En conclusion, nous avons montré que la forme atypique de la courbe de TEEY est due à un phénomène interne de la couche mince diélectrique de silice, indépendamment du substrat. Les conditions d'irradiation de matériaux diélectriques sont fondamentales lors de mesures TEEY, et peuvent expliquer des différences de coordonnées des points caractéristiques pour un même matériau si les conditions expérimentales ne sont pas rigoureusement identiques. La conductivité induite par irradiation conduit à une augmentation du TEEY après le minimum local. Lorsqu'un seuil d'accumulation de charge est atteint, en lien avec la quantité des électrons primaires ainsi que l'épaisseur de la couche mince, une décharge via le substrat permet une remontée du TEEY. Nous avons établi qu'il est possible de moduler l'amplitude du TEEY via



l'ajout contrôlé de nano-particules d'argent, en choisissant à la fois leur taille et la distance du plan par rapport à la surface. L'étude des courants de polarisation sous champs forts montre que les AgNPs permettent une densité de courant sous champ fort plus élevée qu'une silice seule, favorisant ainsi le transport de charge. La possibilité démontrée de contrôler le TEEY par des couches nanocomposites avec des inclusions métalliques a un fort intérêt pratique dans plusieurs applications spatiales et non spatiales. En effet, la limitation du gradient qui se produit à la surface des satellites passe par la diminution du TEEY. L'encapsulation d'AgNPs localement aux surfaces sensibles des satellites pourra être envisagée pour limiter les risques de décharges électrostatiques.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] W. Yi, T. Jeong, S. Yu, J. Lee, S. Jin, J. Heo, J.M. Kim, "Study of the secondary-electron emission from thermally grown SiO<sub>2</sub> films on Si," *Thin Solid Films*, vol. 397, no. 1–2, pp. 170–175, Oct. 2001.
- [2] S. Yu, W. Yi, T. Jeong, J. Lee, J. Heo, C. Lee, "Double- to single-hump shape change of secondary electron emission curve for thermal SiO<sub>2</sub> layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 20, pp. 3281–3283, Nov. 2001.
- [3] R. Hoffmann and J. R. Dennison, "Measurement Methods of Electron Emission Over a Full Range of Sample Charging," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 40, no. 2, pp. 298–304, Feb. 2012.
- [4] S. Yu, W. Yi, T. Jeong, J. Lee, J. Heo, C. Lee, "Secondary electron emission for layered structures," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 20, no. 3, pp. 950–952, May 2002.
- [5] H. Jacobsson and G. Holmén, "The dependence of Si and SiO<sub>2</sub> electron emission on the angle of ion incidence," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 10, pp. 6397–6400, Nov. 1993.
- [6] M. Belhaj and K. Makasheva, "Influence de la charge sur les propriétés d'émission électroniques secondaires," R&T CNES RF 2/25730 DESP, Nov. 2016.
- [7] V. Baglin, J. Bojko, O. Gröbner, B. Henrist, N. Hilleret, C. Scheuerlein, M. Taborrelli, "The Secondary Electron Yield of Technical Material and Its Variation With Surface Treatments," *Proc. EPAC 2000*, pp. 217–221, 2000.
- [8] M. S. Chung and T. E. Everhart, "Simple calculation of energy distribution of low-energy secondary electrons emitted from metals under electron bombardment," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 2, pp. 707–709, Feb. 1974.
- [9] T. Gineste, M. Belhaj, G. Teyssedre, and J. Puech, "Investigation of the electron emission properties of silver: From exposed to ambient atmosphere Ag surface to ion-cleaned Ag surface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 359, pp. 398–404, Dec. 2015.
- [10] M. Rösler and W. Brauer, "Theory of secondary electron emission. I. General theory for nearly-free-electron metals," *Phys. Status Solidi B*, vol. 104, no. 1, pp. 161–175, 1981.
- [11] J. Cazaux, "Scenario for time evolution of insulator charging under various focused electron irradiations," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 2, pp. 731–742, Jan. 2004.
- [12] Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press., vol. 92nd ed. 2011.
- [13] T. Yuan and X. Zhu, "Reliability study of ultra-thin dielectric films with variable thickness levels," *IIE Trans.*, vol. 44, no. 9, pp. 744–753, Sep. 2012.
- [14] E. Y. Wu, Ernest Y. Wu, A. Vayshenker, E. Nowak, J. Suñé, R.-P. Vollertsen, W. Lai, and D. Harmon, "Experimental evidence of T/sub BD/ power-law for voltage dependence of oxide breakdown," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 49, no. 12, pp. 2244–2253, Dec. 2002.
- [15] E. Wu, Ernest Y. Wu, A. Vayshenker, E. Nowak, J. Suñé, R.-P. Vollertsen, W. Lai, and D. Harmon, "Polarity-dependent oxide breakdown of NFET devices for ultra-thin gate oxide," in *2002 IEEE International Reliability Physics Symposium. Proceedings. 40th Annual (Cat. No.02CH37320)*, Dallas, TX, USA, 2002, pp. 60–72.

- [16] E. T. Ogawa, J. Kim, H. C. Mogul, and J. W. McPherson, “Porous low-k silica based interconnect dielectrics,” p. 7.
- [17] J. Cazaux, “Some considerations on the secondary electron emission,  $\delta$ , from e-irradiated insulators,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 2, pp. 1137–1147, Jan. 1999.
- [18] 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 Trans. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 6, pp. 839–848, Nov. 2016.
- [19] J. H. Stathis and D. J. DiMaria, “Reliability projection for ultra-thin oxides at low voltage,” in *International Electron Devices Meeting 1998. Technical Digest (Cat. No.98CH36217)*, San Francisco, CA, USA, 1998, pp. 167–170.
- [20] R. Degraeve, B. Kaczer, and G. Groeseneken, “Reliability: a possible showstopper for oxide thickness scaling?,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 5, pp. 436–444, May 2000.
- [21] L. Milliere, K. Makasheva, C. Laurent, B. Despax, L. Boudou, and G. Teyssedre, “Silver nanoparticles as a key feature of a plasma polymer composite layer in mitigation of charge injection into polyethylene under dc stress,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 1, p. 015304, Jan. 2016.
- [22] C. Laurent, E. Kay, and N. Souag, “Dielectric breakdown of polymer films containing metal clusters,” *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 1, pp. 336–343, Jul. 1988.
- [23] P. Canet, C. Laurent, J. Akinnifesi, and B. Despax, “Dielectric properties of gold-containing plasma-polymerized thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 6, pp. 2423–2431, Sep. 1992.

# **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**



---

Ce travail de thèse s'intéresse au comportement électrique de couches minces diélectriques avec des inclusions métalliques de taille nanométrique sous irradiation électronique. L'objectif principal est d'explorer les potentialités de matériaux nanocomposites innovants élaborés par procédé plasma, pour contrôler le phénomène de chargement de la surface des matériaux diélectriques, mais aussi les phénomènes de transport des charges et d'émission électronique. C'est un travail multidisciplinaire qui se situe à l'interface de trois domaines de recherche : le dépôt par plasma de couches minces nanocomposites, le piégeage et le transport de charges électriques dans les diélectriques, et la caractérisation des matériaux diélectriques sous irradiation électronique en environnement spatial. Il explore l'effet des nanoparticules d'argent (AgNPs) enterrées dans les couches minces de silice à une profondeur contrôlée de la surface, sur les mécanismes physiques (injection, piégeage, transport de charges et émission électronique secondaire) responsables du chargement diélectrique et des émissions d'électrons, afin de contrôler et moduler ces phénomènes.

Cette problématique a été traitée dans ce travail de thèse de manière expérimentale et la discussion des résultats a été approfondie par une modélisation des phénomènes d'émission électronique des matériaux diélectriques seuls et nanocomposites. Les résultats obtenus améliorent la compréhension des phénomènes de chargement des diélectriques et d'émission électronique et présentent un intérêt particulier pour le contrôle du gradient de charges électriques sous irradiation électronique dans le domaine des applications spatiales.

Nous avons pu, dans un premier temps, élaborer par oxydation thermique et par procédé plasma des couches minces de silice et caractériser leurs propriétés structurales et optiques. Nous avons démontré que la qualité et l'homogénéité des couches minces de silice plasma sont proches de celles d'une couche de silice thermique. L'injection pulsée du gaz précurseur dans le mélange gazeux permet d'obtenir des conditions du plasma qui conduisent à un dépôt des couches minces de silice avec une composition, une structuration et des propriétés optiques proche de celles d'une couche de silice thermique.

Le contrôle strict du procédé plasma lors de l'élaboration des couches nanocomposites à base de silice plasma contenant un plan d'AgNPs permet d'incorporer ce plan d'AgNPs à une distance voulue du substrat ainsi que de la surface avec précision et reproductibilité. Les dimensions des AgNPs, telles taille, distribution en taille et densité surfacique, sont aussi des paramètres contrôlables suite à la maîtrise de la puissance injectée dans le plasma et du temps

de pulvérisation pour une pression constante dans le plasma. Nous avons démontré qu'il n'y a pas d'oxydation des AgNPs lors de leur élaboration par le procédé plasma. De plus, la couche de couverture en silice plasma protège les AgNPs d'une oxydation et d'un vieillissement rapide.

Dans le but de décrire les phénomènes de chargement et de transport des charges dans les couches minces diélectriques nous avons étudié le comportement électrique de couches diélectriques de silice seule ou nanocomposite. L'étude des courants de polarisation sous champs forts montre que les AgNPs permettent une densité de courant sous champ fort plus élevée qu'une silice seule, favorisant ainsi le transport de charge. La présence d'un plan d'AgNPs au sein d'une matrice de silice plasma a une influence sur le transport, le piégeage et dépiégeage de charges, qui dépend entre autres de la distance qui sépare le plan d'AgNPs de la surface de l'échantillon. Dans le cas où les AgNPs sont très proches de la surface, environ 5nm, il semble que les effets du relief de la surface de la couche composite en facilitent son claquage à faible champ par effet de pointe, ou favorisent un effet tunnel direct au travers de la couche de couverture. Pour des couches de couverture de très faibles épaisseurs, les AgNPs sont un prolongement de la métallisation, et la mesure de la densité de courant est celle de la base  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$ . Lorsque le plan d'AgNPs est situé légèrement plus en profondeur, les courants sont plus importants. Son influence reste modérée aux champs faibles alors qu'une augmentation rapide des courants est enregistrée aux champs élevés, en cohérence avec un mécanisme de type SCLC. Ainsi, la taille, la distribution en taille et la profondeur à la surface du plan d'AgNPs sont des paramètres contrôlables, qui permettent de moduler les propriétés électriques des couches minces nanocomposites.

Les travaux de cette thèse apportent des explications jusqu'alors manquantes du TEEY dans la gamme des basses énergies [0, 2keV] de couches minces diélectriques de silice seule et nanocomposites d'épaisseur inférieure à 100 nm. Le comportement des couches minces de silice thermique et de silice plasma sous irradiation électronique en environnement spatial dans le but de déterminer le rendement d'émission électronique totale a été étudié. Nous avons démontré que des conditions expérimentales rigoureusement identiques sont indispensables pour déterminer avec précision les coordonnées des points caractéristiques des courbes TEEY pour des matériaux diélectriques en couches minces. Nous avons confirmé dans ces travaux la présence d'un minimum local autour de 1keV dans l'allure du TEEY pour des couches minces de silice. La forme atypique de la courbe de TEEY est due à un phénomène interne de la couche mince diélectrique de silice, indépendamment du substrat. Après une augmentation du TEEY pour atteindre son maximum autour de 3, il diminue en fonction de l'énergie des électrons primaires. La baisse du TEEY est due à l'accumulation de charges électriques dans la couche

---

diélectrique suite à la création d'un champ électrique interne qui réduit la profondeur moyenne d'émission des électrons secondaires. Avec l'augmentation de l'énergie des électrons primaires le mécanisme de conductivité induite par irradiation (RIC) l'emporte sur l'accumulation des charges et conduit à une augmentation du TEEY après le minimum local pour rejoindre la courbe typique du TEEY des couches diélectriques.

Afin de mieux comprendre le comportement observé expérimentalement, un modèle de TEEY a été développé. Il est basé sur le modèle de Dionne, et adapté aux diélectriques. Il considère le champ électrique interne résultant de l'accumulation de charges électriques dans la couche diélectrique. Ce dernier limite la profondeur d'extraction des électrons secondaires et entraîne une baisse du TEEY. L'irradiation d'un matériau diélectrique fait intervenir le mécanisme de conductivité induite par irradiation (RIC), également prise en compte dans le modèle. La création des paires électron-trou dans le matériau contribue à l'augmentation de la conductivité du matériau (RIC) et est à l'origine de l'augmentation du TEEY après le minimum local. Lorsque la conductivité induite par radiation RIC contrebalance l'accumulation des charges, une décharge via le substrat permet une remontée du TEEY.

A travers le modèle nous avons aussi démontré que la description du comportement des couches minces diélectriques sous irradiation électronique nécessite de considérer la nature du matériau dans la modélisation. Basée sur la formule de Bethe, nous proposons une relation simple, entre la profondeur de pénétration des électrons primaires et leur énergie, adaptée au cas de la silice.

Nous avons établi qu'il est possible de moduler le TEEY des couches minces diélectriques via l'inclusion contrôlée de nanoparticules d'argent, en ajustant à la fois leurs dimensions et la distance du plan des nanoparticules par rapport à la surface. Un positionnement des AgNPs dans la matrice de silice de plus en plus proche de la surface conduit à une diminution du maximum de TEEY, qui tend vers sa valeur liée au métal, tout en conservant le minimum local défini par la nature diélectrique de la couche nanocomposite. Le minimum local du TEEY s'amoindrit lorsque les AgNPs sont proches de la surface. Les mêmes tendances sont observées pour des AgNPs positionnées à quelques nanomètres de la surface en augmentant leur taille.

La prise en compte dans le modèle de la présence des AgNPs dans la matrice de silice aboutit à des comportements du TEEY similaires entre la modélisation et l'expérience. Les courbes de TEEY extraites du modèle évoluent de manière concordante en fonction de la



quantité d'électrons primaires et leur énergie ainsi qu'en fonction des différents paramètres liées aux AgNPs, à savoir leurs dimensions, distribution et distance par rapport à la surface.

La possibilité démontrée de contrôler le TEEY par des couches nanocomposites avec des inclusions métalliques a un fort intérêt pratique dans plusieurs domaines y compris celui des applications spatiales. En effet, la limitation du gradient inverse qui se produit à la surface des satellites passe par la diminution du TEEY. L'encapsulation d'AgNPs localement aux surfaces sensibles des satellites pourra être envisagée pour limiter les risques de décharges électrostatiques.

Les avancées de cette thèse sur un problème aussi complexe montrent l'importance d'approcher la problématique du comportement des couches minces diélectriques sous irradiation électronique en tenant compte de la nature et la structuration de la couche diélectrique et des phénomènes de chargement des diélectriques. Pour arriver aux résultats escomptés avec des perspectives d'application dans le domaine spatial il est indispensable de conserver l'aspect multidisciplinaire dans l'approche et de ne pas dissocier la caractérisation sous contraintes électriques (injection, piégeage, transport de charges et irradiation électronique) de la structuration (méthode d'élaboration et composition) des couches minces diélectriques nanocomposites.

Ainsi, nous pouvons envisager d'étudier des couches nanocomposites à base d'AgNPs enterrées dans une matrice de silice en faisant évoluer la structure des nanocomposites. Deux aspects principaux sont à considérer : (i) des AgNPs affleurant à la surface et (ii) une distribution homogène des AgNPs dans le volume de la matrice diélectrique. Le premier aspect permettra d'ajuster la valeur minimale du TEEY. Suite aux résultats des travaux de cette thèse nous avons vu que la valeur du TEEY au minimum local est défini par les propriétés de la matrice diélectrique au travers de la couche de couverture des AgNPs. Obtenir une couche nanocomposite avec des AgNPs affleurant à la surface permettra de réduire la baisse du TEEY même pour des couches diélectriques très minces. Par conséquent la valeur maximale du TEEY sera également ajustée. Le deuxième aspect pourra jouer un rôle majeur dans la profondeur maximale de pénétration des électrons primaires. Un gradient de concentration des AgNPs et/ou de leurs dimensions sera un atout pour affiner la maîtrise du TEEY dans la gamme des faibles énergies des électrons primaires.

Dans la perspective d'application de ces couches minces diélectriques à base d'AgNPs enterrées dans une matrice de silice dans le domaine spatial une étude sur leur vieillissement sous contraintes électriques et irradiation électronique s'impose. Il serait aussi indispensable de

---

réaliser une étude du vieillissement des structures nanocomposites sous contrainte thermique dans une large gamme de variation de la température représentative des applications spatiales.

Le contrôle de la forme du TEEY et de son amplitude via différentes structures de couches minces diélectriques ou nanocomposite est une méthode d'avenir dans la prévention des décharges électrostatiques. Via la multifonctionnalité des AgNPs l'incorporation d'un plan d'AgNPs proche de la surface d'une matrice diélectrique de silice contribue à plusieurs aspects : elle augmente le facteur de conversion photovoltaïque via les SPR, elle augmente la dissipation de chaleur radiation dans l'infrarouge, et elle passive efficacement la surface. La forme des AgNPs, leur taille et leur distance à la surface permet de moduler ces différents phénomènes. Ajouté à ces qualités, nous montrons par ce document que l'ajout de nanoparticules métalliques proches de la surface permet un contrôle du rendement d'émission électronique total aux basses énergies, dans la perspective d'une protection efficace contre les décharges électrostatiques.



# **ANNEXES**



### **ANNEXE I : Gravure chimique**

L'épaisseur oxydée en face arrière est retirée en salle blanche. Pour cela on applique une résine photosensible par spin coating sur la face avant que l'on souhaite protéger. Lorsque l'épaisseur à retirer est importante, via la résine AZ9260 suivi d'un recuit à 100°C d'1min, puis d'un second recuit à 135°C pendant 2min. Dans le cas de faibles épaisseurs, à l'aide de la résine AZ1518 suivi uniquement du recuit à 100°C pendant 1 min. S'en suit ensuite une gravure dans un bain d'acide fluorhydrique (HF), la résine protectrice n'est pas imperméable et est gravée à la place de la face recouverte. L'oxyde en face arrière est ainsi entièrement retiré. La résine protectrice est quant à elle retirée via stripping par une base chimique AZ400T, suivi de rinçage à l'eau déionisée avec contrôle de la conductivité.

### **ANNEXE II : Métallisation des électrodes**

Afin de pouvoir caractériser les échantillons, pour la caractérisation électrique (mesures  $I(V)$ ) mais aussi pour les mesures au spectromètre diélectrique, il est nécessaire de métalliser l'échantillon en surface. Il convient d'effectuer plusieurs disques de métallisation afin de mesurer et comparer plusieurs zones, mais aussi car cette métallisation est fragile et aisément détériorée. Cette métallisation est effectuée par pulvérisation plasma. On applique un masque au-dessus de l'échantillon, qui tel un pochoir laissera des disques métalliques du diamètre souhaité. Ces masques sont soigneusement nettoyés à l'éthanol puis laisser 30min dans une étuve à 65°C. Le métal sera ici de l'or.

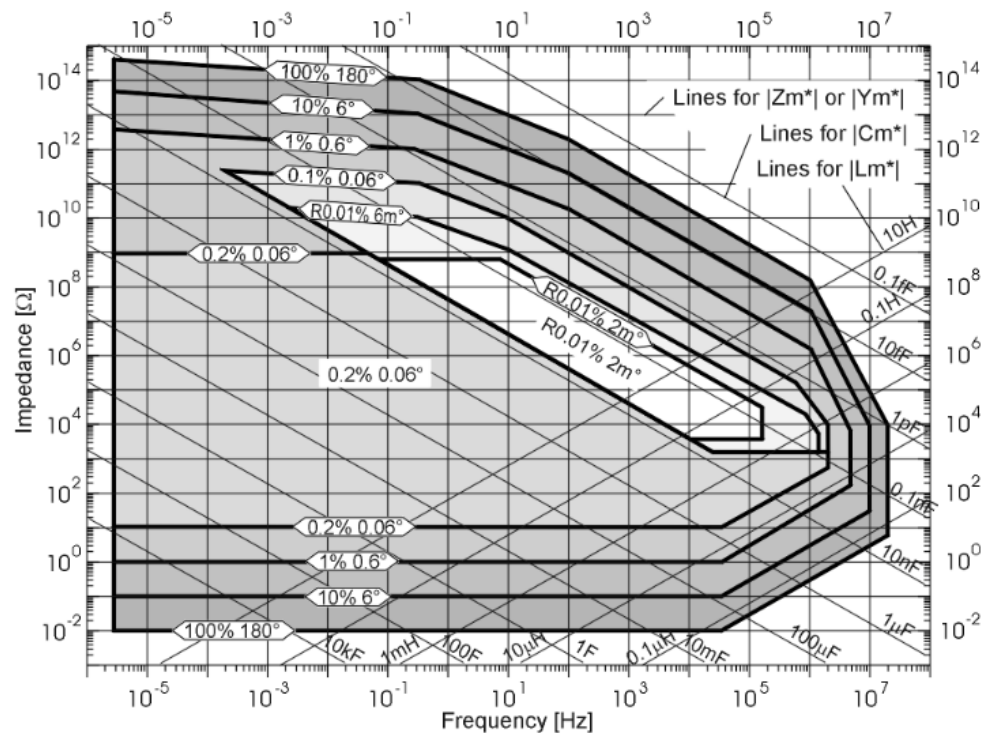


Figure A-1. Graphique d'incertitude selon les mesures d'impédance à l'ADS  
(d'après [1]).

Le diamètre des disques de métallisation en surface doit être choisi selon plusieurs critères, notamment les incertitudes de mesures d'impédance en fonction de la gamme de fréquence étudiée, voir Figure A-1.

En modèle plan, on obtient la capacité via :  $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$ , avec  $e$  l'épaisseur et  $S$  la surface de la métallisation, ce qui est tout à fait adapté à la géométrie de nos échantillons. Au plus celle-ci sera grande, au plus est réparti le champ en surface de l'échantillon. Un nombre plus grand de métallisations permettra cependant un nombre plus important de mesures en cas de problème, mais permet aussi de comparer ou de moyenner plusieurs mesures. Le compromis choisi est d'utiliser 4 disques de 1cm de diamètre, de 150nm d'épaisseur, en Au, amenant selon la Figure à une incertitude de mesure des impédances de 0,2%.

Un vide primaire est établi via de l'azote qui chasse l'air humide, et une pompe amène la pression à 1 Pa. Un plasma d'argon permet la pulvérisation de la cible d'or.

[1] Novocontrol Technologies, "Alpha and Beta Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Analyzers, user's manual." p98, 2005.

### ANNEXE III : Gravure ionique

La gravure chimique appliquée à chaque wafer de silicium est systématiquement suivie d'une mesure d'ellipsométrie pour mesurer l'épaisseur de la couche mince. Une fois ces étapes réalisées au Laplace terminées, l'échantillon est transféré à l'ONERA.

La méthode d'érosion ionique a l'avantage de ne pas briser le vide de DEESSE entre deux mesures de TEEY. Ici seuls les ions de la source ionique impactent l'échantillon, les électrons sont eux maintenus via une grille polarisée. L'échantillon est réduit en épaisseur dans le sas d'introduction, puis réintroduit dans la chambre de mesure. L'échantillon reste ainsi dans l'installation, le vide est maintenu, le temps d'exposition à l'air est nul. En fin de gravure, la mesure TEEY est accompagnée d'une mesure Auger Electron Spectroscopy (AES) à 3keV. Lorsque le substrat de silicium est atteint, les raies oxygènes devraient disparaître, et la position des raies Si subir un glissement énergétique  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$ . Le défaut de cette méthode est que l'épaisseur ne peut pas être mesurée entre 2 érosions, il faut donc utiliser des paramètres identiques pour la source ionique entre 2 érosions. Une fois le substrat atteint (renseignée par la mesure AES), un pas régulier nous permet d'estimer les épaisseurs intermédiaires et d'établir un abaque de la gravure ionique.

Cette technique a été testée sur un échantillon de  $\text{SiO}_2$  thermique sur un substrat Si intrinsèque, d'épaisseur initiale 110,6nm.

Les premières gravures comprenaient les paramètres suivant :

Source plasma d'argon

Courant magnétron : 24,9 mA

Tension d'extraction : -300 V

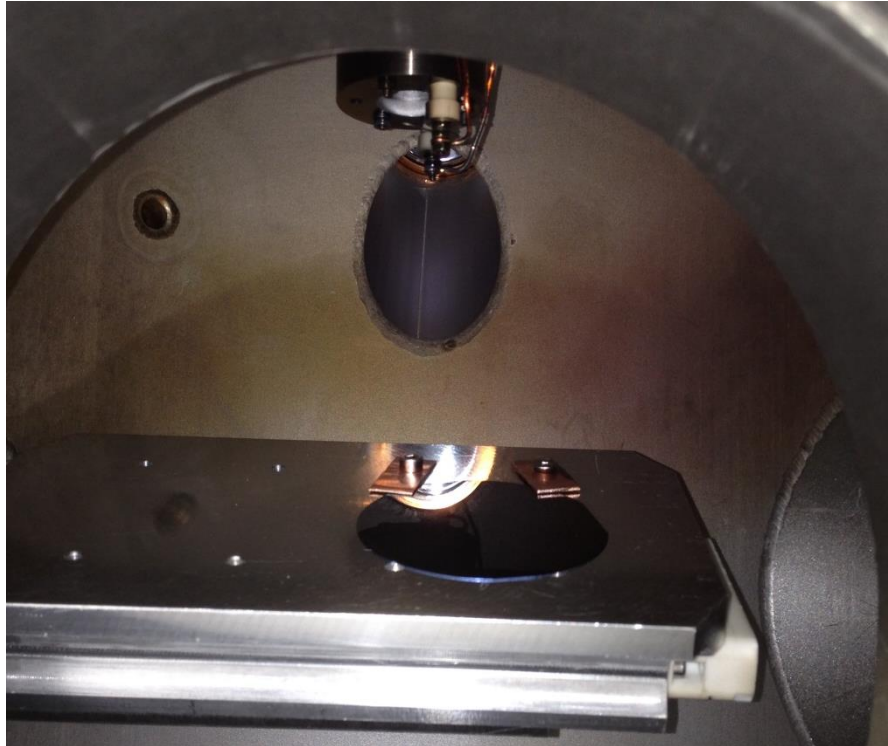
Tension anode : 500 eV

Courant faisceau : 0,155 mA

Pression :  $4 \times 10^{-3}$  Pa

La photographie en Figure A-2 montre le positionnement de l'échantillon, maintenu par deux lamelles en cuivre. Nous avons ici placé l'axe de sortie de la source ionique à l'aplomb du bord du wafer de silicium. Placé ainsi, on obtient par symétrie le gradient d'érosion sur un disque de diamètre 10cm, avec l'hypothèse d'une érosion symétrique.





*Figure A-2. Positionnement de l'échantillon dans le sas d'introduction de DEESSE avant érosion.*

Les trois premières gravures furent accompagnées de mesures d'épaisseur par ellipsométrie afin de comparer la vitesse de gravure effective avec la théorie. Malgré des temps de 2 voire 3h d'érosion ce ne sont seulement que quelques nanomètres qui ont été retirés. Il faut donc utiliser une énergie plus grande ou bien utiliser des atomes plus lourds pour former le plasma. Le choix s'est alors porté sur un plasma de Xénon.

Source plasma de xénon

Courant magnétron : 23 mA

Tension d'extraction : -1 keV

Tension anode : 500V

Courant faisceau : 0,350 mA

Pression :  $8 \times 10^{-3}$  Pa

Cette configuration permet une gravure d'environ 7 nm par heure, mais de façon très localisée. Les érosions successives sont renseignées dans le tableau ci-après.

L'épaisseur indiquée est celle au centre de l'échantillon.

Tableau A-1. Erosions plasma successives d'une couche mince SiO<sub>2</sub> thermique.

N° érosion	Gaz	Temps d'érosion	Temps cumulé (par gaz)	Epaisseur estimée (nm)
0	/	/	/	110.6
1	Ar	1h	1h	109
2	Ar	2h	3h	107
3	Ar	2h	5h	105
4	Xe	2h	2h	90
5	Xe	2h50	4h50	70
6	Xe	2h30	7h20	53
7	Xe	2h10	9h30	38
8	Xe	2h30	12h	21
9	Xe	2h30	14h30	4
10	Xe	2h30	17h	0

Chaque élément chimique comporte une signature énergétique propre. La recherche de carbone a été faite autour de son pic d'intensité à 275eV correspondant à la raie C KLL, l'oxygène O KLL à 510eV, et le silicium Si LMM à 96eV.

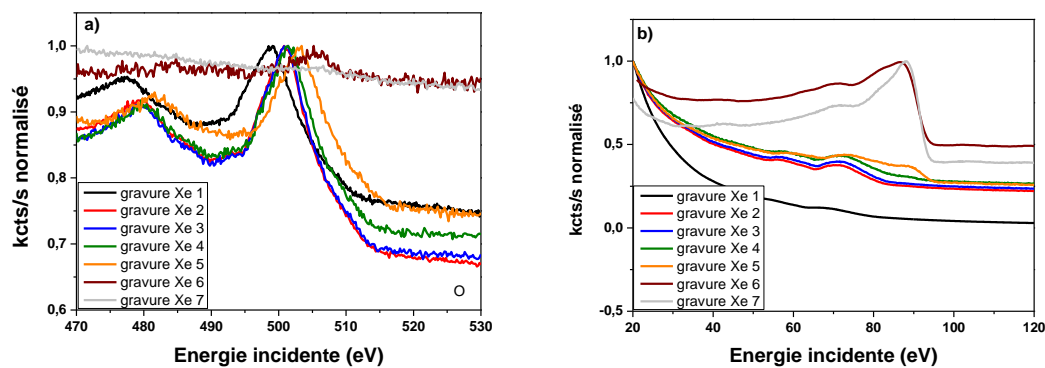


Figure A-3. Mesure AES des raies de l'oxygène (a) et silicium (b) au fil des érosions.

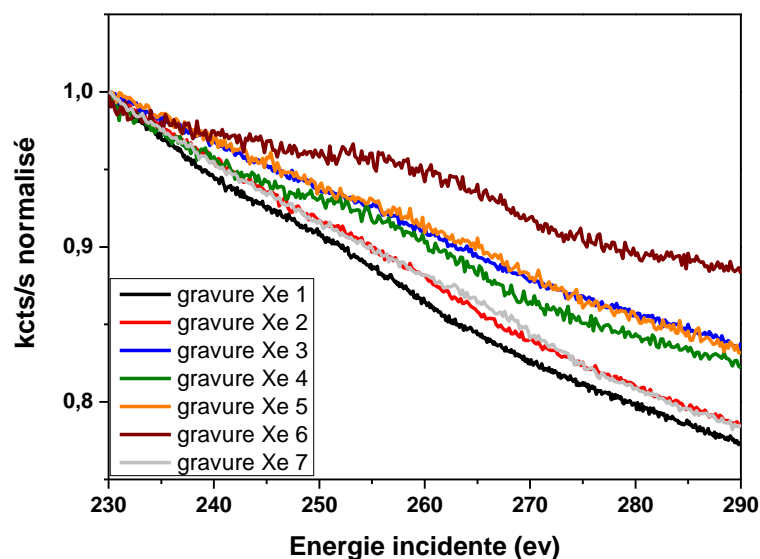


Figure A-4. Mesure AES de la raie de carbone au fil des érosions.

Le pic de l'oxygène est visible à 500eV sur la figure A-3 (a). Celui-ci perd en intensité et se décale vers les plus hautes énergies au fil de l'érosion, jusqu'à 507eV. Il en va de même pour le pic du silicium en Figure A-3 (b), d'abord situé à 70eV en présence des liaisons O-Si-O, puis situé à 87,4eV en présence de liaisons Si-Si. Ce glissement chimique indique que le substrat est atteint. Lors des mesures AES du Si, le second pic tout juste discernable tel un épaulement pourrait être interpréter comme indicateur de liaisons Si-O. Il n'en est rien, les travaux de Cao et al. [1] et Pierron et al. [2], expérimentaux et simulés démontrent bien qu'il s'agit du 2nd pic Auger du silicium  $L_1L_{2,3}V$ . Les valeurs en ordonnées sont normalisées avec un coefficient de proportionnalité pour la comparaison entre les données. Ceci couplé à l'absence d'oxygène détectée à 500eV confirme que le substrat de silicium est atteint.

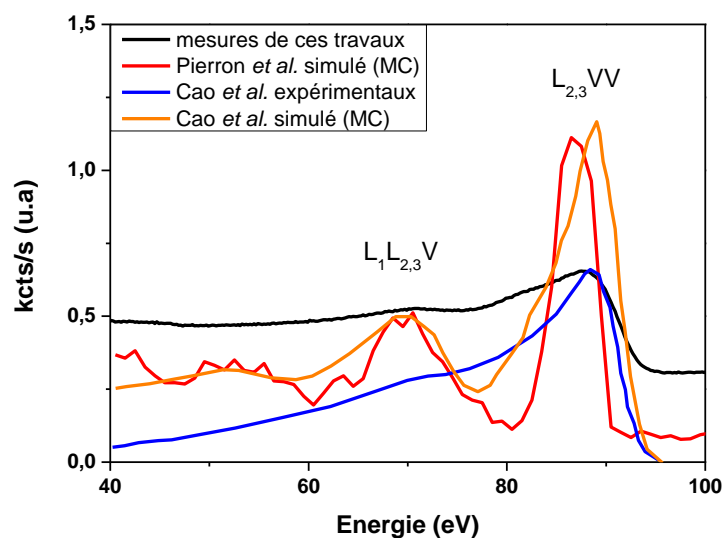


Figure A-5. Comparaison des valeurs expérimentales et simulées des pics Auger du Silicium.

Nous avons aussi observé l'absence de carbone, d'argon, de xénon et de cuivre, il n'y a donc ni implantation des ions ni redépôt du cuivre des lamelles de maintien du porte échantillon.

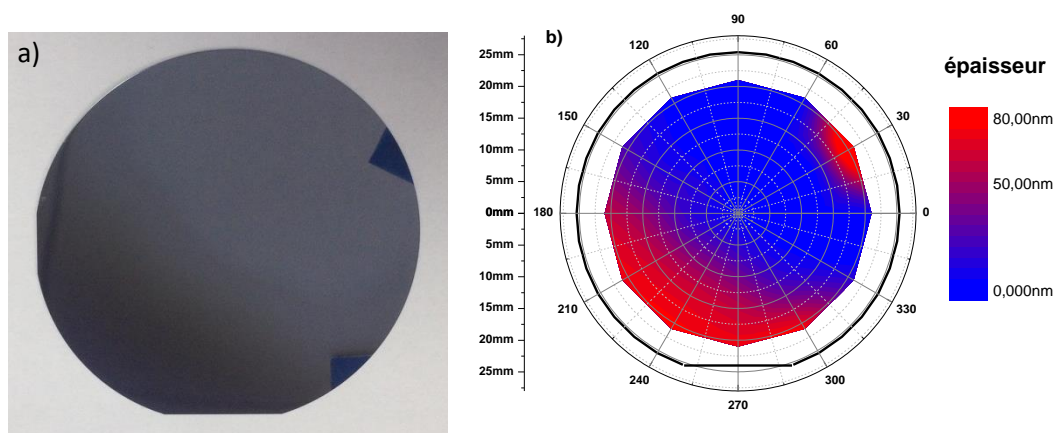


Figure A-6. Photographie (a) et cartographie d'épaisseur (b) de l'échantillon  $\text{SiO}_2^{\text{th}}$  après érosions ioniques.

Une photographie de la surface de l'échantillon après érosion est représentée en figure A-6. L'échantillon présente un dégradé allant du gris clair au noir. L'hypothèse est que la couleur noire sur l'échantillon semble être un re-dépôt de  $\text{SiO}_y$  désordonnés, car aucune trace de C n'a été détectée. De par son numéro atomique l'oxygène est plus aisé à extraire que le

silicium, la couleur peut aussi être due à une rugosité de surface, la structure peut ainsi être de forme  $\text{SiO}_y$  avec  $y < 2$ . Ces hypothèses n'ont pas été approfondies. Les deux triangles bleus sont des parties protégées par les lamelles en cuivre qui maintiennent l'échantillon sur le porte échantillon.

Les mesures du rendement d'émission électronique total réalisées après chaque gravure sont globalement bruitées, voire parfois chaotiques. Ces irrégularités sont témoins d'un relief de surface rugueux hétérogène selon la position sur l'échantillon.

L'émission électronique secondaire étant fortement fonction de l'état de surface des matériaux irradiés, cette hétérogénéité de surface indique que cette méthode est inadaptée à notre cas d'étude. Nous conserverons pour la suite la méthode de gravure chimique.

#### ANNEXE IV : Artefact de mesure TEEY

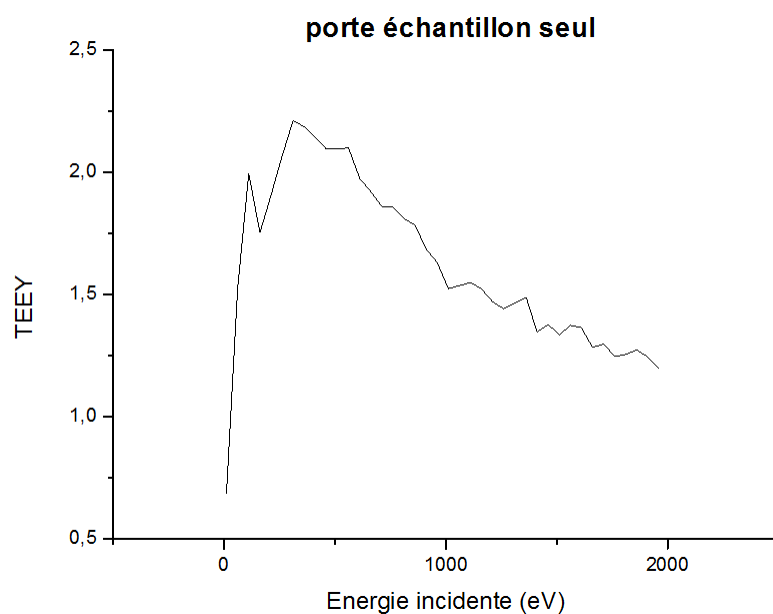


Figure A-7. Mesure du TEEY du porte échantillon métallique seul.

Le pic de mesure à environ 200 eV est dû à un dysfonctionnement des lentilles électrostatiques du canon à électrons.

## ANNEXE V : Résolution de l'équation de Poisson, modèle en couche

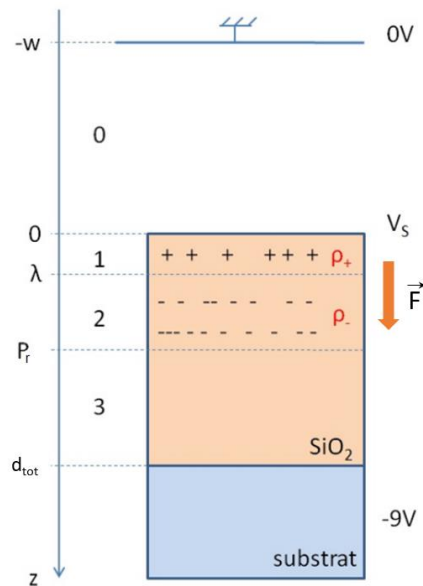


Figure A-8. Schématisation d'une couche de  $\text{SiO}_2$  et de la répartition des charges pendant une irradiation.

## Modélisation 1D

$$\operatorname{div}(F) = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -\Delta V \text{ avec } \rho \text{ la densité de charges, et } F = -\operatorname{grad}(V)$$

### Dans le milieu 0 : le vide

$$\rho=0 \qquad F_0(z)=C_0 \qquad V_0(z)=-C_0 z+b_0$$

Conditions aux Limites (CL) :  $V_0(-w) = 0 = C_0 w + b_0$  donc  $b_0 = -C_0 w$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_0(z) = C_0 \\ V_0(z) = -C_0(z + w) \end{array} \right.$$

**Dans le milieu 1 : SiO<sub>2</sub> en présence de charges majoritairement positives:**

$$F_1(z) = \frac{\rho_+}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} z + C_1 \quad \text{et} \quad V_1(z) = -\frac{\rho_+}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} z^2 - C_1 z + b_1$$

Via l'équation de continuité à l'interface entre les milieux 0 et 1 :

$$F_1(0) = C_1 = \frac{1}{\varepsilon_r} F_0(0) = \frac{C_0}{\varepsilon_r}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_1(z) = \frac{\rho_+}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} z + \frac{C_0}{\varepsilon_r} \\ V_1(z) = -\frac{\rho_+}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} z^2 - \frac{C_0}{\varepsilon_r} z + b_1 \end{array} \right.$$

**Dans le milieu 2 : SiO<sub>2</sub> en présence de charges majoritairement négatives:**

$$F_2(z) = \frac{\rho_-}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} z + C_2 \text{ et } V_2(z) = -\frac{\rho_-}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} z^2 - C_2 z + b_2$$

Via l'équation de continuité entre les milieux 1 et 2 :

$$F_2(\lambda) = \frac{\rho_-}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \lambda + C_2 = F_1(\lambda) = \frac{\rho_+}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \lambda + \frac{C_0}{\varepsilon_r} \text{ et ainsi } C_2 = \frac{\lambda}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\rho_+ - \rho_-) + \frac{C_0}{\varepsilon_r}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_2(z) = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\rho_- (z - \lambda) + \lambda \rho_+) + \frac{C_0}{\varepsilon_r} \\ V_2(z) = -\frac{\rho_-}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} z^2 - z \left( \frac{\lambda}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\rho_+ - \rho_-) + \frac{C_0}{\varepsilon_r} \right) + b_2 \end{array} \right.$$

**Dans le milieu 3 : SiO<sub>2</sub> sans présence de charges:**

$$F_3(z) = C_3 \text{ et } V_3(z) = -C_3 z + b_3$$

Via la continuité entre les milieux 2 et 3 :

$$F_3(R) = F_2(R) = C_3 = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\rho_- (P_r - \lambda) + \lambda \rho_+) + \frac{C_0}{\varepsilon_r}$$

Le porte échantillon étant polarisé à -9V, on peut utiliser cette condition limite à la profondeur  $z = d_{tot}$  soit entre le milieu 3 et le substrat :

$$V_3(d_{tot}) = -9 = -C_3 d_{tot} + b_3 \text{ et ainsi } b_3 = C_3 d_{tot} - 9$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_3(z) = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\rho_- (z - \lambda) + \lambda \rho_+) + \frac{C_0}{\varepsilon_r} \\ V_3(z) = -\left( \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (\rho_- (P_r - \lambda) + \lambda \rho_+) + \frac{C_0}{\varepsilon_r} \right) (d_{tot} - z) - 9 \end{array} \right.$$

A partir d'ici la réflexion se fait non plus des milieux 0 à 3, mais dans le sens inverse de 3 vers 0 afin de déterminer les inconnues  $b_i$ . Puisque nous sommes au sein d'un même matériau dans les milieux 1, 2 et 3, on écrit la continuité du potentiel :

$$V_2(R) = V_3(R)$$

$$V_2(R) = -\frac{\rho_-}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}P_r^2 - P_r\left(\frac{\lambda}{\varepsilon_0\varepsilon_r}(\rho_+ - \rho_-) + \frac{C_0}{\varepsilon_r}\right) + b_2 = -C_3P_r + b_3$$

$$b_2 = \frac{\rho_-}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}P_r^2 + P_rC_2 - P_rC_3 + b_3 \quad (\text{les constantes } C_2, C_3 \text{ et } b_3 \text{ sont détaillées ci-dessus})$$

$$b_2 = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\left(\rho_- \left(P_rd_{tot} - \frac{P_r^2}{2}\right) + (\rho_+ - \rho_-)(\lambda d_{tot} - 2\lambda P_r)\right) + \frac{C_0 d_{tot}}{\varepsilon_r} - 9$$

Même chose à l'interface entre les milieux 1 et 2 :

$$V_1(\lambda) = V_2(\lambda)$$

$$V_1(\lambda) = -\frac{\rho_+}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}\lambda^2 - \frac{C_0}{\varepsilon_r}\lambda + b_1 = -\frac{\rho_-}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}\lambda^2 - \lambda\left(\frac{\lambda}{\varepsilon_0\varepsilon_r}(\rho_+ - \rho_-) + \frac{C_0}{\varepsilon_r}\right) + b_2$$

$$b_1 = -\frac{\rho_-}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}\lambda^2 - \lambda\left(\frac{\lambda}{\varepsilon_0\varepsilon_r}(\rho_+ - \rho_-) + \frac{C_0}{\varepsilon_r}\right) + \frac{\rho_+}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}\lambda^2 + \frac{C_0}{\varepsilon_r}\lambda + b_2$$

$$b_1 = -\frac{\rho_+ - \rho_-}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}\lambda^2 + b_2$$



## ANNEXE VI : Claquages et phénomènes de « guérison »

Vue de dessus

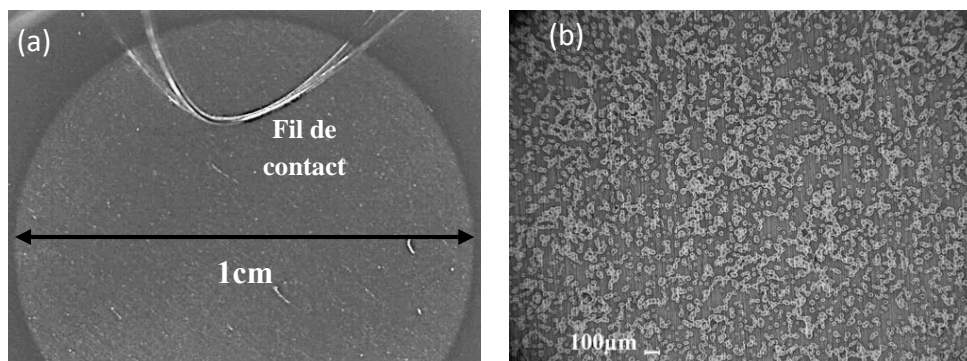


Figure A-9. (a) Vue du dessus de la prise de contact électrique sur l'électrode supérieure pour les mesures  $I(V)$  (b) Etat de surface de la métallisation (échantillon s10 111 nm Ag80W 7 nm) suite au protocole de mesure  $I(V)$ .

On observe ainsi sur la Figure un canal conducteur au centre du claquage (diamètre d'environ  $5\mu\text{m}$ ) entouré d'une zone de dé-métallisation qui isole le canal conducteur du reste de l'électrode.

Ces phénomènes de claquage/guérison ne se produisent pas uniquement au début de l'application de la tension, mais aussi durant le palier de tension, conduisant à des courants mesurés qui peuvent ainsi être temporairement chaotiques.

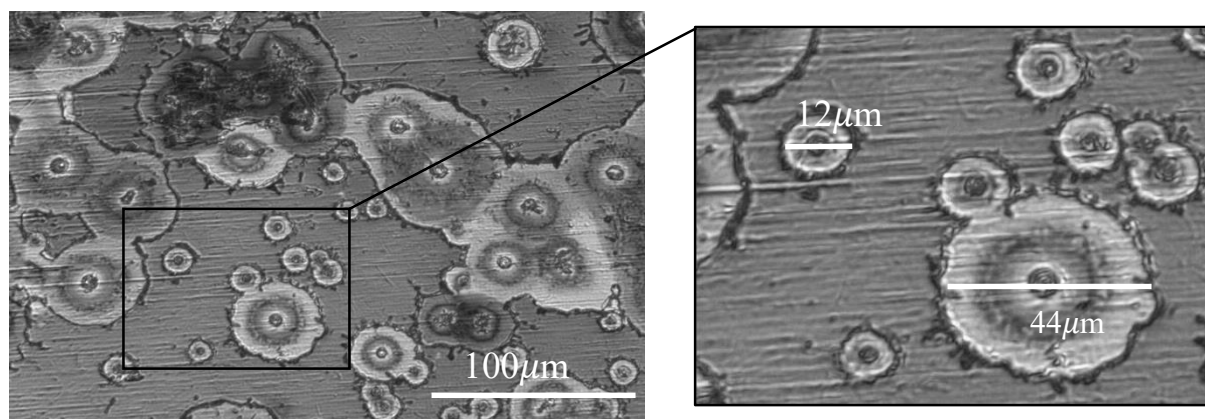


Figure A-10. Métallisation de s12 93 nm Ag80W 55 nm suite au protocole de mesure  $I(V)$ .

L'observation, des surfaces des échantillons sous microscope optique, réalisée postérieurement aux mesures  $I(V)$  ne permet pas de mettre en évidence une influence de la taille des AgNPs et de la profondeur du plan d'AgNPs.

Nous avons toutefois réalisé des mesures de courant de conduction sous microscope optique, en atmosphère non contrôlée et à température ambiante, pour comparer les comportements du matériau de base  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  et d'un matériau nanocomposite (s6). Le protocole en tension utilisé est la même succession de palier de tension que décrite au chapitre 2 section 2.5.4. Cette mesure étant filmée, la capacité limite de stockage du logiciel d'enregistrement nous contraint à appliquer des paliers de tension d'une durée de 20s. Le protocole total est ainsi de 900s, soit 15min.

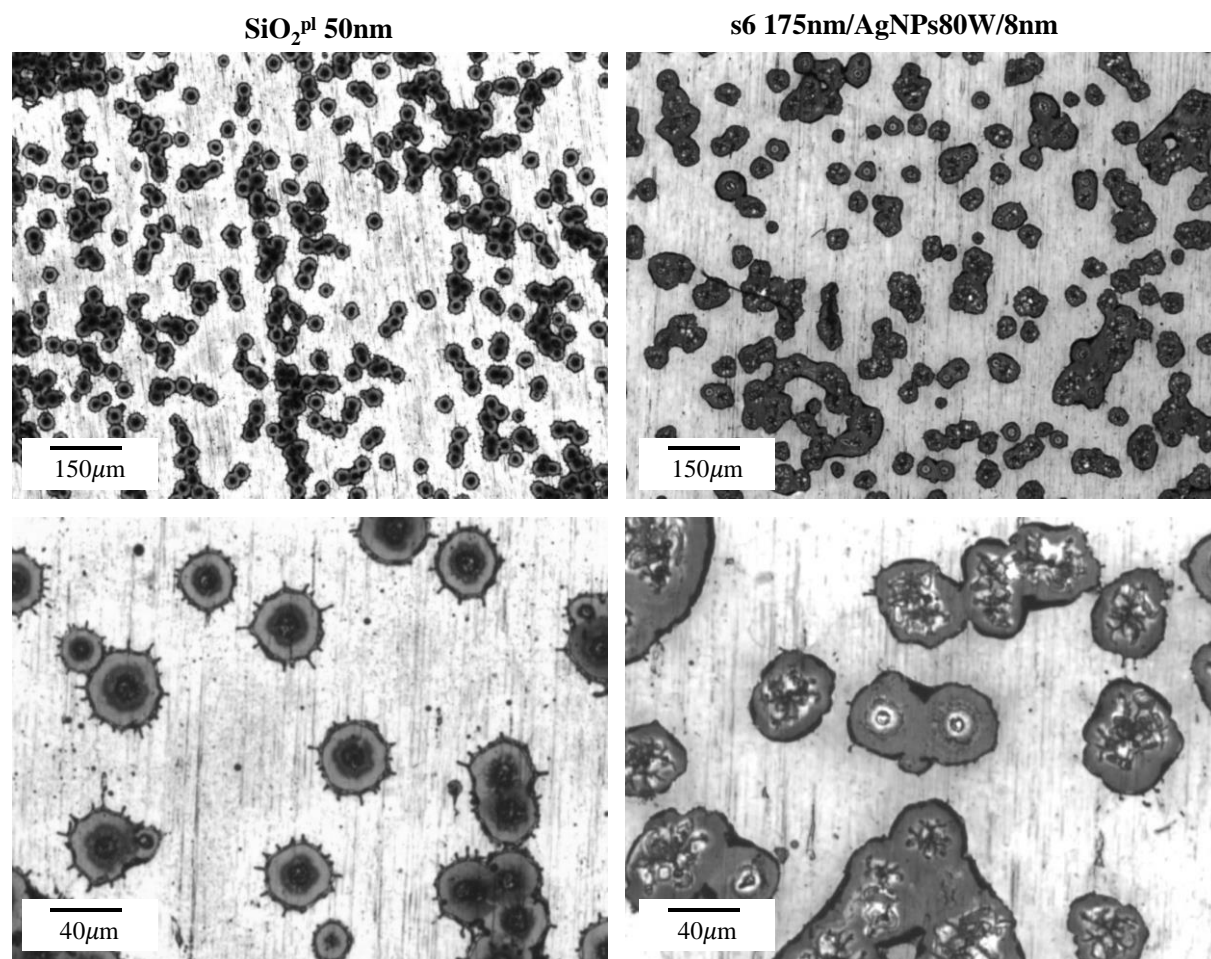


Figure A-11. Comparaison de l'état de surface des métallisations après l'application du protocole de tension pour les échantillons  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  50nm et s6.

Les comparaisons des images réalisées sous microscope optique et présentées en Figure ne permettent pas de mettre en évidence un effet significatif de la présence des nanoparticules sur la dimension des claquages et leur densité surfacique, même si dans le cas de  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  la taille

des claquages semble relativement plus homogène. Ces images nous permettent cependant de mettre en évidence que les phénomènes de claquage/guérison sont aussi observés dans le cas de matériau de référence  $\text{SiO}_2^{\text{pl}}$  et ne sont par conséquent pas uniquement dus à la présence du plan d'AgNPs.

## Abstract:

Electron emission phenomenon is intensively studied in many fundamental areas in physics and lays down the principle of operation of a large number of devices such as field emission display devices, Hall thrusters, etc. It is better described for metals. However, when originating from insulating materials it becomes a critical phenomenon involved in reliability issues of components in space applications where surface flashover phenomena and vacuum breakdown are entirely controlled by the electron emission from solids. Depending on the energy of impinging electrons and the dielectric properties, the electrons can be trapped within the dielectric bulk, and/or be responsible of electron emission phenomena. This PhD work, carried out at the interface of three research domains: plasma deposition of thin nanocomposite layers, dielectric charging and charge transport in thin dielectrics, and characterization of materials under irradiation in space environment, aims to explore the effect of metal inclusions (silver nanoparticles, AgNPs), embedded in thin dielectric silica layers, on the physical mechanisms (charge injection, trapping, transport and secondary electron emission from the surface) responsible of the dielectric charging and electron emission from dielectrics, in order to modulate them.

Nanostructured thin dielectric silica layers containing a single plan of AgNPs have been elaborated by plasma process successfully combining in the same reactor sputtering of a metallic target and plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Structural characterization of the resulting samples has been performed to determine the chemical composition of the plasma silica matrix as well as to obtain the AgNPs size, shape, density and distribution and the total thickness of the structure. These analyses allowed correlation of the structural parameters with the response of the obtained nanostructured dielectric layers under electrical stress and electronic irradiation.

It was found that for low energy of the incident electrons ( $< 2\text{keV}$ ) the total electron emission yield (TEEY) from thin silica layers without AgNPs presents an atypical shape with local minimum situated at around  $1\text{keV}$ . To get closer to the description of this behavior a model for the TEEY was developed. It is based on Dionne's model, but adapted to dielectrics. It considers the internal electric field resulting from dielectric charging phenomenon. The later limits the secondary electron extraction depth leading to a decrease of the TEEY. The radiation of dielectric materials implies the mechanisms of radiation-induced conductivity (RIC), also considered in the model. The electron-hole creation in the dielectric induces an increase of the layer conductivity (RIC) leading to an increase of the TEEY after the local minimum.

The dielectric response of the nanocomposite thin films was also studied in this work. The AgNPs-based nanocomposites have slightly higher relative permittivity than the plasma silica alone. The study of polarization currents, under strong electric fields, shows an increase of the current density as a function of the depth of the AgNPs plane.

This work is the first demonstration of the capability of AgNPs-based nanocomposite to reduce the charge gradients of materials under irradiation through secondary electron emission. The addition of AgNPs in the plasma silica matrix allows the TEEY to be effectively modulated, depending on the diameter of the AgNPs as well as on the distance of the AgNPs to the surface. To reveal the physical phenomena induced by the AgNPs the TEEY model was adapted to consider the AgNPs. Charge trapping on the AgNPs is the mechanisms leading to a decrease of the TEEY to a value typical for metals, however preserving the TEEY minimum induced by the charge accumulation in the dielectric layer.

**Keywords:** Total electron emission yield, TEEY, TEEY modelling of thin layers, dielectric charging phenomenon, RIC, silica, dielectric, nanocomposite thin layer, plasma process, PECVD, silver nanoparticles, AgNPs, electrical charge gradient, polarization currents under high electrical field

## Résumé :

Le phénomène d'émission électronique est étudié dans de nombreux domaines fondamentaux de la physique et pose le principe de fonctionnement d'un grand nombre de dispositifs tels que les écrans à émission de champ, les propulseurs Hall, etc. Il est mieux compris pour les métaux. Cependant pour les matériaux isolants, il constitue un phénomène critique limitant la fiabilité des composants dans les applications spatiales où les phénomènes de décharge et de claquage sont entièrement contrôlés par l'émission électronique. Selon l'énergie des électrons incidents et les propriétés des diélectriques, les électrons peuvent être piégés au sein du matériau, et/ou être à l'origine de phénomènes d'émission électronique. Ce travail de thèse se situe à l'interface de trois domaines de recherche : le dépôt par plasma de couches minces nanocomposites, le piégeage et le transport de charges électriques dans les diélectriques, et la caractérisation des matériaux sous irradiation en milieu spatial. Il explore l'effet des nanoparticules d'argent (AgNPs) enterrées dans des couches minces de silice, sur les mécanismes physiques (injection, piégeage, transport de charges et émission électronique secondaire) responsables du chargement diélectrique et des émissions d'électrons, afin de moduler ces phénomènes.

Les couches minces nanostructurées de silice contenant un plan d'AgNPs ont été élaborées par procédé plasma combinant dans un même réacteur la pulvérisation d'une cible métallique et le dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma (PECVD). La caractérisation structurale des échantillons a permis de déterminer la composition chimique de la matrice de silice plasma, la taille, la forme, la densité et la distribution des AgNPs ainsi que l'épaisseur totale de la structure. Ces analyses ont permis de corrélérer les paramètres structuraux avec la réponse des couches diélectriques nanostructurées réalisées sous contrainte électrique et irradiation électronique.

Il a été constaté que pour des électrons primaires de faible énergie ( $< 2\text{keV}$ ), le rendement total d'émission d'électrons (TEEY) des couches minces de silice sans AgNPs présente une forme atypique avec un minimum local situé à environ  $1\text{keV}$ . Afin de mieux comprendre ce comportement, un modèle de TEEY a été développé. Il est basé sur le modèle de Dionne, et adapté aux diélectriques. Il considère le champ électrique interne résultant de l'accumulation de charges électriques dans la couche diélectrique. Ce dernier limite la profondeur d'extraction des électrons secondaires et entraîne une baisse du TEEY. L'irradiation d'un matériau diélectrique fait intervenir le mécanisme de conductivité induite par irradiation (RIC), également prise en compte dans le modèle. La création des paires électron-trou dans le matériau contribue à l'augmentation de la conductivité du matériau (RIC) et est à l'origine de l'augmentation du TEEY après le minimum local.

Le caractère diélectrique des couches minces nanocomposites a également été étudié dans ce travail. L'ajout d'AgNPs augmente légèrement la permittivité relative comparée à celle de la silice seule. L'étude des courants de polarisation sous forts champs électriques, montre une augmentation de la densité du courant en fonction de la profondeur du plan AgNPs.

Ce travail est la première démonstration de la capacité des structures nanocomposites contenant des AgNPs à réduire les gradients de charge des matériaux sous irradiation électronique. L'ajout d'AgNPs dans la matrice de silice plasma permet de moduler efficacement le TEEY, en fonction du diamètre des AgNPs ainsi que de leur distance à la surface. Pour révéler les phénomènes physiques induits par les AgNPs le modèle TEEY a été adapté. Le stockage de charge dans les AgNPs est le mécanisme conduisant à une diminution de l'amplitude du TEEY à une valeur typique pour les métaux, tout en préservant le minimum du TEEY induit par l'accumulation de charge dans la couche diélectrique.

**Mots clés :** rendement d'émission électronique secondaire et total, TEEY, modélisation de TEEY de couche mince, phénomène de chargement de diélectrique, RIC, silice, diélectrique, couches minces nanocomposites, procédés plasma, PECVD, nanoparticules d'argent, AgNPs, gradient de charge électrique, courants de polarisation à champ fort