

Doyen honoraire : Monsieur M. MORET
Doyen : Monsieur E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL Louis	Physique Expérimentale
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	FELICI Noël	Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Botanique
	FALLOT Maurice	Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
	GALVANI Octave	Mathématiques
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Physique Générale
	CRAYA Antoine	Hydrodynamique
	REULOS René	Théorie des Champs
	BESSION Jean	Chimie Minérale
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT François	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie Animale
	PILLET Emile	Physique Industrielle-Electrotechnique
	YOCCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
	GERBER Robert	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Physique
	SILBER Robert	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique

	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	KLEIN Joseph	Mathématiques
	VAILLANT François	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	SENGEL Philippe	Zoologie
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BRISSONNEAU Pierre	Physique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
Mme	KOFLER Lucie	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie Systématique
	DUCROS Pierre	Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des Fluides
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	PERRET René	Servo-mécanisme
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON Paul	Géologie
Mme	BARBIER M. Jeanne	Electrochimie
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mecanique des Fluides
	GLENAT René	Chimie
	BARRA Jean	Mathématiques Appliquées
	COUMES André	Electronique
	PERRIAUX Jacques	Géologie et Minéralogie
	ROBERT André	Chimie Papetière
	BIARREZ Jean	Mécanique Physique
	BONNET Georges	Electronique
	CAUQUIS Georges	Chimie Générale
	BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
	DEPOMMIER Pierre	Physique nucléaire-Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
Mme	KAHANE Josette	Physique
Mme	BONNIER Jane	Chimie
	VALENTIN Jacques	Physique
	REBECQ Jacques	Biologie
	DEPORTES Charles	Chimie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	BERTRANDIAS J. Paul	Mathématiques Appliquées
	AUBERT Guy	Physique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RODRIGUES Alexandre
MORITA Susumu
RADHAKRISHNA

Mathématiques Pures
Physique Nucléaire
Thermodynamique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. LANCIA Roland
Mme BOUCHE Liane
MM. KAHANE André
DOLIQUE Jean Michel
BRIERE Georges
DESRE Georges
LAJZEROWICZ Joseph
LAURENT Pierre
Mme BERTRANDIAS Françoise
LONGEQUEUE J. Pierre
SOHM Jean-Claude
ZADWORNY François
DURAND Francis
CARLIER Georges
PFISTER Jean-Claude
CHIBON Pierre
IDELMAN Simon
BLOCH Daniel
MARTIN-BOUYER Michel
SIBILLE Robert
BRUGEL Lucien
BOUVARD Maurice
RICHARD Lucien
PELMONT Jean
BOUSSARD Jean-Claude
MOREAU René
ARMAND Yves
BOLLIET Louis
KUHN Gérard
PEFFEN René
GERMAIN Jean-Pierre
JOLY Jean René
Melle PIERY Yvette
BERNARD Alain
MOHSEN Tahain
CONTE René
LE JUNTER Noël
LE ROY Philippe

Physique Atomique
Mathématiques
Physique Générale
Electronique
Physique
Chimie
Physique
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Pures
Physique
Electrochimie
Electronique
Chimie Physique
Biologie végétale
Physique
Biologie animale
Physiologie animale
Electrotechnique I.P.
Chimie (C.S.U. Chambéry)
Construction mécanique (I.U.T.)
Energétique I.U.T.
Hydrologie
Botanique
Physiologie animale
Mathématiques Appliquées (I.P.G.)
Hydraulique I.P.G.
Chimie I.U.T.
Informatique I.U.T.
Energétique I.U.T.
Chimie I.U.T.
Mécanique
Mathématiques Pures
Biologie animale
Mathématiques Pures
Biologie (C.S.U. Chambéry)
Mesures Physiques I.U.T.
Génie Electrique Electronique I.U.T.
Génie Mécanique I.U.T.

	ROMIER Guy	Techniques Statistiques quantitatives
		I.U.T.
	VLALON Pierre	Géologie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	MAYNARD Roger	Physique
	DUSSAUD René	Mathématiques (C.S.U. Chambéry)
	BELORIZKY Elie	Physique (C.S.U. Chambéry)
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique (C.S.U. Chambéry)
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie
	BLIMAN Samuel	E. I. E.
	BEGUIN Claude	Chimie Organique
	NEGRE Robert	I. U. T.

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	YAMADA Osamu	Physique du Solide
	NAGAO Makoto	Mathématiques Appliquées
	MAREZIO Massimo	Physique du Solide
	CHEEKE John	Thermodynamique
	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	ROZMARIN Georges	Chimie Papetière

- : - : - : - : - : - : - : - : -

PLAN

- I. INTRODUCTION : COMPARAISON DES ETATS CRISTALLIN ET AMORPHE
- II. PREPARATION DES ECHANTILLONS
- III. STRUCTURE DE LA SILICE - INFLUENCE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES
- IV. PROPRIETES ELECTRIQUES
 - 1/ Courant électronique ou courant ionique ?
 - 2/ Rigidité diélectrique
 - 3/ Commutations électriques dans le matériau "formé"
- V. RESULTATS EXPERIMENTAUX
 - 1/ Switch de mémoire
 - 2/ Switch de seuil
 - 3/ L'état isolant
 - 4/ L'état conducteur
 - 5/ La transition
- VI. ESSAI D'INTERPRETATION
 - 1/ Switch de mémoire
 - 2/ Switch de seuil
 - 2.1 - Double injection
 - 2.2 - Ionisation par choc
 - 2.3 - Nucléation d'une phase électronique conductrice "métallique"
 - 2.4 - Mécanisme thermique
- VII. CONCLUSION

Tout d'abord, je tiens à remercier
Monsieur le Professeur L. NEEL, Directeur du L.E.P.M., d'avoir
bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, ainsi que
Monsieur le Professeur BARBIER pour avoir accepté la présidence
de ce Jury.

Je remercie aussi Messieurs les Professeurs
FELICI et PFISTER d'avoir bien voulu siéger dans ce Jury, ainsi
que Monsieur B.K. CHAKRAVERTY, Maître de Recherche, qui a
assumé la responsabilité de cette thèse.

Je sais gré également à Monsieur MERCIER
qui m'a donné les moyens pratiques de la préparer.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le
Dr. GERARD et à Monsieur DENEUVILLE pour les discussions
fructueuses que nous avons eues ensemble, ainsi qu'à tous ceux,
chercheurs et techniciens, qui m'ont apporté une aide précieuse
dans la réalisation de ce travail.

I. INTRODUCTION

La silice SiO_2 existe sous trois formes cristallines principales : quartz, cristobalite et tridymite et sous une forme vitreuse, amorphe, appelée communément quartz fondu. Toutes ces formes pouvant exister à température ambiante, la question se pose de savoir à quel type appartient la silice que nous avons formée à partir d'un substrat de silicium, que ce soit par croissance thermique ou oxydation anodique. Les échantillons préparés ont donc été examinés en microscopie électronique. Aucun diagramme de diffraction n'ayant pu être observé, nous avons conclu à l'amorphicité des couches formées, comme le laissait prévoir leur aspect vitreux.

Précisons maintenant la nature de cet état amorphe, par opposition à l'état cristallin.

1. Cristaux parfaits

Ils présentent un ordre à longue distance : invariance par translation (d'une molécule à l'autre) ; ordre de composition.

2. Cristaux imparfaits

Ils présentent des imperfections dans l'ordre de translation : défauts de structure, et dans l'ordre de composition : impuretés. Seul l'ordre à courte distance est perturbé, l'ordre à longue distance restant parfait.

3. Matériau amorphe

Il n'y a plus d'ordre à longue distance (phase condensée) mais un ordre de translation peut encore exister parfois à courte distance.

Etudions les caractéristiques électroniques des structures de ces différents états :

1. Cristaux parfaits

- Tous les états sont répartis dans l'espace.
- Il y a cohérence de phase à longue distance.
- Les niveaux d'énergie possibles tombent dans des bandes qui ont des limites précises.

2. Cristaux imparfaits

- Il y a des états répartis et d'autres localisés.
- La cohérence de phase est limitée à une courte distance ξ , appelée libre parcours moyen.
- Les niveaux d'énergie associés aux états répartis tombent dans des bandes semblables à celles des cristaux parfaits.
- Les niveaux associés aux états localisés tombent dans la bande d'énergie interdite.

3. Matériaux amorphes

Le type de structure électronique dépend de l'intensité relative du potentiel atomique V , ou plus exactement du pseudo-potentiel (écranté par les autres électrons).

- Quand V est faible, il importe peu que la matière soit ordonnée ou non, la structure des niveaux d'énergie électronique différant peu dans les deux cas de celle des électrons libres.
- Quand V est très grand, tout le mouvement se fait au voisinage d'une molécule avec seulement une propagation occasionnelle de molécule à molécule. Dans le cas de liaison étroite, les fonctions de Bloch sont presque des combinaisons linéaires d'orbitales d'atomes isolés. Un atome voisin a si peu d'influence sur un électron gravitant autour du premier atome que, là encore, il importe peu que la matière soit ordonnée ou non.

Ce deuxième cas est celui de la silice, dans son état initial.

- Il existe un cas intermédiaire entre les deux approximations : de l'étroite liaison et de l'électron presque libre, correspondant aux valeurs moyennes de V , et pour lequel les états cristallin et amorphe ont des comportements différents (chalcogénures).

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La structure étudiée est celle d'un MOS : couches successives de Métal - Isolant sur substrat Semiconducteur, conformément au schéma de la figure (1) :

On part d'un substrat de silicium en couche mince (épaisseur de l'ordre de 200 μ, diamètre de l'échantillon 2 cm). Ce substrat est oxydé après un nettoyage convenable. On évapore ensuite sous vide des grilles métalliques (Au ou Al). Chacune a une surface de 0,23 mm² et leur grand nombre permet une mesure statistique. Dans les cas où le substrat est très résistif, la structure est complétée par une évaporation d'or Antimoine, de façon à obtenir un bon contact ohmique sur la face arrière.

Les substrats employés ont été indifféremment de type N ou P, avec des résistivités variant de 0,001 à 10 Ωcm. Le nettoyage du silicium s'effectue de la manière suivante :

- 5 mn dans l'acide nitrique chaud,
- 20 s. dans l'acide fluorhydrique froid,
- rinçage à l'eau distillée,
- passage aux ultrasons dans l'acétone,
- rinçage à l'acétone.

Les oxydations ont été effectuées de deux manières différentes : anodique et thermique.

L'oxydation anodique s'effectue à courant constant, de 1 à 25 mA/cm², dans le mélange suivant :



(nitrate de potassium)

dans de l'éthylène-glycol CH₂ - OH - CH₂ - OH + 1 % H₂O

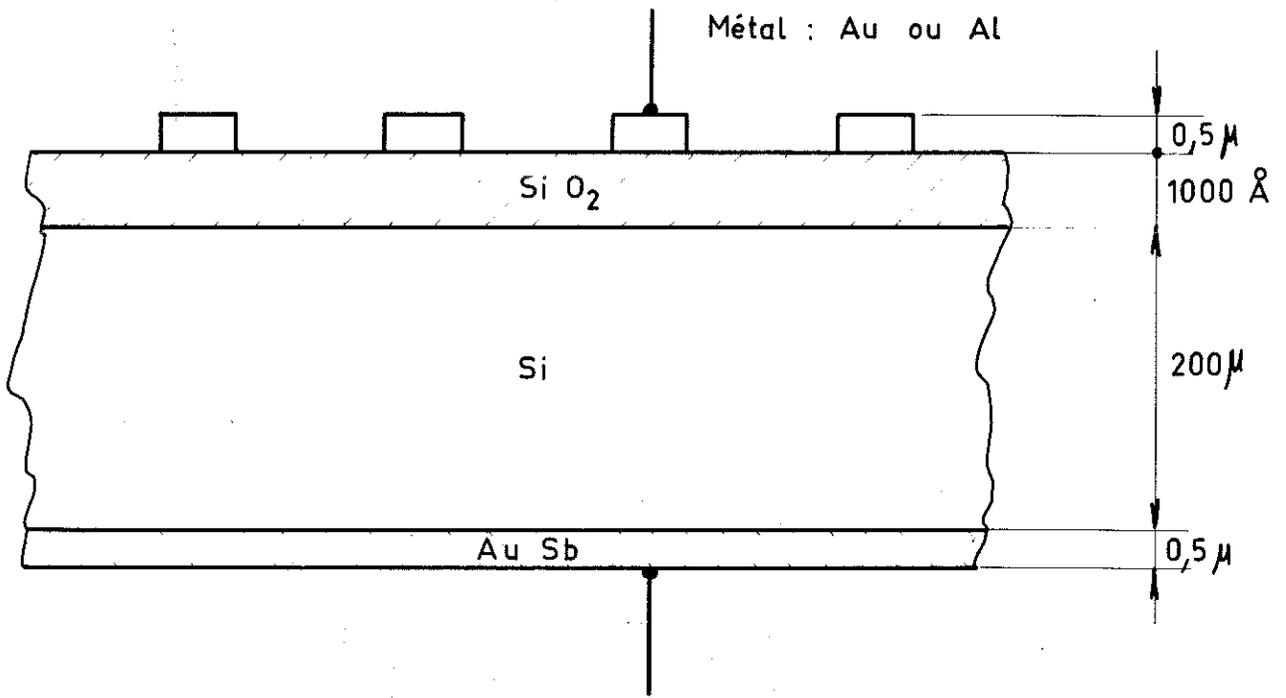


Fig: 1

GEOMETRIE DES ECHANTILLONS PREPARES

a) Etat cristallin

b) Etat amorphe

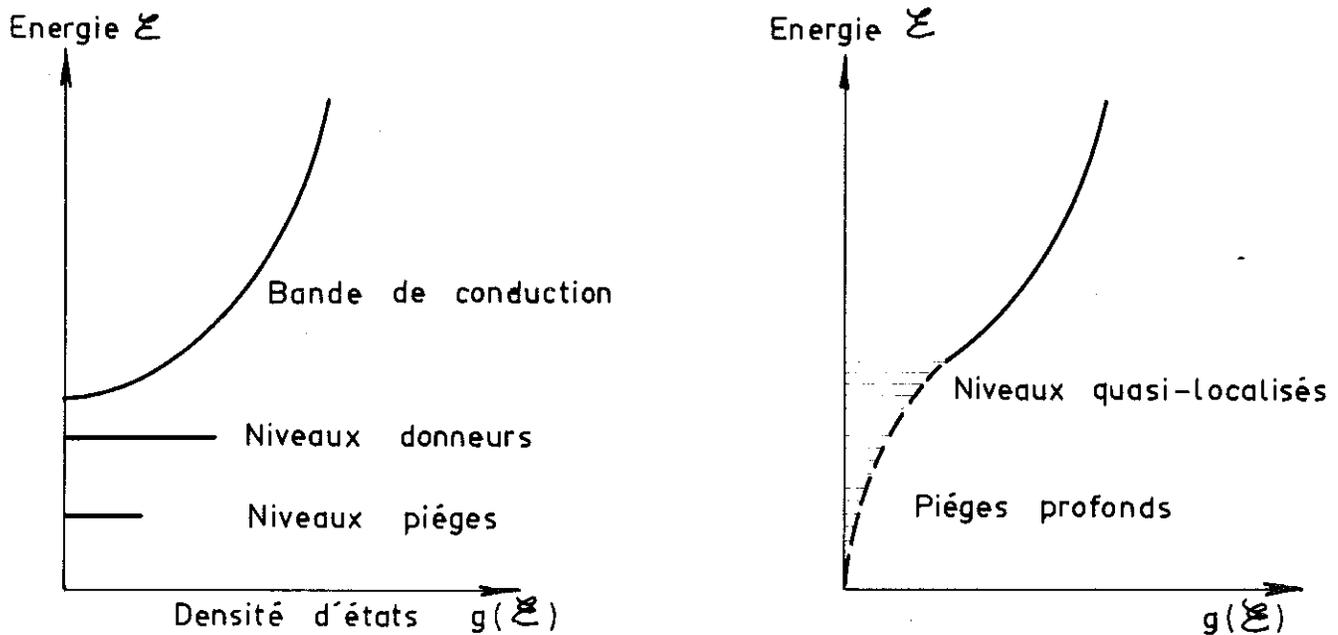


Fig: 2

COMPARAISON DES STRUCTURES DE BANDE DANS L'ETAT CRISTALLIN ET DANS L'ETAT VITREUX

L'oxydation thermique s'effectue sous oxygène sec ou humide, ou dans la vapeur d'eau, à des températures comprises entre 1000 et 1200°C. Le substrat de silicium est un monocristal d'orientation <111>, direction pour laquelle le taux d'oxydation est plus rapide. La densité d'états de surface est plus élevée que pour la direction <100> ⁽¹⁾, mais plus faible de toutes façons que pour l'oxydation anodique à courant constant ⁽²⁾.

En général, nous avons pratiqué des oxydations dans de la vapeur d'eau suivies d'un "recuit" dans O₂ sec pour éliminer le plus possible les groupements silanol SiOH et l'eau de composition. L'intérêt de l'oxydation steam est qu'elle est plus rapide.

Les électrodes métalliques sont évaporées sous un vide de 2 à 4.10⁻⁶ torr, l'échantillon n'étant pas chauffé.

La structure complète est alors recuite à la température de l'eutectique métal - silicium : 577°C pour Al, 350°C pour Au, dans une atmosphère de gaz inerte : argon ou azote hydrogéné. Ce deuxième gaz a un effet plus marqué sur la réduction des états de surface, vraisemblablement à cause de la diffusion d'hydrogène vers l'interface ⁽³⁾.

CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS ETUDIÉS

Dénomination	Type	épaisseur (Å)	grille : nature	surface (mm ²)	recuits (après évaporation)	substrat Si (111)
1	anodique	800	Al et Au	0,23	1 h à 800°C azote hydrogéné	N ⁺ 0,001 Ω cm
2	thermique (air sec)	1200	Al	0,23	10' Ar 570°C	N ⁺ 0,002 Ω cm
3	thermique (vapeur d'eau) (1050°C)	1800	or (Au)	0,7	10' Ar 370°C	N ⁺ 0,001 Ω cm
4	thermique	2500	Al	0,7		P 10 Ω cm dégazé sous ultra-vide
5	thermique O ₂ sec (1200°C)	1160	Au	0,23	10' 370° N ₂ hydrogéné	N ⁺ 0,001 Ω cm (dopant : A _S)
6	thermique O ₂ sec	1400	Au	0,23	"	N ⁺ 0,002 Ω cm
7	thermique (vapeur puis O ₂ sec) (1000°C) ²	variable (marches)	Au	0,7		P ⁺ 0,001 Ω cm
8	Th. O ₂ sec	1400	Au	0,23	10' 370° N ₂ hydrogéné	N 7 Ω cm
9	anodique	1800	Al	0,23	1 h 800° N ₂ hydrogéné	N 0,015 Ω cm

<p>III. STRUCTURE DE LA SILICE - INFLUENCE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES</p>

Le verre étant formé à une température très supérieure à celle où l'on étudie la structure, il est nécessaire que les coefficients de dilatation linéaire respectifs du silicium et de la silice soient compatibles, afin d'éviter des contraintes catastrophiques lors du refroidissement.

$$\begin{aligned} \text{On a pour SiO}_2 \text{ amorphe : } & 0,6 \cdot 10^{-6} \quad (\text{°C})^{-1} \\ & \text{pour Si} \quad \quad \quad : 7,6 \cdot 10^{-6} \quad (\text{°C})^{-1} \end{aligned} \quad (36)$$

Le coefficient du verre étant beaucoup plus faible, celui-ci se trouve lors du refroidissement, sous contraction, et possède donc une bien meilleure résistance à la rupture que dans le cas contraire.

Avant d'étudier dans quelle mesure l'amorphicité du matériau peut influencer sur les propriétés électriques, précisons d'abord sa nature chimique.

Structure moléculaire de la silice vitreuse

Toutes les formes cristallines de la silice sont constituées de tétraèdres SiO_4 , dont le centre est occupé par un ion Si^{4+} . Ces tétraèdres sont reliés par leurs coins et chaque atome d'oxygène appartient donc à deux d'entre eux, ce qui conduit à la formule globale SiO_2 . Les orientations relatives de ces polyèdres différencient les 3 espèces cristallines et leurs variétés allotropiques. Dans le matériau amorphe, cette orientation est aléatoire. Le verre a donc une énergie interne

plus grande que le cristal correspondant, mais l'écart énergétique entre ces deux états ne peut pas être grand, sinon la cristallisation se produirait spontanément. C'est pourquoi le matériau amorphe doit contenir les mêmes polyèdres que le cristal, accolés de façon identique, avec seulement un désordre d'orientation. La transformation d'une espèce à l'autre nécessite la rupture des fortes liaisons Si-O. C'est pourquoi la silice vitreuse peut exister indéfiniment à température ambiante, où la forme stable est normalement le quartz. A titre d'indication sur la "force" de cette liaison, l'énergie de dissociation d'une mole de SiO_2 est 424 k cal., ce qui donne 106 k cal. pour chaque liaison (le nombre de coordination étant 4).

Toute une série d'expérimentateurs ont montré qu'il existait un ordre à courte distance, dans la silice vitreuse : Oberlietz et Dietzel, par diffraction des rayons X, Breen, par diffraction neutronique, Winter et Klein, par absorption infrarouge (ordre sur 25 Å), Zarzycki⁽⁴⁾ et Mézard, par microscopie électronique (50 à 100 Å)

Plusieurs modèles ont été proposés pour cet ordre à courte distance :

- le réseau désordonné de Zachariasen : la cellule unité est infiniment grande et contient un nombre infini d'atomes tous différents du point de vue structural. L'ordre est limité à deux tétraèdres consécutifs (8 Å),
- la théorie des cristallites de Lebedev : microcristaux joints par une structure intermédiaire distordue (30 Å),
- la théorie des vitrons de Tilton : les oxygènes des tétraèdres sont placés sur les sommets d'un dodécaèdre pentagonal. Un arrangement de quelques-uns de ces polyèdres forme un vitron. Les vitrons sont désordonnés entre eux.

Nature des liaisons dans SiO₂ amorphe

La liaison Si-O est nécessairement de nature mixte. En effet :

- un réseau désordonné n'est pas compatible avec les longueurs et les angles de liaison bien définis qui caractérisent une liaison purement covalente.
- les liaisons ioniques et métalliques ne distinguent aucune direction privilégiée : un réarrangement est donc facile et il y a cristallisation.

La liaison doit donc être mixte : partiellement covalente et partiellement ionique : c'est le cas de la silice. Une deuxième possibilité, dans le cas de structures en chaîne, est d'avoir des liaisons covalentes à l'intérieur d'une chaîne (fortes) et des liaisons de Van der Waals (faibles) entre les chaînes : ex. oxyde de sélénium, mica.

Pour la liaison mixte, le pourcentage d'ionicté est déterminé par le critère d'électronégativité de Stanworth : plus la différence entre l'électronégativité x des 2 atomes est faible, plus la liaison est covalente. Pour SiO₂

$$|x_{\text{Si}} - x_{\text{O}}| = 3,5 - 1,8 = 1,7$$

ce qui correspond à un comportement ionique à 50 %.

Ces considérations empiriques peuvent être justifiées par l'étude d'une carte de densité électronique déduite d'un diagramme de diffraction X. Pour du quartz, on trouve une haute densité électronique entre un Si et les 4 oxygènes proches voisins, caractéristique d'une liaison ionique. Cependant, la densité électronique n'est pas nulle, mais diffuse, entre les tétraèdres, ce qui serait le cas si la liaison était purement ionique. La nature des liaisons est la même pour le matériau amorphe. Zarzycki⁽⁴⁾ a déterminé les valeurs moyennes des paramètres

de la silice :

distance Si - O	$1,60 \pm 0,05 \text{ \AA}$
Si - Si	$3,00 \pm 0,05 \text{ \AA}$
angle Si-O-Si	$143 \pm 17^\circ$

Influence de la structure sur les propriétés électriques

Pour interpréter les propriétés électriques de nos films de silice amorphe, nous allons utiliser fréquemment des concepts empruntés à la physique des milieux cristallins. Par exemple, nous parlerons de barrière d'impureté ionisée, d'impureté hydrogénéoïde dans laquelle l'électron lié est caractérisé par une masse effective définie, de niveaux pièges. Il est difficile de justifier théoriquement l'usage de ces concepts dans l'étude d'un matériau amorphe.

Cependant, on admet en général que la structure de bandes est encore valable dans son ensemble pour les structures amorphes. Ainsi, on définit pour la silice un gap de 8 ev. Ces considérations sont justifiées par le fait que la structure de bande est déterminée essentiellement par l'ordre à courte distance, c'est-à-dire les dispositions relatives des atomes proches voisins. Cet ordre est conservé dans le matériau amorphe.

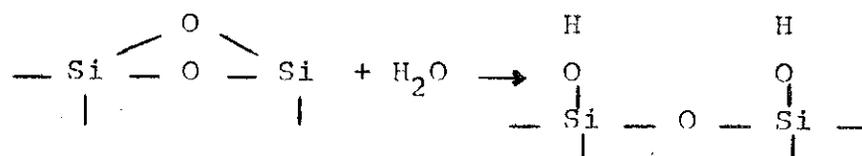
La disparition de l'ordre à longue distance influence cependant la forme des bandes. Les limites de celles-ci deviennent floues par suite de l'existence d'états localisés profonds, situés dans la bande interdite. La fig. 2 schématise cette différence de structure. Une étude plus complète pourra être trouvée dans un article de Mott ⁽⁵⁾.

Influence de l'eau

Comme nous le verrons dans l'étude des propriétés électriques de la silice vitreuse, la conductivité électrique dépend considérablement de l'humidité ambiante. La présence

d'eau dans nos échantillons a été mise en évidence par spectroscopie infra-rouge : le spectre obtenu présente deux bandes d'absorption à 2,795 et 2,925 μ , correspondant respectivement à H₂O et aux radicaux oxhydriles OH (fig. 3).

Il est maintenant admis que la surface de la silice est ordinairement couverte d'une monocouche de groupements hydroxyles, formés par saturation des valences libres des atomes superficiels (tétraèdres incomplets).



Cette couche est dite eau liée. C'est l'adsorption chimique. Elle ne dépend que de la surface disponible, sachant qu'il y a 8 sites de radicaux libres par (millimicron)².

Les couches supérieures correspondant à des forces d'attraction plus faibles, constituent l'adsorption physique. Elle peut être éliminée par chauffage à 120°C.

L'eau adsorbée peut ensuite diffuser à l'intérieur de la structure, sous forme de radicaux OH qui brisent localement les liaisons des tétraèdres.

L'augmentation du contenu d'eau a pour effet d'augmenter la constante diélectrique et de diminuer l'angle de perte. Pour des matériaux convenablement séchés et dégazés, la constante diélectrique relative mesurée par la méthode de la capacité MOS a été de 3,9 \pm 0,1 en moyenne. Pour des échantillons très humides, elle peut atteindre 4,5.

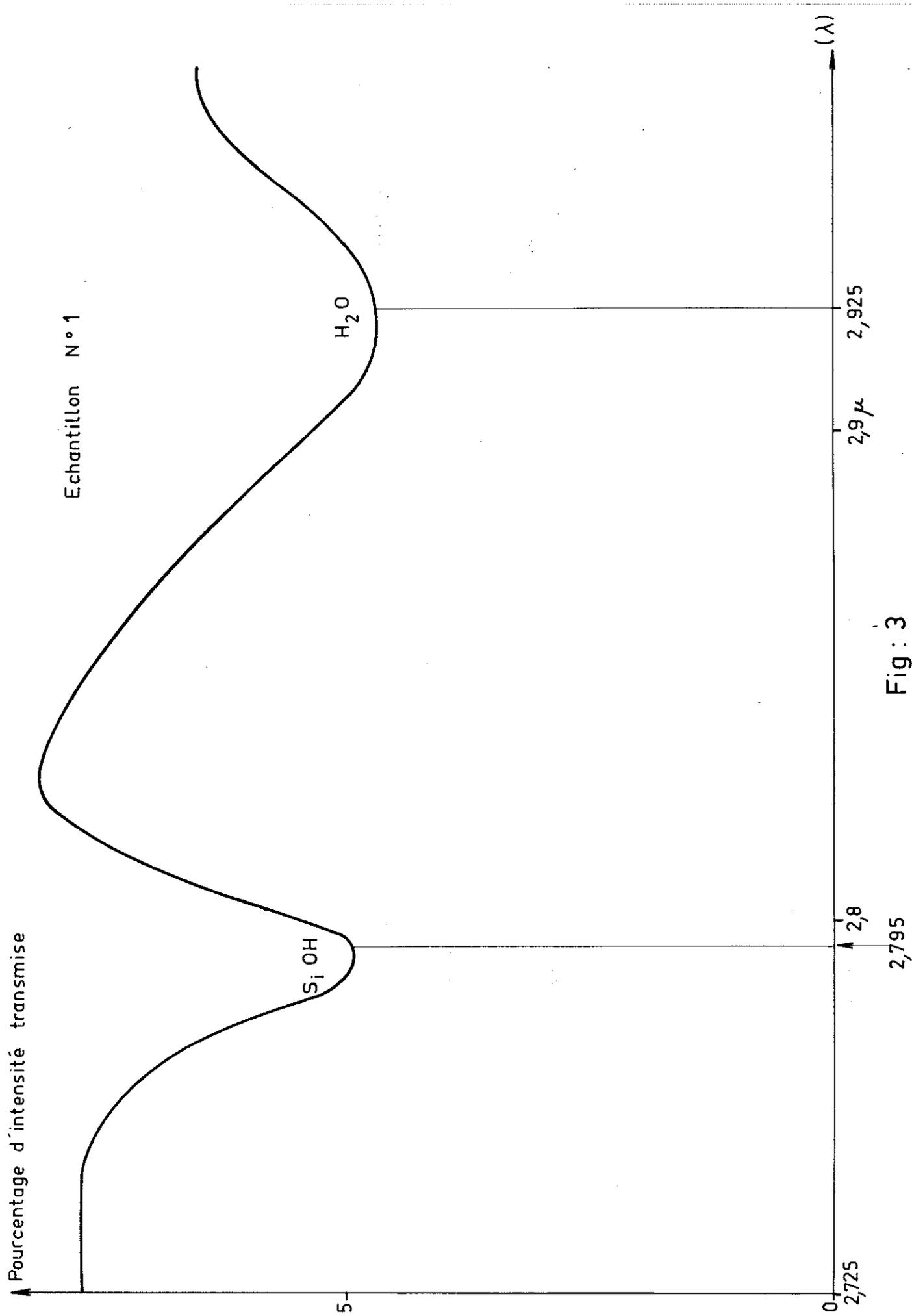


Fig : 3

SPECTRE INFRAROUGE DE SiO₂ (PAR TRANSMISSION)

IV. PROPRIETES ELECTRIQUES

IV.1 - POLARISATION IONIQUE ET COURANT ELECTRONIQUE

Ce chapitre étudie le matériau vierge, c'est-à-dire qui n'a été soumis à aucun champ électrique avant la mesure. La plupart des auteurs attribuent la conduction électrique dans ce matériau non "formé", ainsi que dans presque tous les verres, à une migration ionique uniquement (6,7,8). D'autres retiennent la possibilité d'un courant électronique stable mesurable après disparition du courant ionique transitoire (9). Nos mesures ont effectivement mis en évidence une période transitoire, pendant laquelle le courant décroît rapidement en fonction du temps après l'application du champ électrique et un courant d'équilibre, beaucoup plus faible. Quatre phénomènes se produisent simultanément dans le diélectrique lorsqu'on lui applique un champ E ;

1. Les électrons sont déplacés par rapport à leur noyau atomique.
2. Les atomes sont déplacés les-uns par rapport aux autres à l'intérieur d'un tétraèdre SiO_4 .
3. Les molécules qui ont un moment dipolaire permanent (ex. H_2O , si elle existe à l'état non dissocié) s'orientent suivant le champ.
4. Les ions libres se déplacent à l'intérieur du matériau, ou bien les électrons si l'on suppose la conductivité électronique.

Les processus 1, 2 et 3 constituent l'absorption diélectrique. Les temps de relaxation correspondants ne sont plus négligeables si le matériau est de très haute résistivité. Ils deviennent alors de l'ordre de la minute, mais diminuent si l'on augmente la température. L'orientation des dipôles peut être considérée comme négligeable en raison des forces de cohésion considérables existant dans le matériau. Le processus 4

est beaucoup plus lent.

On distingue facilement le courant de déplacement (mécanismes 1 et 2) du véritable courant de conduction. Il suffit pour cela d'enregistrer en fonction du temps le courant après application du champ électrique E, et après sa suppression. On superpose les deux courbes et la somme algébrique des deux courants donne une valeur approximativement constante au cours du temps, qui est le courant de conduction. La fig. (4) montre les résultats obtenus avec l'échantillon n° 2. La durée observée du courant de déplacement est d'environ 8 s. et le courant de conduction obtenu correspond à une résistivité de $10^{15} \text{ } \Omega \text{cm}$, à température ambiante. Nous avons tenté de préciser la nature du courant de conduction en augmentant la fréquence ν du signal de polarisation dans l'espoir de "geler" la partie ionique du courant et de mesurer ainsi l'éventuelle contribution électronique. La figure (5) montre au contraire une croissance linéaire du courant avec la fréquence aux TBF. Celle-ci est due au fait que le courant de déplacement (absorption diélectrique) devient prépondérant à mesure que la période du signal de polarisation devient courte devant le temps de relaxation. Ce courant de déplacement masque donc le phénomène que nous souhaitions observer. La saturation observée sur la courbe (5) est probablement due à des limitations expérimentales, et nous nous garderons d'en tirer des conclusions théoriques.

Les caractéristiques courant - tension sont données pour quelques échantillons sur la figure n° 6. Toutes les valeurs de courant sont mesurées à l'équilibre apparent, c'est-à-dire après disparition du courant de déplacement. On distingue deux parties dans ces courbes de conductivité : une zone ohmique aux champs "faibles" et une zone exponentielle dans la gamme de tension précédant le claquage. Cette zone semble ne pas exister lorsque l'électrode supérieure évaporée est supprimée et remplacée par un simple contact par pression. En résumé :

zone ohmique : $I = \frac{V}{R}$ zone exponentielle : $I = I_0 \exp\left(\frac{\alpha V e}{k_B T}\right)$ /.

Echantillon N°2

T : Ambiante

P : 10^{-2} mm Hg

Polarisation : V = 50 v

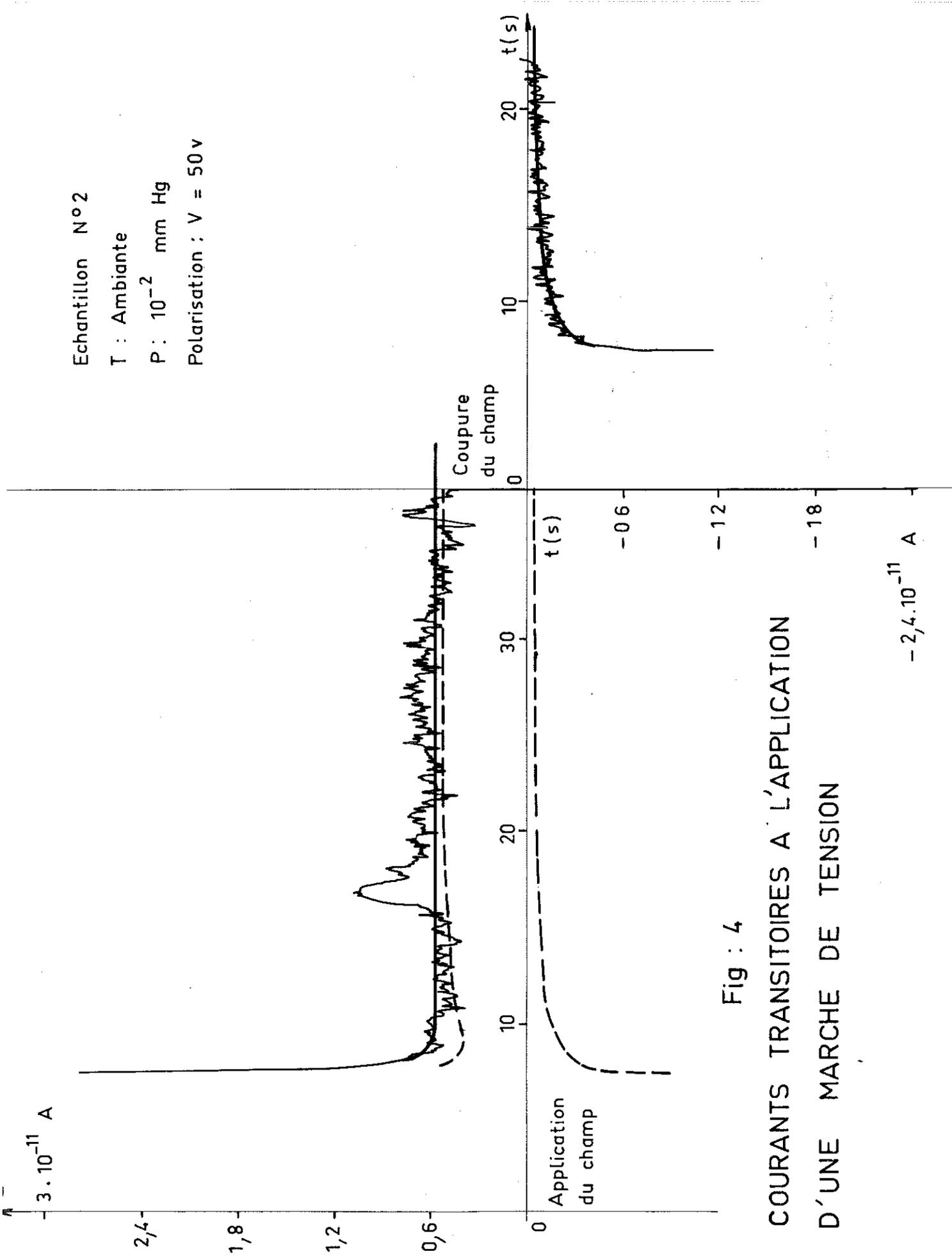


Fig : 4

COURANTS TRANSITOIRES A L'APPLICATION D'UNE MARCHE DE TENSION

$-2,4 \cdot 10^{-11}$ A

10^{-8} I en A

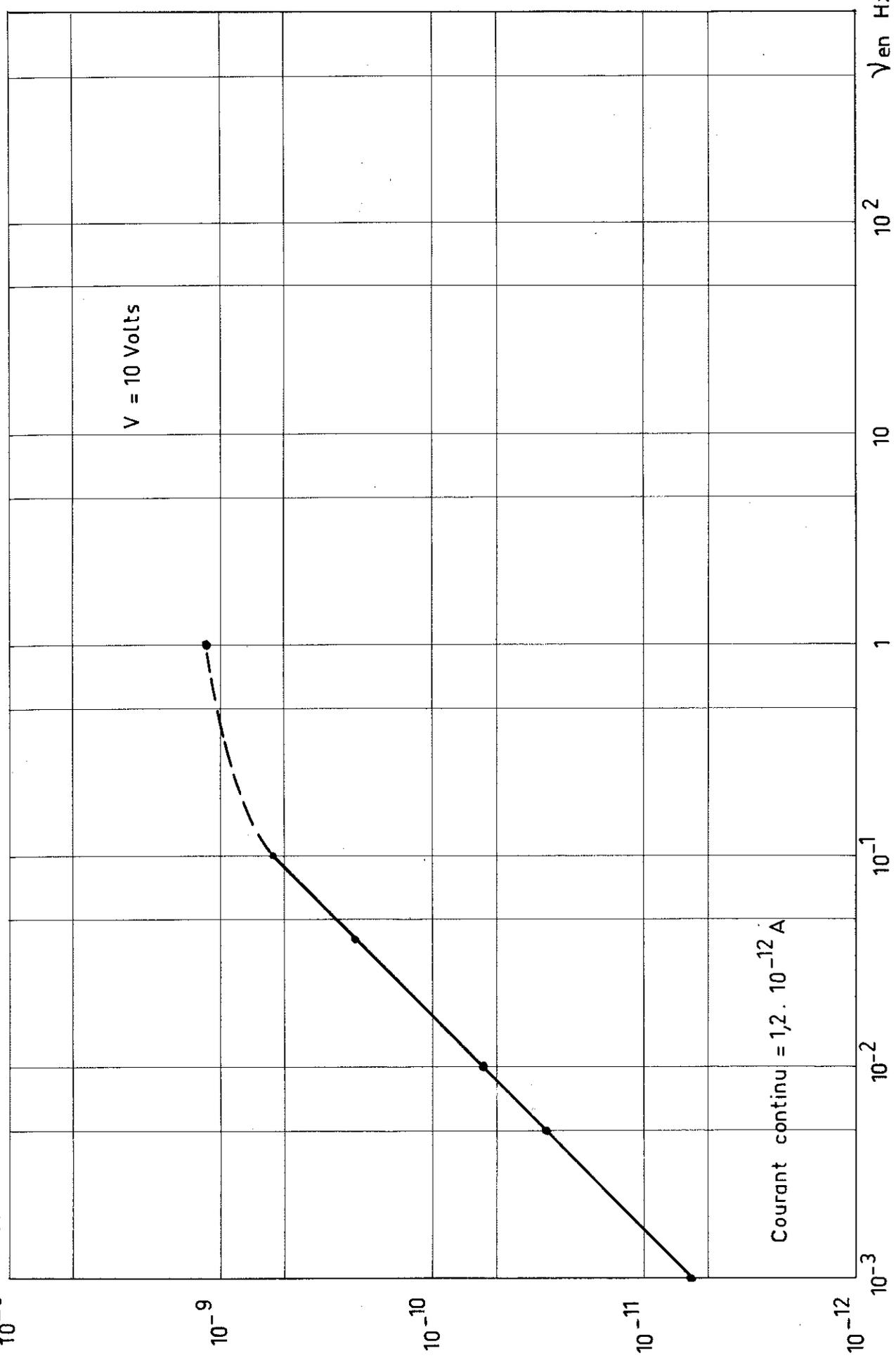


Fig: 5'

VARIATION DU COURANT AVEC LA FREQUENCE DANS L'ETAT ISOLANT INITIAL

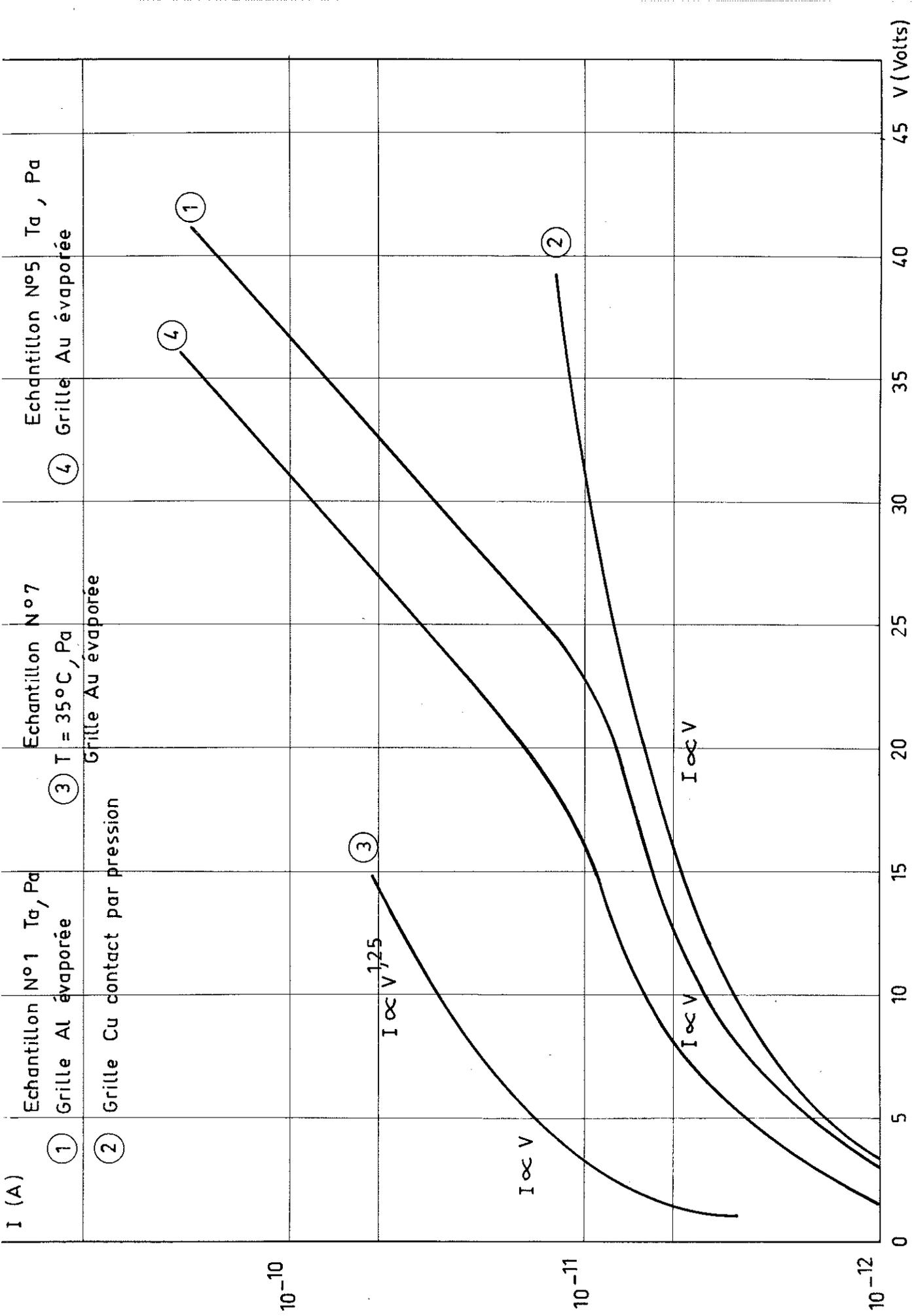


Fig: 6

CARACTERISTIQUES COURANT TENSION DANS L'ETAT ISOLANT INITIAL

N° échantillon	R (Ω)	ρ (Ωcm)	I_0 (A)	α (u.MKSA)
1, grille évaporée	$3,3 \cdot 10^{12}$	10^{15}	$1,65 \cdot 10^{-13}$	$4,85 \cdot 10^{-3}$
1, contact pression	$3 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^{14}$		
5	$2 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{14}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
7	$3 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{13}$		

Si nous supposons la conduction ionique, nous devons admettre que les ions susceptibles de se mouvoir se trouvent initialement situés dans des "puits" d'énergie. Pour se déplacer vers un site voisin, un ion doit acquérir une certaine énergie afin de surmonter cette barrière entre sites. Si l'on admet que la distribution d'énergie entre les ions est du type Boltzmann, alors la probabilité de saut est (10) :

$$\Gamma_m = v \exp \left(\frac{\Delta S_m}{R} - \frac{\Delta H_m}{RT} \right)$$

où v est la fréquence de vibration de l'atome qui diffuse,

ΔS_m et ΔH_m sont l'entropie et l'enthalpie d'activation,

R est la constante des gaz parfaits.

Lorsqu'on applique un champ électrique E , la probabilité de saut est accrue dans la direction du champ. On obtient ainsi (11) pour la conductivité :

$$\sigma = \frac{c F \lambda \Gamma_m}{E} \sinh \frac{F E \lambda}{R T} \quad (1)$$

c est la concentration des ions,

F le Faraday,

λ est la longueur du "saut" effectué par un ion,

g un facteur de correction géométrique, représentant l'inverse du nombre Z de charges élémentaires par ion.

Aux champs faibles : $\sin h \ x \sim x$

$$\sigma = \frac{c F^2 \lambda^2 \Gamma_m}{g RT} = \frac{c F^2}{RT} \cdot z^2 \cdot D \quad (2)$$

(équation de Stokes - Einstein)

où D ainsi défini est le coefficient de diffusion des ions considérés : par ex. $7.10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour Na à 350°C (13).

Dans cette zone la conductivité est ohmique.

Aux champs forts : $\sin h \ x \sim \exp x$

$$\sigma = \frac{c F \lambda \Gamma_m}{2 E} \exp \left(\frac{F E \lambda}{g RT} \right) \quad (3)$$

La conductivité est exponentielle avec E.

Ce modèle permet donc d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus (fig. 5).

Joffé (12) expliquait cette conductivité exponentielle par une avalanche ionique : des ions seraient suffisamment accélérés par le champ pour créer de nouveaux ions par chocs. Comme nous le montrerons au chapitre suivant, ce processus semble bien improbable.

Nous avons également mesuré la variation de la conductivité avec la température et déterminé les énergies d'activation correspondantes.

La figure 7 donne $\text{Log } I$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour l'échantillon n° 7. On observe une remontée considérable du courant lorsque la température décroît vers la température ambiante. Ce phénomène disparaît si l'on dessèche l'atmosphère ambiante à l'aide de silicagel. On l'attribue donc à une adsorption d'eau provoquant une conduction superficielle. Si la mesure est effectuée sous

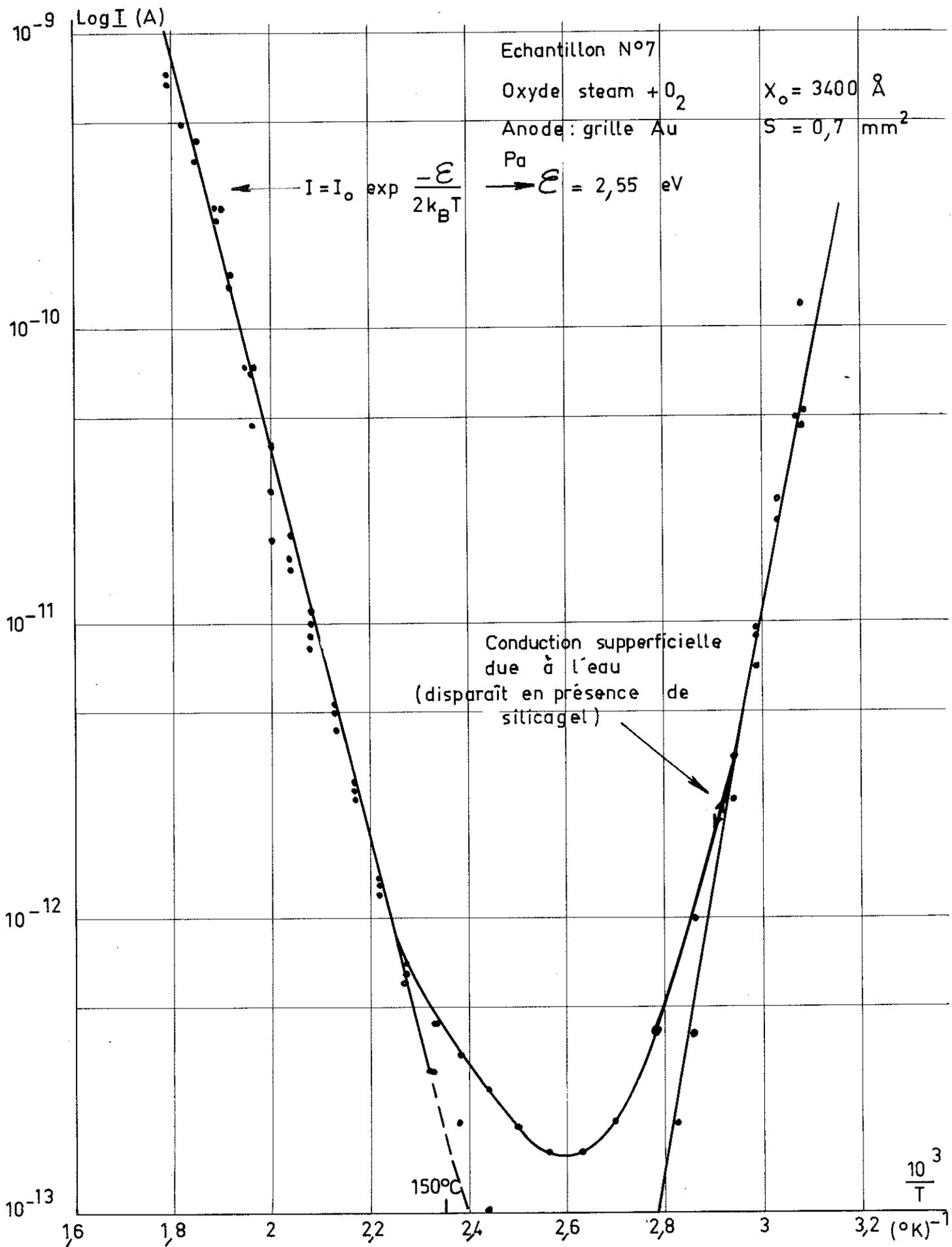


Fig: 7

VARIATION DU COURANT AVEC LA TEMPERATURE DANS L'ETAT INITIAL

pression réduite (10^{-2} torr) on n'observe pas non plus de conduction superficielle (fig. 8) : la solubilité de l'eau dans la silice est proportionnelle à la \sqrt{p} de la pression de vapeur d'eau à température donnée ⁽⁵¹⁾. L'eau diffuse ensuite vers l'intérieur, le coefficient de diffusion étant $3,7 \cdot 10^{-20}$ cm²/s à 25°C ⁽⁶⁾. Ainsi, au bout d'une heure, la concentration à 2,7 Å de profondeur n'est que 1/10 de celle de la surface.

La partie rectiligne de ces courbes vérifie une relation d'Arrhénius

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad \Omega \text{cm} \quad (4)$$

où ϕ est une énergie d'activation en électrons volts et ρ_0 une constante.

n° échantillon	atmosphère	ρ 27°C (Ωcm)	ρ 107°C (Ωcm)	ρ 167°C (Ωcm)	ϕ (ev)
7	humide	$3 \cdot 10_e^{11} *$	$1,25 \cdot 10_m^{16}$	$3,1 \cdot 10_m^{15}$	
7	sèche	$6 \cdot 10_e^{19}$	$6 \cdot 10_e^{17}$	$3,1 \cdot 10_m^{15}$	1,255
6	sèche	$2,5 \cdot 10_e^{18}$	$1,2 \cdot 10_m^{16}$	$2 \cdot 10_m^{14}$	1,250

* e : valeur extrapolée

m : valeur mesurée

Les valeurs élevées trouvées pour ϕ peuvent donner à penser que le courant de conduction est effectivement un courant ionique. Pliskin et al. ⁽⁸⁾ donnent comme énergie d'activation ϕ dans les verres des valeurs variant de 0,8 à 1,5 eV, et les associent à un courant ionique. Jonscher ⁽⁹⁾ considère qu'au-dessus de 0,7 eV environ, la conduction doit être attribuée à un transport ionique.

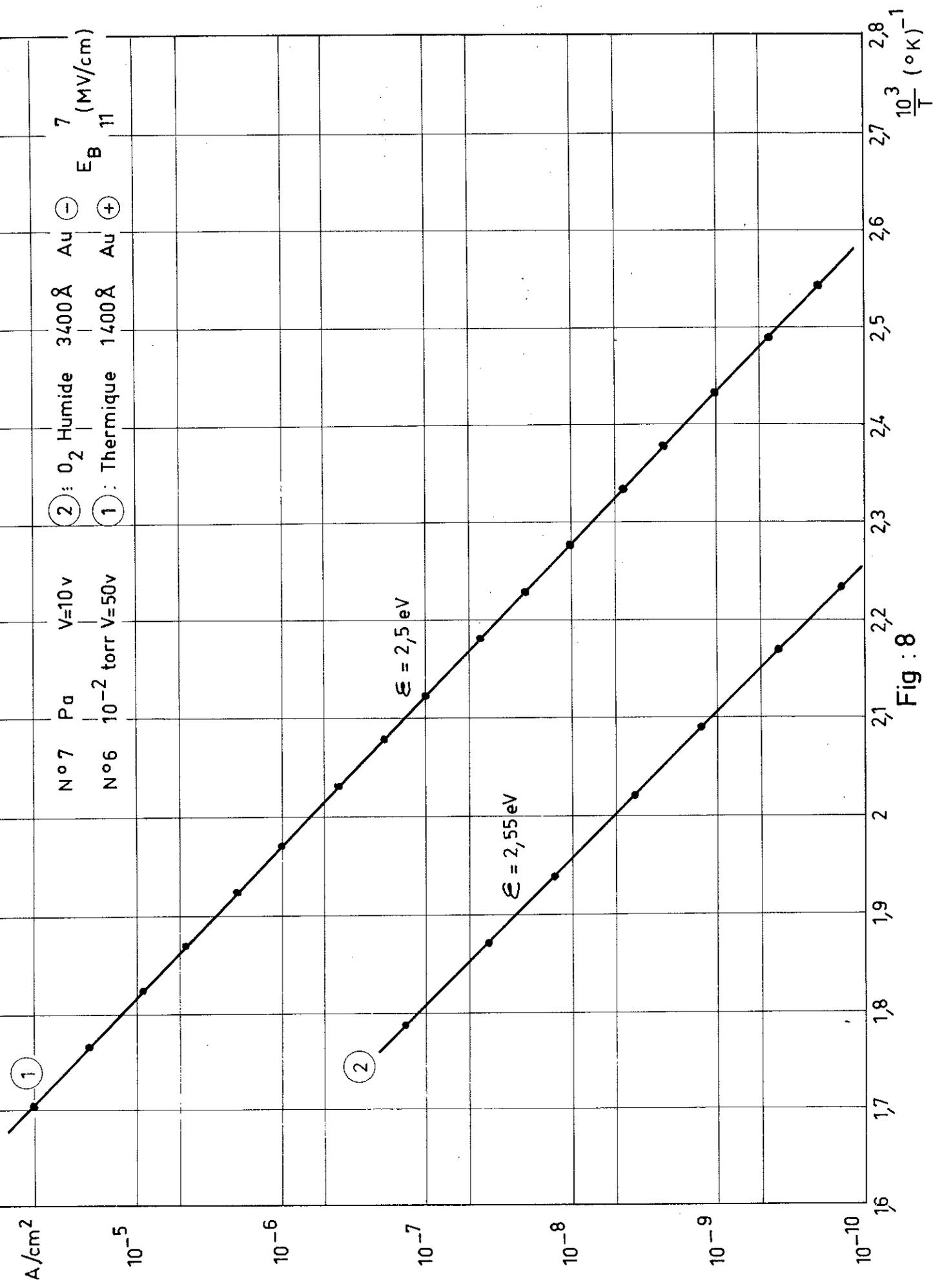


Fig : 8

VARIATION DU COURANT AVEC LA TEMPERATURE DANS L'ETAT INITIAL

Nous considérons pour notre part que cette conclusion est sujette à caution : une forte valeur de l'énergie d'activation n'est pas fortement incompatible avec une conduction électronique. En effet, des mesures de photoconductivité⁽⁴⁰⁾ ont montré qu'il existe dans la silice vitreuse une forte densité de pièges (supérieure à 10^{14} cm^{-3}) situés à une profondeur d'environ 2,5 eV en dessous de la bande de conduction et une autre "bande" de pièges, située au milieu de la bande interdite (à 4 eV). L'énergie d'activation que nous avons mesurée ($\epsilon = 2,5 \text{ eV}$ si on la définit pour des électrons) correspond donc exactement à une conduction à partir du premier niveau de pièges.

Un critère possible pour déterminer si le courant est ionique ou non est la présence (ou l'absence) de transport de matière d'une électrode à l'autre. Si l'électrode n'injecte pas des ions du type de ceux qui migrent (ce qui est sans doute le cas avec une grille d'or car les ions migrateurs sont probablement des alcalins), il en résulte une polarisation du matériau.

Celle-ci est détectable de plusieurs façons :

- le courant décroît au cours du temps (observé),
- l'échantillon présente une d.d.p. à ses bornes, lorsqu'on ouvre le circuit (un courant négatif s'écoule si on le court-circuite),
- il y a accumulation d'une zone de charge d'espace dans la silice à l'interface isolant - semi-conducteur. Celle-ci induit une charge dans le semi-conducteur et provoque un décalage de la courbe $C(V)$ (capacité en fonction de la tension) de la structure MOS. Ce décalage peut être modifié en déplaçant les ions sous l'action d'un recuit et d'une tension appliquée (fig. 9). Pour l'échantillon n° 2 par exemple, un recuit de 1 h à 135°C sous + 25 V (l'électrode positive est la grille métallique), a provoqué un déplacement de charge de $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ C/cm}^2$. Ces déplacements sont réversibles.

CPF

Echantillon N°2 d = 1200 Å

① Courbe théorique $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-1}$ ($7 \Omega \text{ cm}$)

② Courbe réelle, T_a

③ Courbe translatée par recuit 1h à 135°C sous +25V
(et refroidissement rapide sous cette tension)

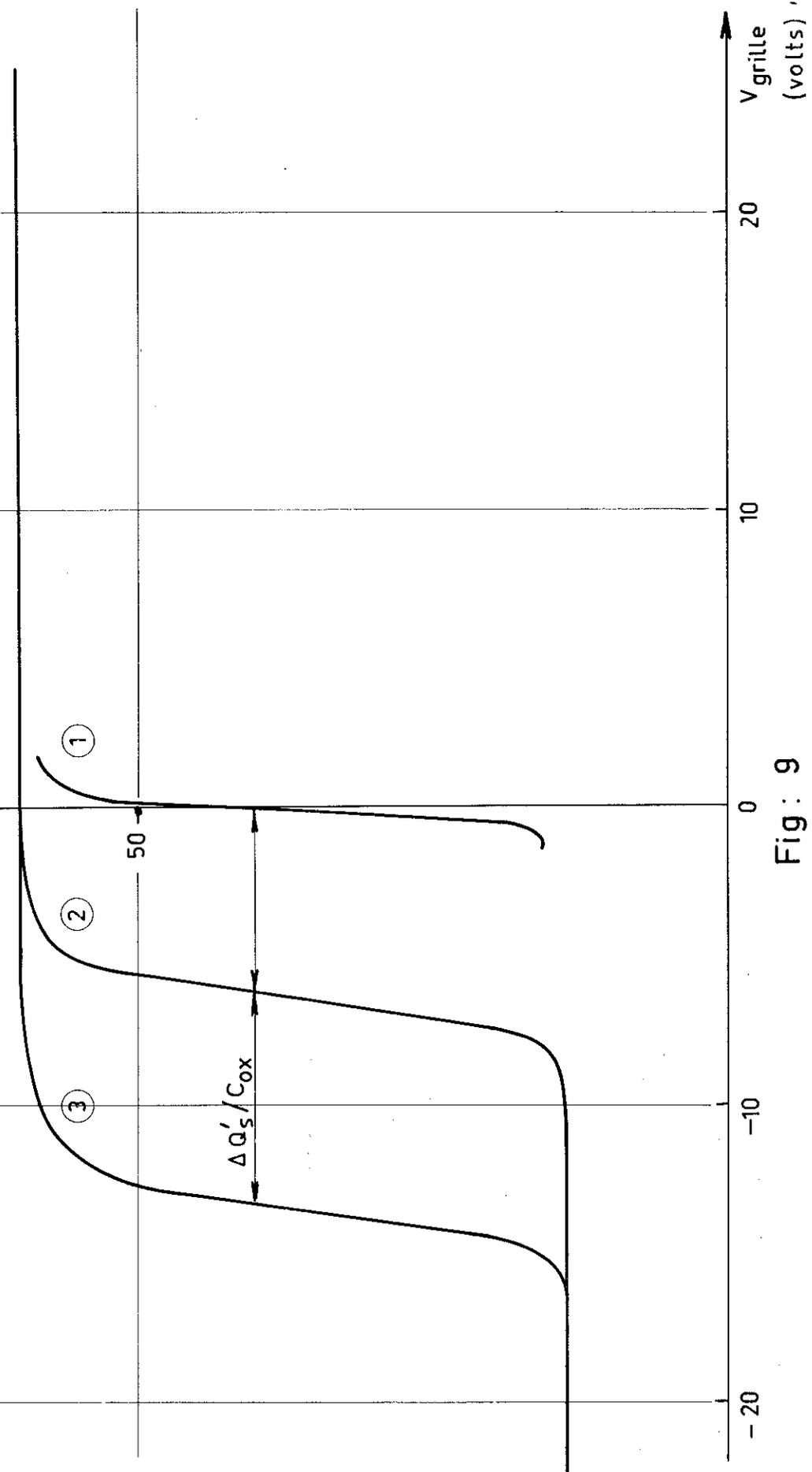


Fig: 9

TRANSLATION DE LA COURBE DE CAPACITE "MOS" DÙ AU DEPLACEMENT
DES CHARGES IONIQUES DANS L'OXYDE

De ces trois arguments, seul le dernier est convaincant et permet d'affirmer qu'une partie au moins du courant est ionique. Les deux premiers arguments ne permettent pas de conclure. Une polarisation du matériau peut en effet exister même avec un courant électronique. S'il existe des niveaux pièges profonds, et nous avons vu que c'est le cas, les électrons passent dans les états excités de ces pièges lorsqu'on applique E , et retombent dans les niveaux de base lorsqu'on supprime E . Le temps de relaxation correspondant peut être de plusieurs minutes ⁽⁹⁾.

Nous pensons donc qu'une partie appréciable du courant de conduction mesurable après disparition du courant de déplacement est d'origine ionique. Les ions migrateurs sont soit des protons H^+ , soit des alcalins ou alcalino terreux ⁽⁷⁾, car le coefficient de diffusion diminue rapidement quand le rayon ionique augmente. Nous n'excluons pas cependant la possibilité d'une contribution électronique, par exemple par hopping. C'est d'ailleurs le seul moyen d'expliquer la modification des caractéristiques $I(V)$ selon que le contact est évaporé ou pris par pression.

IV.2 - RIGIDITE DIELECTRIQUE

Nous venons de mettre en évidence dans nos échantillons une forte conductivité ionique. On pourrait donc envisager que le claquage électrique soit dû à une avalanche d'ions. Il paraît cependant plus probable que le courant électronique devient prépondérant avant le claquage et qu'il est responsable de l'avalanche.

Les figures 10, 11 et 12 présentent nos résultats expérimentaux, comparés à ceux de Van Hippel et Maurer ⁽¹⁴⁾ et de Klein et Gfani ⁽¹⁵⁾. La variation du champ de claquage E_c en fonction de l'épaisseur de la couche de diélectrique montre deux régions différentes :

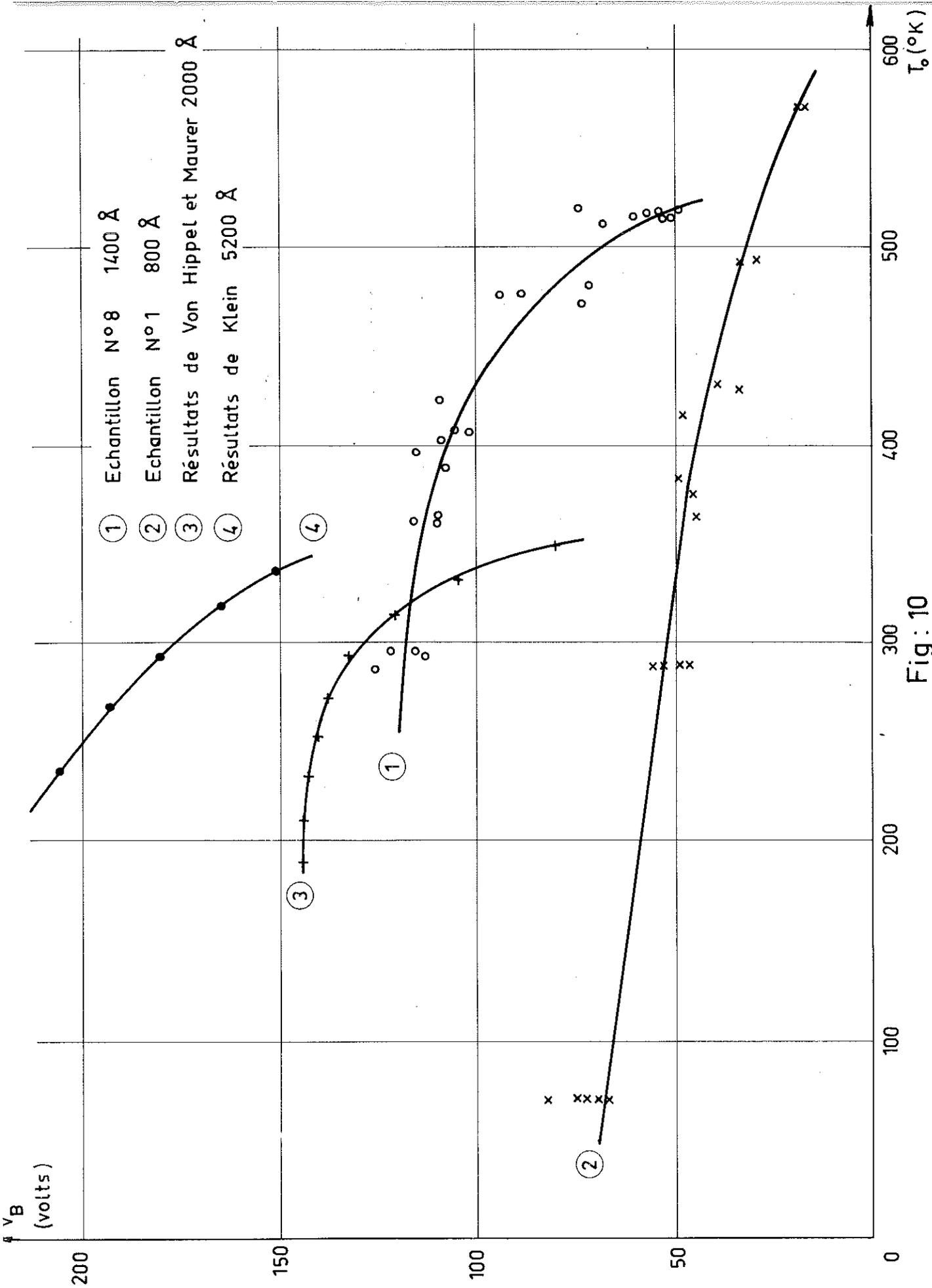


Fig: 10

VARIATION DE LA TENSION DE CLAQUAGE AVEC LA TEMPERATURE

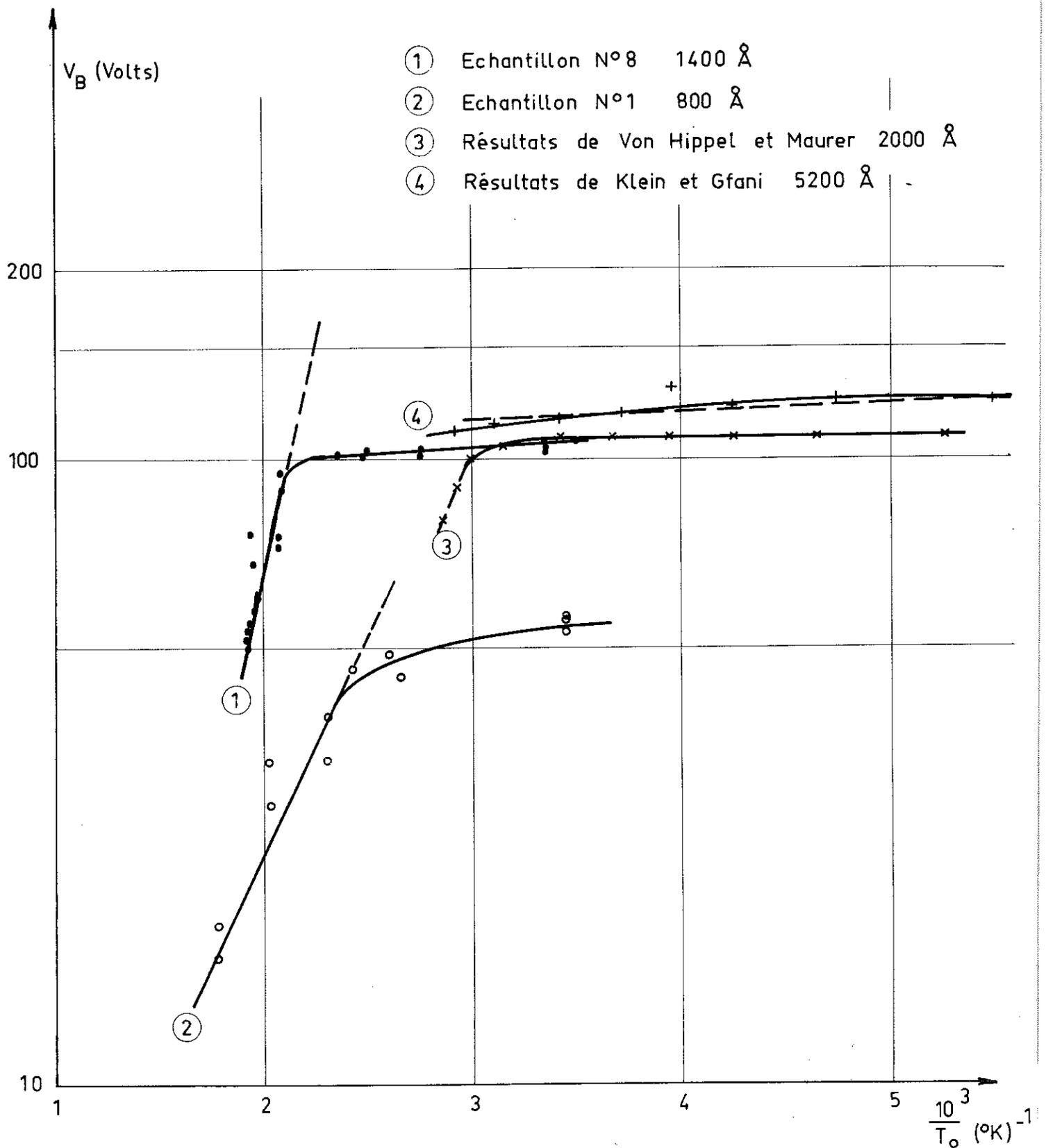


Fig: 11

VARIATION DE LA TENSION DE CLAQUAGE AVEC LA TEMPERATURE
 COMPARAISON AVEC LA THEORIE DE FRÖLICH

$$\text{pour } d > 2500 \text{ \AA}, \quad E_c = E_0 = \text{cte}$$

$$\text{pour } d < 2500 \text{ \AA}, \quad E_c = f(d),$$

où $f(d)$ est une fonction monotone décroissante de d .

La courbe $\text{Log}_{10} E_c$ en fonction de $\frac{1}{T}$ présente une région linéaire et une région de saturation apparente vers les basses températures, pour tous les échantillons considérés.

Essayons d'expliquer ces résultats.

Joffé et al. ⁽¹²⁾ ont proposé une avalanche ionique pour expliquer le claquage des couches minces de verre. Ils trouvent effectivement une dépendance de E_B par rapport à la température en $\exp(+\frac{1}{T})$ et deux zones distinctes, comme ci-dessus, dans la courbe de variation de E_c avec d . Cependant leur théorie fait intervenir une distance minimum λ_0 que l'on doit parcourir pour atteindre l'énergie d'ionisation eP , qui est de l'ordre de 100 à 1000 Å. Etant donné la viscosité considérable de la silice et la taille des ions migrants, un tel libre parcours moyen n'est pas concevable. Nous retiendrons donc plutôt une théorie électronique du claquage.

Dans la théorie de Fröhlich ⁽¹⁶⁾ les électrons sont accélérés par le champ électrique appliqué, mais ils ne se déplacent pas toujours suivant sa direction, à cause de la diffraction. Ces électrons sont émis dans la bande de conduction de l'isolant depuis des états localisés peu profonds (1 à 2 eV sous la bande de conduction). C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à la théorie de Fröhlich, la largeur du gap de la silice (8 eV) interdisant d'envisager des transitions interbandes du type Zener. Si les électrons dans la bande de conduction et dans les niveaux d'impureté échangent de l'énergie

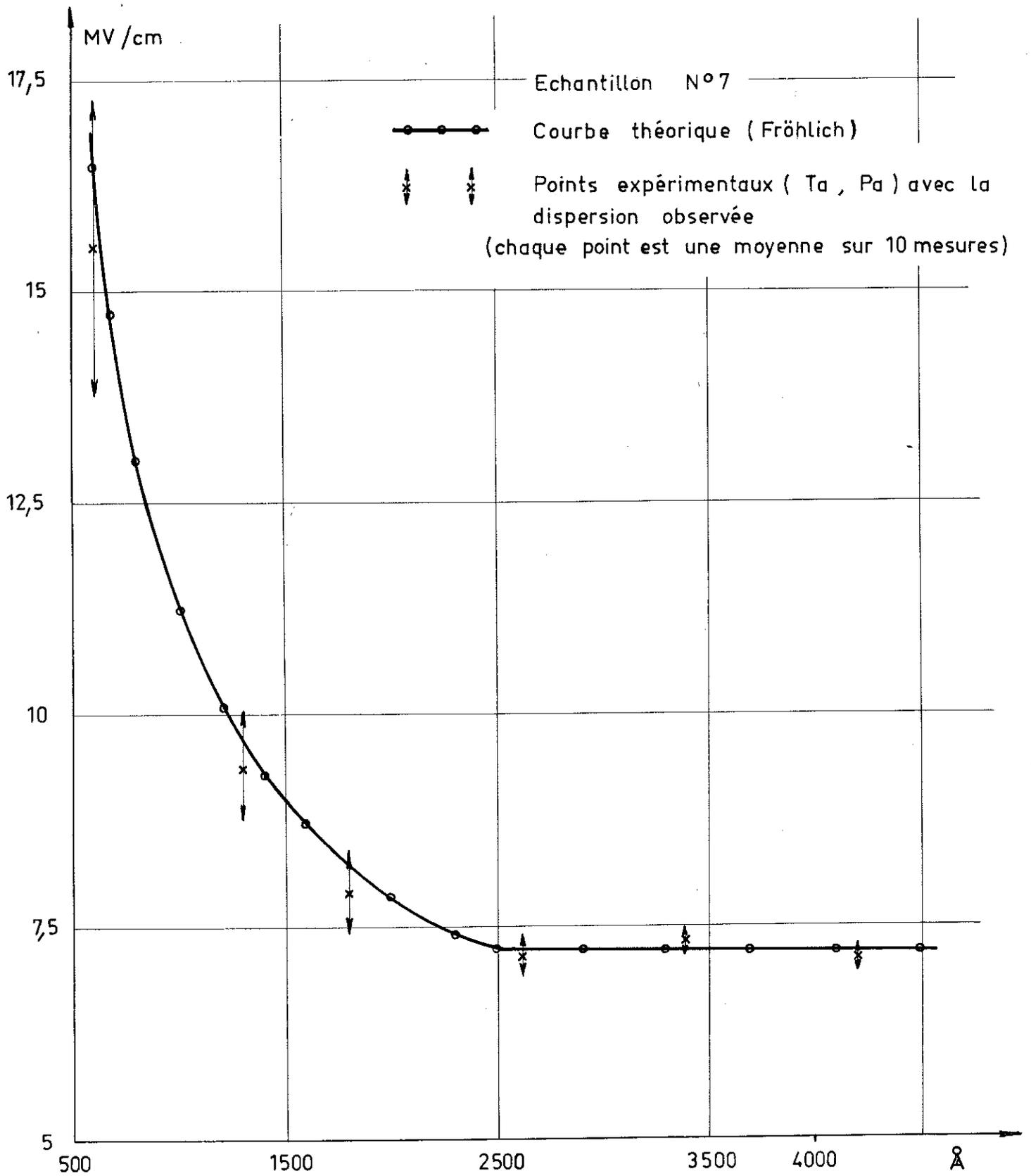


Fig: 12

VARIATION DU CHAMP DE CLAQUAGE AVEC
L'ÉPAISSEUR DE L'ÉCHANTILLON

entre eux plus rapidement qu'avec le réseau, ils acquièrent une température $T > T_0$, température du matériau. En effet, les électrons libres accélérés par le champ cèdent une partie de leur énergie aux électrons liés. Il y a équilibre si les deux types d'électrons restituent cette énergie au réseau. Ce deuxième transfert ne peut s'effectuer que si $T > T_0$. Les électrons piégés sont excités vers des états où ils sont plus faiblement piégés. Fröhlich considère ainsi un niveau de base des centres d'impuretés situé à une distance $2V \sim$ quelques eV en dessous de la bande de conduction, et des niveaux "excités", répartis dans un intervalle énergétique $2\Delta V$ adjacent à la bande de conduction. Soient N_1 , le nombre d'électrons dans la bande de conduction, N_2 dans les niveaux d'imperfection. A température ordinaire, $N_2 \gg N_1$. Au zéro absolu, il n'y a plus d'électrons libres, et on suppose que tous les niveaux d'impuretés sont remplis, avec N électrons. A température T , il y a N_1 électrons libres et N_1 pièges vides.

$$N_1 = C_1 e^{-\frac{V}{k_B T}}$$

où C_1, C_2 dépendent peu de la température.

$$N_2 = C_2 e^{-\left(\frac{V - \Delta V}{k_B T}\right)}$$

Donc
$$N_1/N_2 = C_1/C_2 e^{-\frac{\Delta V}{k_B T}}$$

$\frac{C_1}{C_2}$ est le rapport du nombre n_1 de niveaux dans un intervalle de largeur $k_B T$ dans la bande de conduction au nombre n_2 de niveaux d'imperfection dans le même intervalle.

$$n_1 = \frac{4\pi}{3} (2 m k_B T/h^2)^{3/2} \sim 10^{19}$$

en prenant pour m la masse de l'électron libre. Si l'on utilise au lieu de cela une masse effective plus petite, le nombre n_1

est réduit et $\frac{C_1}{C_2}$ est encore plus petit.

Considérons qu'il y a $\frac{kT}{\Delta V}$ états d'impuretés pour 1000 molécules. Alors si l'on a 10^{22} molécules par unité de volume

$$n_2 = 10^{19} \cdot \frac{k_B T}{\Delta V}$$

$$\rightarrow \frac{N_1}{N_2} \approx \frac{\Delta V}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta V}{k_B T}\right)$$

Comme ΔV est grand devant $k_B T$, ce nombre est petit. Les électrons piégés sont donc beaucoup plus nombreux, et ce sont eux principalement qui cèdent de l'énergie au réseau.

Soit A le taux de gain d'énergie par les N_1 électrons de conduction.

$$A = N_1 \tau_1 \frac{e^2}{m} E^2$$

où e , m sont respectivement la charge et la masse électronique et E , le champ électrique

τ_1 est le temps de relaxation des électrons de conduction.

$$A = \left(\frac{e^2}{m} \tau_1 C_1 E^2\right) \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) \quad (5)$$

L'énergie cédée au réseau par les électrons piégés est B . Elle est cédée dans les collisions : électron - phonon (un électron qui passe près d'un ion lui cède une part de son énergie en provoquant des oscillations de Debye) Goodman, Lawson et Schiff (17) ont montré que ces collisions impliquaient un seul quantum $h\nu$ d'une fréquence naturelle. Le nombre de transitions par seconde d'un électron d'une énergie E vers un état d'énergie $E + h\nu$ est

$$P(E) \cdot \frac{1}{\left(e^{\frac{h\nu}{k_B T_0}} - 1 \right)} \cdot f(E)$$

$P(E)$ est la probabilité de transition
 $\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T_0}} - 1}$ est la fonction de Planck, qui donne le nombre moyen de quanta à la température T_0
 $f(E)$ est la fonction de Fermi

L'énergie cédée au réseau par ce mécanisme est

$$B = h\nu \sum_E P(E) \left\{ \left(1 - e^{\frac{h\nu}{k_B T_0}} \right)^{-1} f(E + h\nu) - \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T_0}} - 1 \right) f(E) \right\}$$

(on a retranché les transitions s'effectuant en sens inverse.)

Si l'on suppose un équilibre statistique entre les niveaux localisés,

$$\frac{f(E + h\nu)}{f(E)} \approx e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$$

$$\rightarrow B = h\nu \sum f(E) P(E) \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T_0}} - 1 \right)^{-1} \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T_0}} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)$$

La valeur moyenne de $P(E)$ est $\frac{1}{\tau_2}$ où τ_2 est le temps de relaxation moyen des électrons piégés.

De plus

$$\sum_E f(E) = N_2 = C_2 e^{-\left(\frac{V - \Delta V}{k_B T} \right)}$$

Donc,

$$B = \frac{h\nu}{\tau_2} c_2 \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T_0}} - 1 \right)^{-1} e^{-\frac{V-\Delta V}{k_B T}} \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T_0}} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right) \quad (6)$$

L'équilibre est atteint pour $A = B$

$$\text{soit : } e^2 \tau_1 c_1 \frac{E^2}{m} \exp\left(-\frac{\Delta V}{k_B T}\right) = \frac{h\nu}{\tau_2} \left(\exp \frac{h\nu}{k_B T_0} - 1 \right)^{-1} c_2 \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - 1 \right)$$

Comme C_1, C_2, τ_1, τ_2 , varient peu avec T , lorsque T augmente le membre de gauche croît de plus en plus vite, alors que celui de droite croît de moins en moins vite, conformément à la fig. 13. Il existe un champ critique E_c et une température T_c au-delà desquels l'équilibre n'est plus possible.

On obtient E_c et T_c en égalant les dérivées par rapport à la température T des deux membres de l'équation.

En développant au 1^o ordre en $\frac{h\nu}{k_B T}$ (petit), on a, après substitution :

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_c} = \frac{k_B}{\Delta V}$$

Ainsi, au moment du breakdown, la température électronique ne dépend que de T_0 (température du réseau) et de la répartition d'états d'impuretés.

On a de même :

$$E_c = \left[\frac{m h\nu}{e^2 \tau_1 \tau_2} \cdot \frac{c_2}{c_1} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T_0}\right) - 1} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\exp\left(\frac{h\nu}{\Delta V}\right) - 1}{e} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \frac{\Delta V}{2k_B T_0}$$

Energie (gain et pertes)

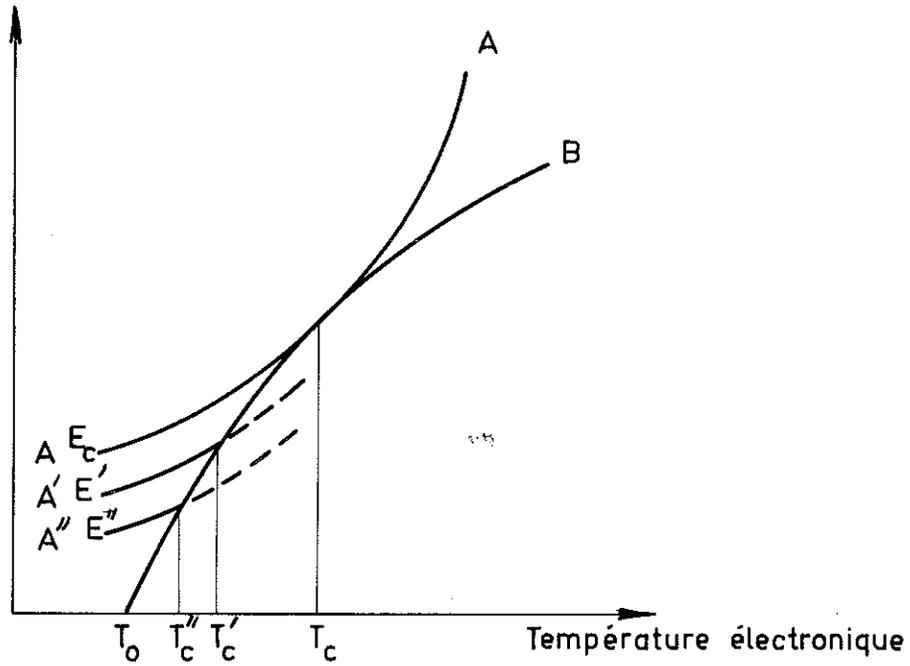


Fig: 13
EQUILIBRE THERMIQUE DES ELECTRONS,
DANS LA THEORIE DE FRÖLICH

I mA

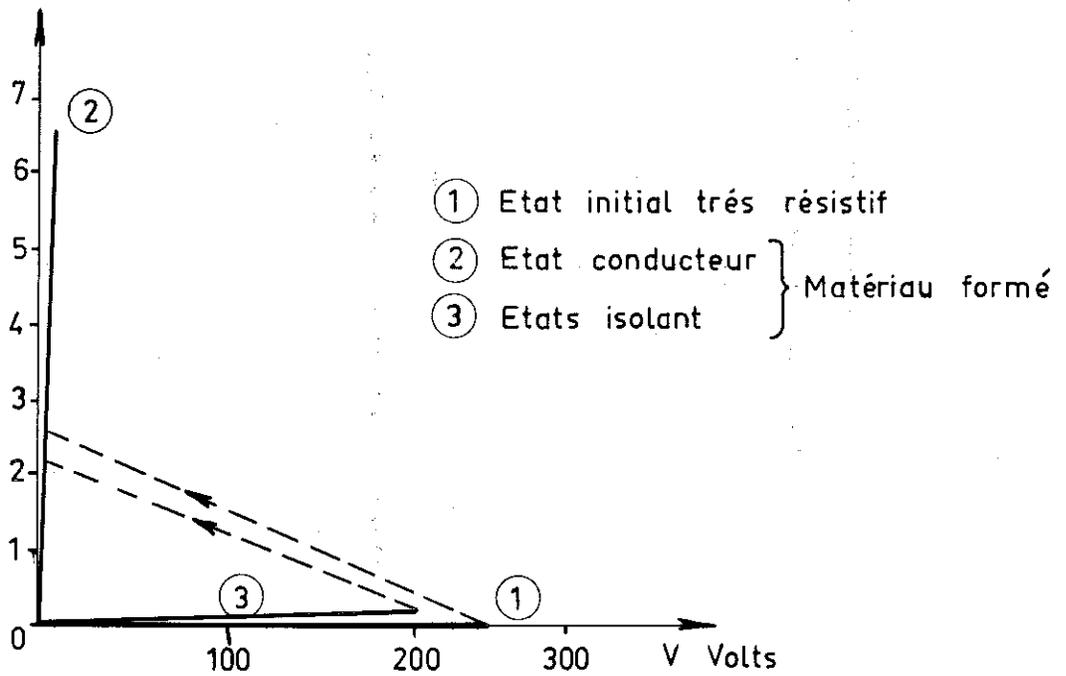


Fig: 14
REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'EVOLUTION
DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE

Soit approximativement :

$$\boxed{\text{Log}_e E_c = \text{cte} + \frac{\Delta V}{2 k_B T_o}} \quad (7)$$

La fig. 11 permet d'en déduire ΔV , puis T_c pour diverses températures de réseau. On remarque immédiatement que la théorie de Fröhlich ne semble s'appliquer qu'à haute température. Pour l'échantillon (8), il semble qu'on puisse définir ΔV_1 à haute température et ΔV_2 aux températures intermédiaires. Pour l'échantillon (1), le nombre de points expérimentaux ne permet pas de conclure.

échantillon	ΔV_1 (eV)	ΔV_2 (eV)	T_o (°K)	T_{c1} (°K)	T_{c2} (°K)
(1)	0,27		300	332	
(8)	0,66	0,08	300	313	443
Van Hippel	0,32		300	327	
Klein		0,08	300		443

Calculons T_c pour diverses températures de réseau pour l'échantillon (1) :

T_o (°K)	300	350	400	450	500	550
T_c (°K)	332	393	460	530	595	670

Influence de l'épaisseur d

Si la couche de silice est assez épaisse pour que la grande majorité des électrons libres accélérés la traversent en un temps plus long que le temps nécessaire à l'acquisition de l'énergie correspondant au potentiel d'ionisation J , alors la valeur de E_c ne dépend pas de d . Si au contraire elle est plus

mince, il faut accroître le champ E pour que l'électron soit accéléré plus vite. Alors E_c dépend de d .

On suppose que la vitesse moyenne des électrons est petite devant $\sqrt{\frac{2J}{m}}$, vitesse nécessaire à l'ionisation. On distingue ensuite les électrons qui subissent des collisions et dont la vitesse reste faible et ceux qui n'en subissent pas et s'accélèrent rapidement. Le temps moyen nécessaire à la production d'électrons rapides ne dépasse pas

$$t_1 = \frac{mv}{eEW} = \frac{mv}{eE} \exp\left(\frac{mv}{eE\tau}\right)$$

où $W = \exp\left(-\frac{mv}{eE\tau}\right)$ est la probabilité pour qu'un électron ne subisse pas de collision et τ le temps de relaxation des électrons libres ($\tau = \tau_1$).

Soit t_2 le temps mis par l'électron pour traverser la couche diélectrique :

$$t_2 = \frac{d}{v_D} = \frac{d}{\mu E} = \frac{dm}{eE\tau}$$

où v_D est la vitesse Drift et μ la mobilité de l'électron. Fröhlich et Mott ont montré que les électrons lents et rapides avaient des temps de relaxation voisins. Donc $\tau \approx \tau'$.

La formule ci-dessus n'est valable que si d est très supérieur au libre parcours moyen (sinon, ce n'est plus v_D qui intervient).

$$t_1 = t_2 \Rightarrow d = v\tau \exp\left(\frac{mv}{eE\tau}\right)$$

On a alors

$$\boxed{\frac{E}{E_0} = \frac{mv}{eE_0} \frac{1}{\log_e\left(\frac{d}{v\tau}\right)}}$$

avec

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\pi}{8 \times 2^{5/6}} \frac{e^4 h}{m^{1/2} M a^5 v J^{3/2}} \left(1 + \frac{2}{\frac{h\nu}{e K_B T} - 1} \right) \quad (18)$$

- a est la constante du réseau,
- M la masse ionique réduite,
- v une fréquence infrarouge,
- J le potentiel d'ionisation

Il n'est pas possible de calculer τ numériquement car J est le potentiel d'ionisation d'impuretés dont nous ne connaissons pas la nature.

$2 \cdot 10^{-6}$ cm est une valeur plausible pour le produit $v\tau$.
L'ajustement de ce paramètre donne :

$$\frac{E}{E_0} = \frac{2,5}{\log_e \left(\frac{d}{2 \cdot 10^{-6}} \right)} \quad (8)$$

formule qui décrit très bien nos résultats expérimentaux (fig. 12).

Nous soulignerons pour terminer que les claquages observés dans les films d'oxyde sont des phénomènes aléatoires, à la fois spatialement et dans le temps. Il est vraisemblable que de petites avalanches se produisent continuellement dans le diélectrique sous l'action du champ ; l'avalanche qui atteint une taille critique provoque le claquage.

IV.3 - COMMUTATIONS DANS LE MATERIAU "FORME"

Comme nous allons le montrer au chapitre suivant, les expériences réalisées ont montré l'existence de commutations réversibles entre un état basse impédance et un état haute impédance, ces commutations présentant suivant les circonstances l'aspect d'un switch de seuil ou d'un switch de mémoire.

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons vu que pour le matériau initial, la conductivité était en général ohmique, avec une résistivité considérable pouvant aller jusqu'à 10^{18} Ωcm et une énergie d'activation élevée : $\phi = 1,25$ à $1,255$ eV si on la calcule d'après la formule d'Arrhénius

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad \Omega\text{cm}$$

où k_B est la constante de Boltzmann : $8,615 \cdot 10^{-5}$ eV/°K

La suite de notre étude a permis de mettre en évidence des transitions réversibles entre deux états d'impédance très différents. Nous nous sommes intéressés à ce phénomène à la suite de la publication par Mrs. Kuwano, Ariyoshi et Niimi de caractéristiques à résistance négative observées pour la structure sandwich Si - SiO₂ - métal (19, 20). Ils précisaient que ce type de caractéristique n'apparaît qu'après un "forming" électrique du matériau initial. En fait, nous l'avons observé après claquage électrique de l'échantillon, ou bien après diffusion dans la silice d'une partie du métal de l'électrode supérieure, par recuit à haute température (800°C). Dans les deux cas, on aboutit à un dopage de la couche de silice. L'échantillon est alors dans un état conducteur ohmique, de résistance $10^3 \Omega$ environ. Ceci correspond à une résistivité de $2 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$ si la géométrie de la structure est supposée non modifiée, mais nous verrons que souvent tel n'est pas le cas.

V.I - SWITCH DE MEMOIRE

Si l'on fait passer dans l'échantillon ainsi dopé un courant suffisamment fort, ou bien des impulsions de courant très brèves (10 à 100 n sec.)

correspondant à une énergie de 0,1 à 1 μ joule, il repasse dans un état beaucoup plus résistif : R est de l'ordre de 10^7 à $10^8 \Omega$ ce qui correspond à une résistivité de $2 \cdot 10^9$ à $2 \cdot 10^{10} \Omega \text{cm}$, avec les mêmes réserves que ci-dessus. Nous appellerons cet état : état isolant, ou "off". L'état isolant initial beaucoup plus résistif, n'est pas régénéré et nous n'en parlerons plus dans la suite de cet exposé.

Le système étant maintenant dans ce nouvel état isolant, augmentons la tension de polarisation appliquée aux électrodes : pour une tension critique V_a , il bascule dans l'état conducteur. Ce cycle peut être répété un grand nombre de fois. On est en présence d'un "switch" de mémoire. C'est sur ce phénomène qu'a porté l'essentiel de notre étude. Il est schématisé sur la figure 14.

V.2 - SWITCH DE SEUIL

Un deuxième type de caractéristique est parfois observé, après un certain nombre de ces cycles. Dans ce cas, lorsqu'on augmente la polarisation, le système étant dans l'état isolant, celui-ci ne bascule pas vers l'état conducteur mais vers un état caractérisé par une résistance négative (fig. 15 a). Cet état est métastable et ne peut être observé que pour une valeur convenable de la résistance série. Après un temps variant de quelques minutes à quelques heures, le système tend à présenter à nouveau un switch de mémoire.

Pour les deux types de phénomène cités, les caractéristiques courant - tension sont symétriques par rapport au zéro de polarisation.

V.3 - ETUDE DE L'ETAT ISOLANT

L'allure générale des caractéristiques I (V) est représentée sur la figure 16. Aux champs faibles, la conductivité

Echantillon N° 9

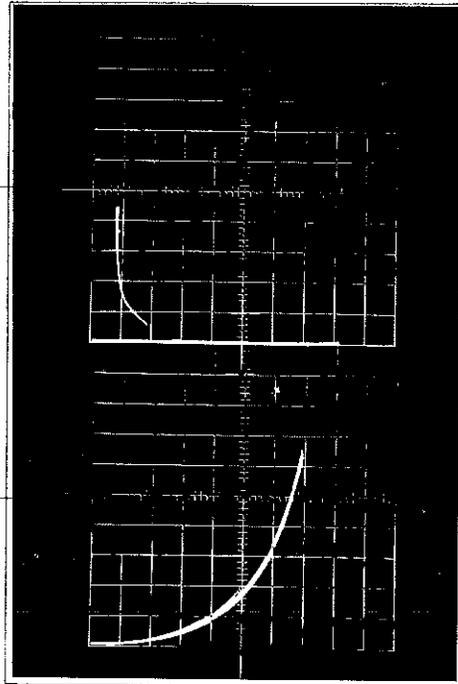
Ta, Pa

Pointe en platine sur grille Al

(a)

X = 10 V/div Y = 20 mA/div

Caractéristique complète



(b)

X = 10 V/div Y = 200 μ A/div

Courant dans l'état résistif

Fig: 15 a, b

SWITCH DE SEUIL DANS SiO₂

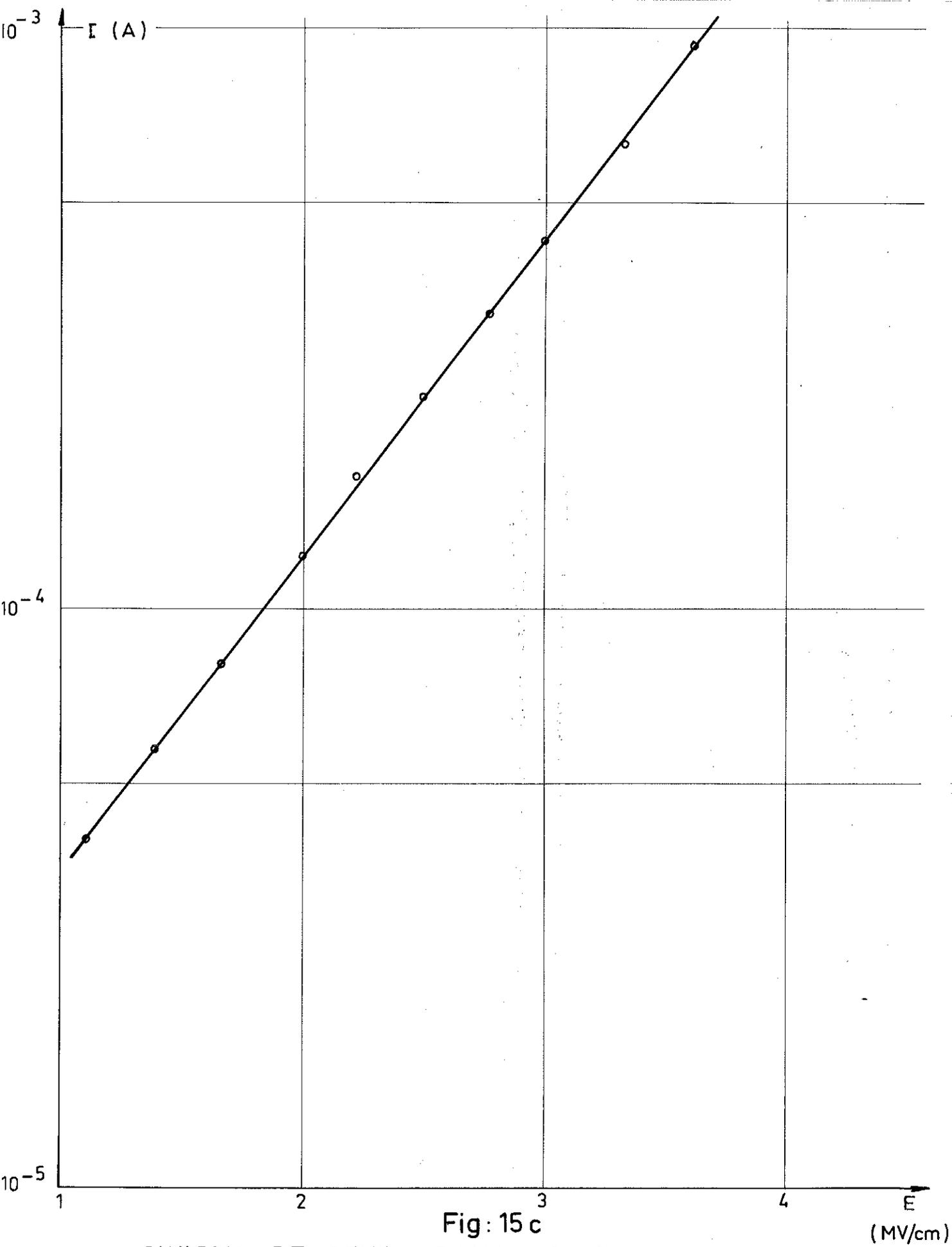


Fig: 15 c

SWITCH DE SEUIL DANS SiO_2
Courant dans l'état résistif . en coord. semi-log

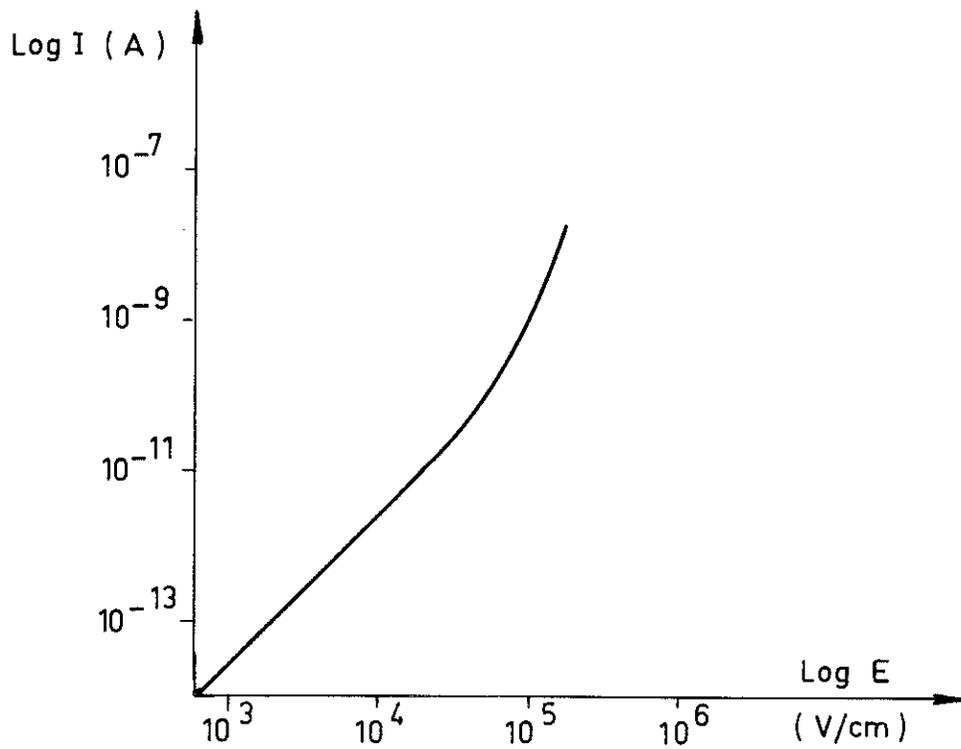


Fig : 16

CARACTERISTIQUE I (V) DANS L'ETAT RESISTIF
(SWITCH DE MEMOIRE)

est ohmique. Puis le courant croît approximativement comme $\exp (E)^{1/2}$. On peut écrire dans cette deuxième zone :

$$I = af (E) f (T) \exp \left(\frac{b \cdot E^{1/2} - c}{k_B T} \right) \quad (9)$$

où a, b et c sont des constantes indépendantes de E (champ électrique) et T (température absolue).

a, b, c, varient d'un échantillon à un autre et parfois pour un même échantillon d'un état isolant au nouvel état obtenu après un cycle.

Ce type de conductivité est très généralement observé dans les diélectriques en couche mince (21, 24). Le tableau ci-dessous présente quelques-uns de nos résultats expérimentaux.

n° fig.	n° échantillon	n° état isolant	f (E)	f (T)	mécanisme possible *
24a) et 25a)	1	1	$E^{1/2}$	T	P.F.
24 a)	1	3	$E^{1/2}$	T	P.F.
24 c)	2		cte ou $E^{1/2}$	cte ou T	S ou P.F.
24 b)	3		cte	cte	S
24d) et 25 b)	4		E	cte	P.F.

* S : effet Schottky

P.F. : effet Poole Frenkel

V.4 - ETUDE DE L'ETAT CONDUCTEUR

Dans l'état conducteur, les caractéristiques courant - tension obtenues sont ohmiques. Comme pour l'état isolant, elles varient d'un état "on" au suivant (après commutations on → off → on) de façon aléatoire. L'impédance de la structure dans cet état varie de 10^2 à $10^4 \Omega$. Elle ne dépend ni de la surface des

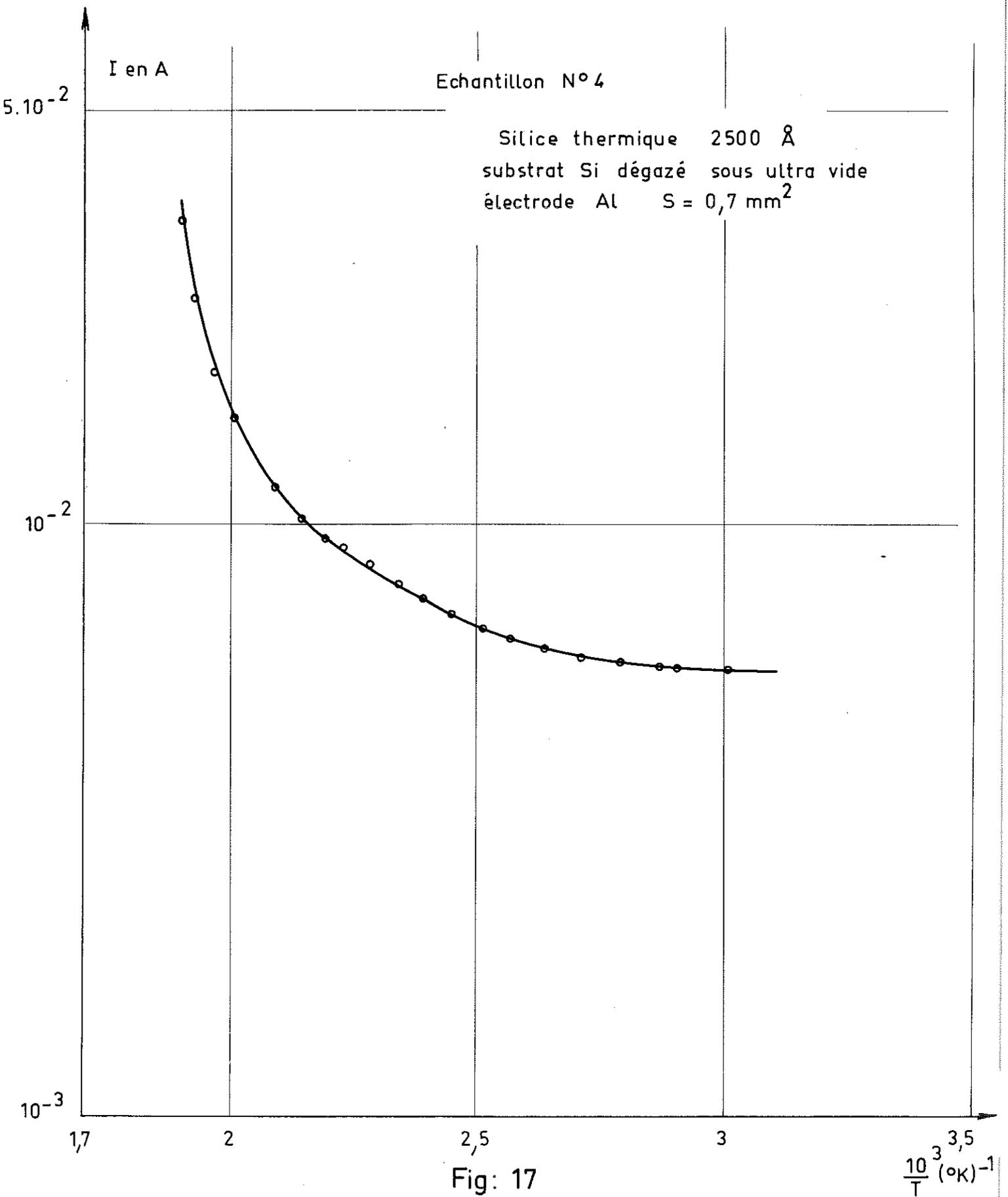
électrodes, ni de l'épaisseur du diélectrique, ni de la fréquence de la tension de polarisation, dans toute la gamme étudiée (0 à 10^4 Hz). La caractéristique est toujours symétrique par rapport à la polarité. Exceptionnellement, on a observé un courant proportionnel à $\exp(\sqrt{V})$, ayant les mêmes caractéristiques.

L'étude de la variation du courant avec la température ne permet pas de définir une énergie d'activation pour la conduction. Parfois, en effet, la pente de la courbe $I f\left(\frac{1}{T}\right)$ croît continuellement quand T augmente. Vers la température ambiante, l'énergie d'activation devient extrêmement faible (de l'ordre du $\frac{1}{100}$ d'électron volt) fig. 17. Le plus souvent, la conductivité est constante ou décroît même légèrement lorsque la température croît (fig. 19 b).

V.5 - ETUDE DE LA TRANSITION

Comme nous l'avons vu, on passe de l'état résistif à l'état conducteur en augmentant la tension de polarisation. La tension de passage varie avec le nombre de commutations effectuées. Sa valeur initiale est par définition la tension de breakdown. Elle décroît ensuite et se stabilise au bout de 10 ou 20 cycles. L'expérience doit parfois être arrêtée plus tôt, car il n'est plus possible de repasser dans un état isolant. Cette tension de commutation tend aussi à être d'autant plus faible que l'énergie thermique fournie précédemment au système sous forme électrique (ex: impulsions de courant de $0,16 \mu\text{Joule}$) était plus faible ; elle diminue aussi si l'on monte la polarisation immédiatement après être repassé dans l'état isolant.

La figure 18 donne la variation de la tension de transition isolant - conducteur avec la température. Dans la gamme observée (25 à 350°C) cette variation semble linéaire. Si la même loi est observée aux plus hautes températures, l'extrapolation définit une température de transition de l'ordre de 640°C , pour laquelle le passage à l'état conducteur s'effectue à champ nul.



CARACTERISTIQUE $I(T)$ DANS L'ETAT CONDUCTEUR
 (SWITCH DE MEMOIRE)

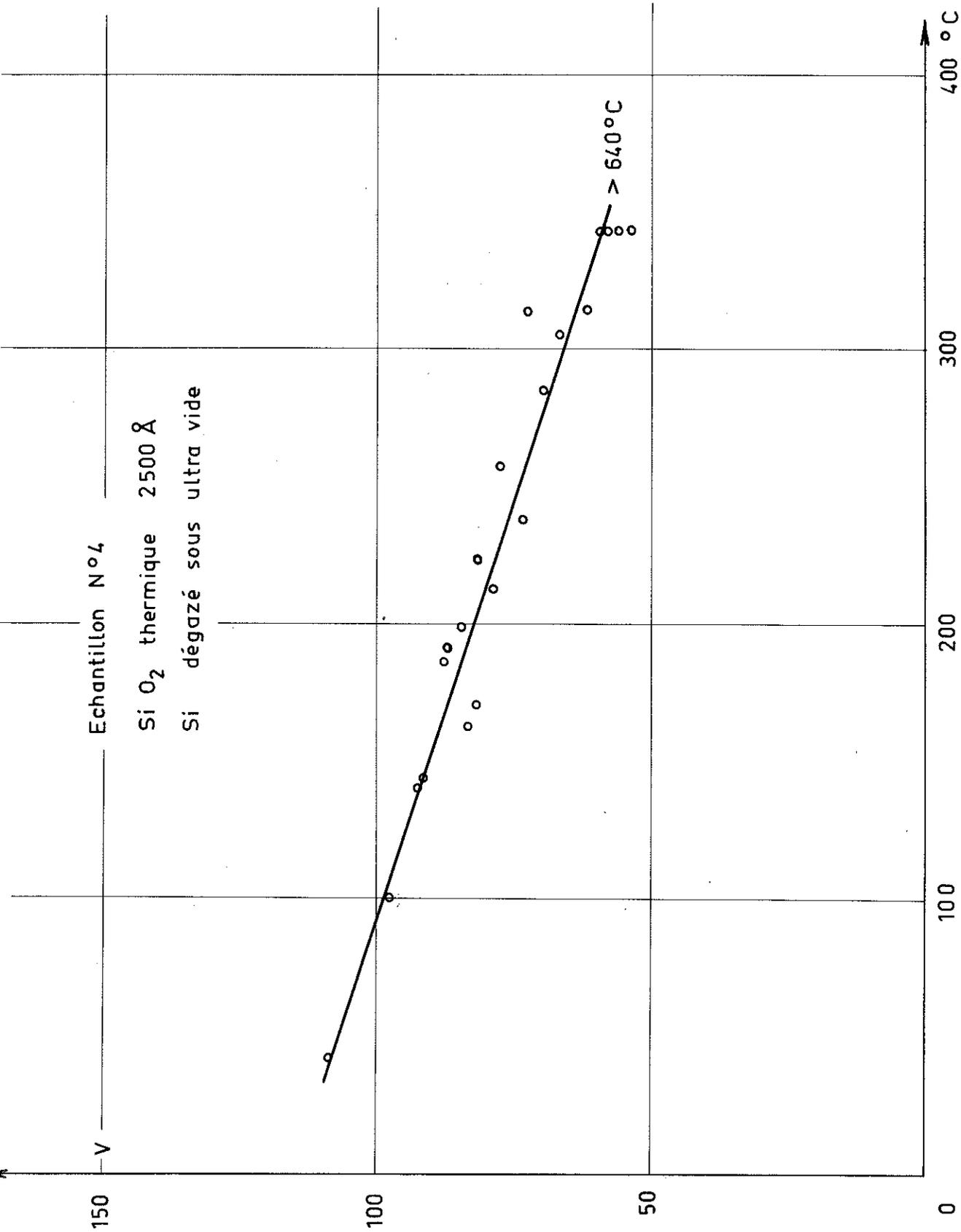


Fig : 18

VARIATION DE LA TENSION D'AMORÇAGE AVEC LA TEMPERATURE

Le même échantillon (4), mais sur un point différent, a permis d'observer des transitions sous l'action de la température s'effectuant de la façon suivante : le système se trouvant dans l'état conducteur, et polarisé, on élève la température : la conductivité diminue légèrement, ou reste constante, ou croît légèrement, et pour une température T_1 s'annule brusquement. Si l'on continue à chauffer, le système reste isolant malgré une période initiale d'instabilité. Même chose si l'on refroidit. Cependant, il peut alors exister une température $T_2 < T_1$ pour laquelle le système redevient conducteur, avec une impédance égale ou voisine de celle de l'état "on" initial, fig. 19 a. C'est le cas par exemple de l'échantillon (4), pour lequel le cycle a pu être répété une dizaine de fois, avec $T_1 \sim 260^\circ\text{C}$ et $T_2 \sim 90^\circ\text{C}$ (avec des variations de 10 % au maximum). L'échantillon (5) présente un cycle analogue, avec $T_1 = 265^\circ\text{C}$ et $T_2 = 50^\circ\text{C}$ et une conductivité absolument indépendante de la température. Les états "on" initial et final ont des impédances très voisines : 1075 et 1125 Ω (fig. 19 b).

Si on chauffe le système alors qu'il est dans l'état isolant, et polarisé électriquement, il n'est pas possible de provoquer une transition vers un état conducteur. Du moins, nous n'en avons pas observé jusqu'à 625°K , limite de la mesure.

L'examen microscopique de l'électrode d'un échantillon ayant subi des commutations révèle l'existence de figures circulaires, de 10 à 20 μ de diamètre (fig. 20 a et 20 b) appelés par Klein ⁽¹⁵⁾ et ses collaborateurs claquages auto-guérés. Le fond clair des photos représente l'or de l'électrode. La couronne extérieure est aussi de l'or, mais remis en boules. La couronne sombre intérieure représente la silice dénudée, d'où l'or s'est évaporé, lors du claquage. La tache claire centrale représente une impureté métallique ayant diffusé dans la silice. Ce type de claquages auto-guérés n'est observable que si l'électrode métallique est suffisamment mince ($< 1 \mu$). Sinon la figure de claquage se

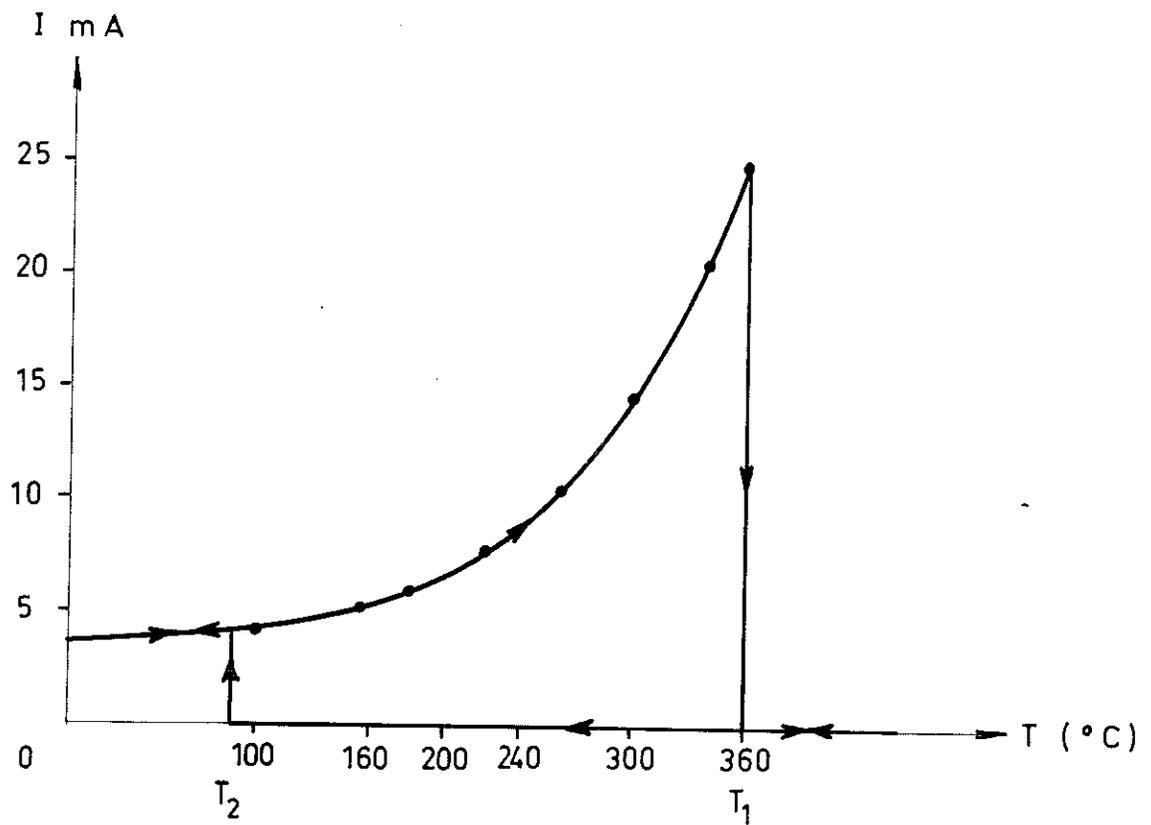
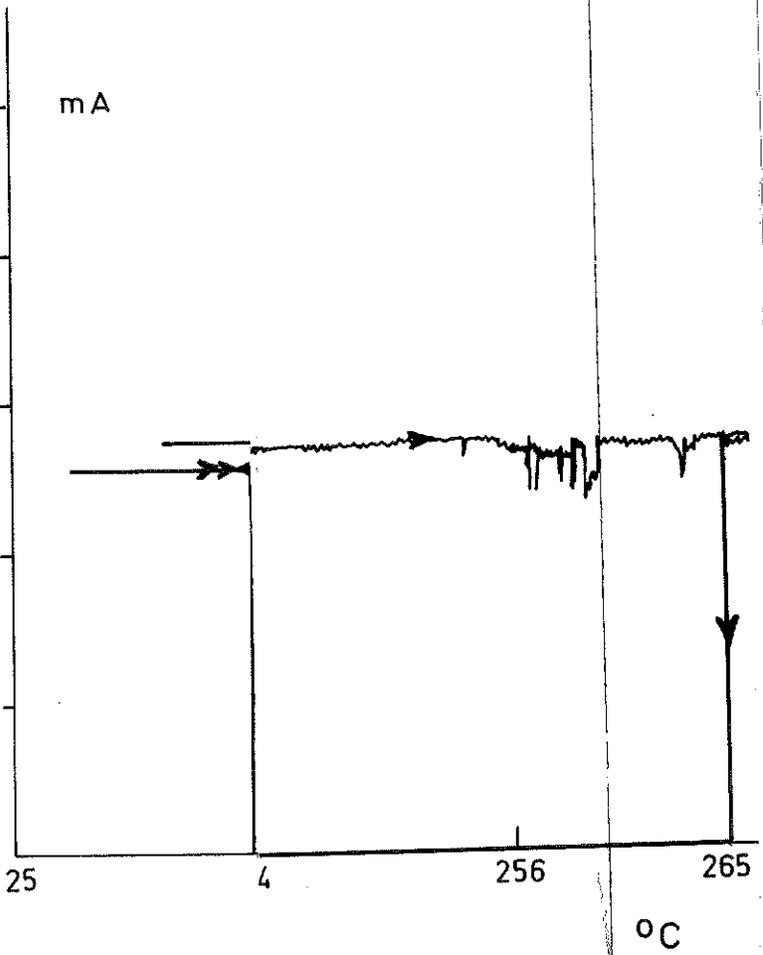
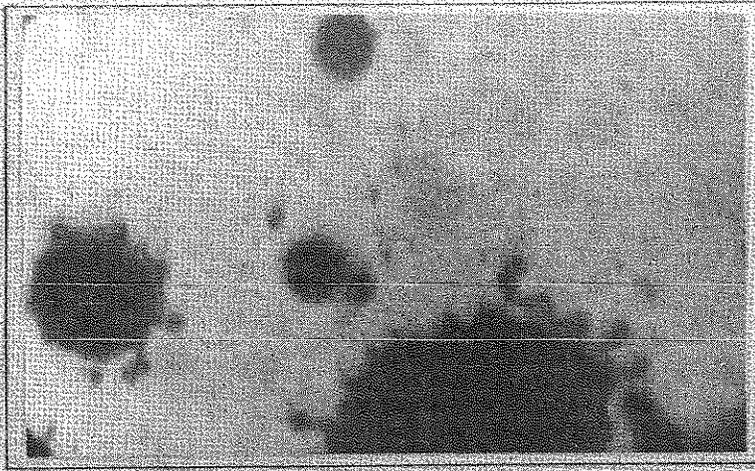


Fig: 19 a

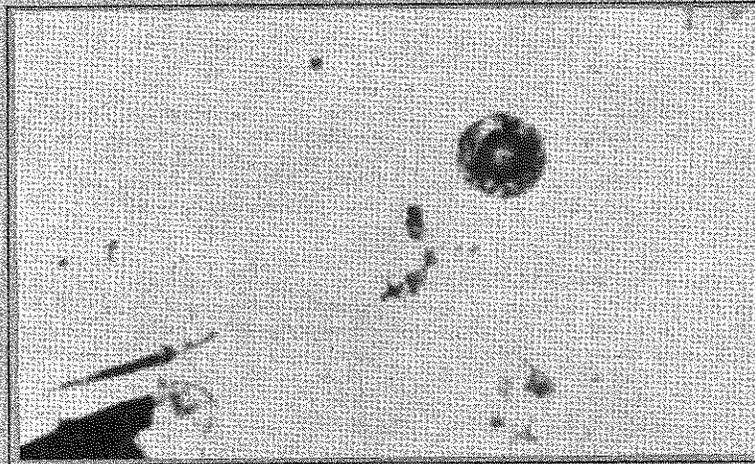
TRANSITION ON \leftrightarrow OFF SOUS L ACTION DE LA TEMPERATURE

a) AVEC T_{on} FONCTION DE LA TEMPERATURE





a) Claquage auto-guéri 1 cm = 10 μ



b) Claquage auto-guéri 1 cm = 20 μ



c) Claquage propagatif 1 cm = 40 μ

Fig: 20

FIGURES DE CLAQUAGES AU MICROSCOPE

propage sur presque toute la surface de l'électrode (fig. 20 c). Un examen à la microsonde électronique effectué au C.E.N.G. a permis de déterminer la nature de l'impureté diffusée au centre de chaque claquage. Toute l'épaisseur de la couche de silice a pu être analysée, sa valeur étant 1400 Å alors que la pénétration de la mesure est 1 μ . Les fig. 21 a, b, c, montrent respectivement les images X et électroniques de trois des éléments détectés : Au, Mg, Cu. L'examen au microscope ordinaire des emplacements correspondants a montré que ces impuretés étaient chaque fois au centre d'une figure de claquage, et situées en profondeur dans la couche de silice (mais visibles par transparence).



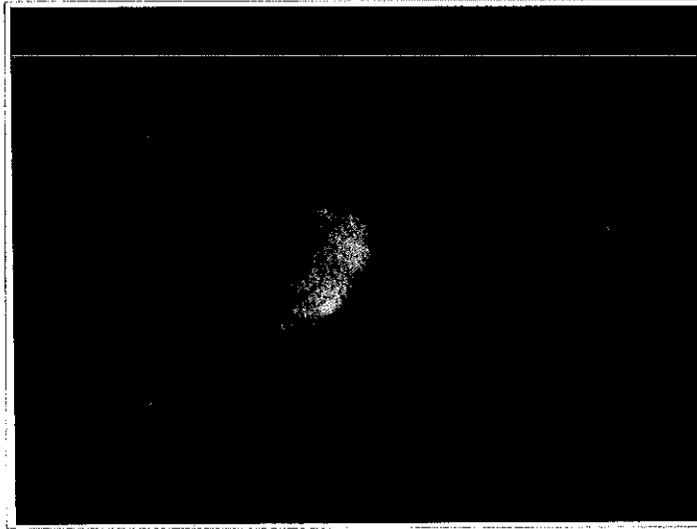
a) Image X Au



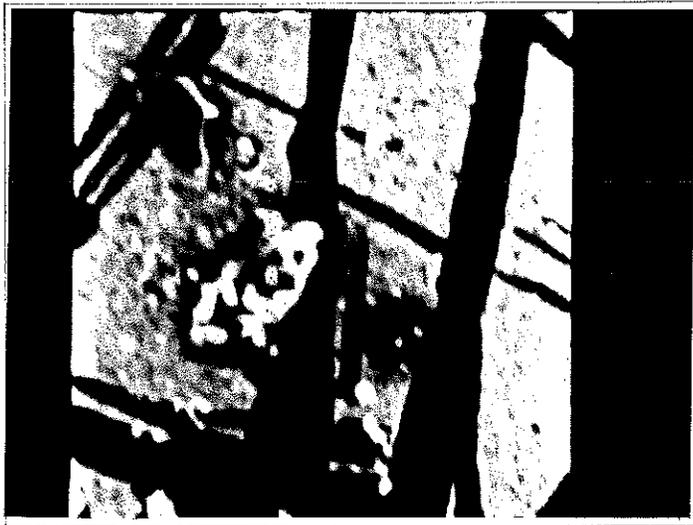
a') Image électronique Au

Fig:21 a , a'

CARTE DES ELEMENTS DETECTES DANS LE MATERIAU "FORME"



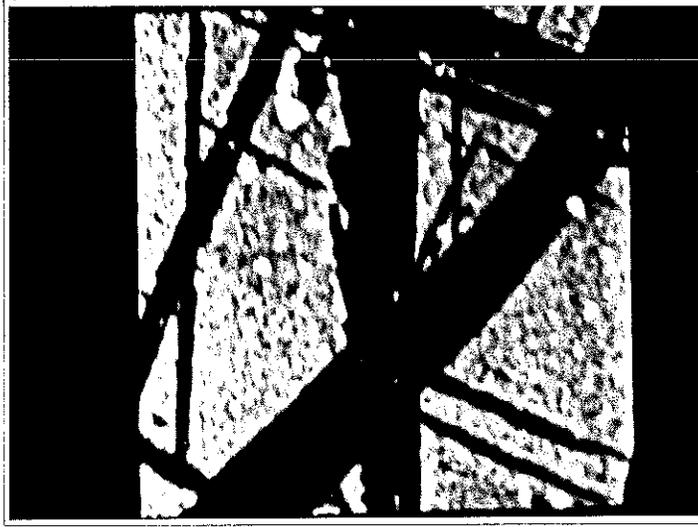
b) Image X Mg



b') Image électronique Mg

Fig: 21 b, b'

CARTE DES ELEMENTS DETECTES DANS LE MATERIAU "FORME"



c) Image X Cu



c') Image électronique Cu

Fig: 21 c, c'

CARTE DES ELEMENTS DETECTES DANS LE MATERIAU "FORME"

VI. INTERPRETATION

VI.1 - SWITCH DE MEMOIRE

Nous allons essayer d'expliquer la conductivité électrique et le comportement en température observés dans les deux états : conducteur et isolant, précédemment définis.

VI.1.1 - Etat isolant

Nous n'insisterons pas sur la zone de conductivité ohmique observée aux champs très faibles. On l'attribue généralement à une conduction ionique, associée à une forte énergie d'activation (de l'ordre de 1 eV) ⁽²⁵⁾. Etudions plutôt la partie non ohmique des caractéristiques courant-tension.

* Injection d'électrons par la cathode, sous l'action du champ, ou effet Schottky.

Ce mécanisme a en effet été formulé, pour la première fois en 1939 par W. Schottky ⁽²⁶⁾. C'est une émission thermoionique au-dessus d'une barrière de potentiel (contact électrode - diélectrique) abaissée par le champ électrique E . Le courant est

$$I = I_0 \exp \left[e \frac{(\beta_s E^{1/2} - V_g)}{k_B T} \right] \quad (10)$$

I_0 est le courant à 0° K,

V_g la hauteur de la barrière de potentiel,

e la charge de l'électron.

L'abaissement de la barrière par le champ est $\beta_s E^{1/2}$

où $\beta_s = \left(\frac{e}{4 \pi \epsilon \epsilon_0} \right)^{1/2}$ est le coefficient de Schottky

ϵ_0 permittivité du vide

ϵ constante diélectrique HF relative du diélectrique.

Ce mécanisme d'émission est représenté sur la figure (22).
L'aspect principal est que le courant est proportionnel à $\exp (E^{1/2})$

* Emission interne par champ ou effet Poole Frenkel

Une théorie détaillée pourra être trouvée dans l'article original de Frenkel de 1938 ⁽²⁷⁾. Le raisonnement est le même, mais au lieu de se faire à partir d'une électrode plane, l'émission d'un porteur libre se fait à partir de centres d'impuretés pour lesquels le potentiel est supposé coulombien (décroissance en $\frac{1}{r}$). Comme dans l'effet Schottky, cette barrière de potentiel est abaissée, le coefficient d'abaissement par le champ étant β_{PF} (fig. 23).

On a $\beta_{PF} = 2 \beta_s$ en raison de la géométrie qui diffère. En effet, dans le cas de l'effet Shottky, le potentiel de l'électron émis fait intervenir la distance entre l'électron et sa charge image, placée en position symétrique par rapport à l'interface électrode - silice. Cette distance est $2x$, si x est la distance de l'électrode à l'électron. Dans le cas de l'émission Poole - Frenkel, le centre d'impureté, qui émet un électron présente une charge positive au milieu du puits de potentiel, et la distance piège chargé - électron est x .

On convient généralement d'appeler effet Poole-Frenkel un mécanisme de conduction dans lequel la conductivité électrique dépend du champ suivant la loi :

$$\sigma \approx \exp (a E^{1/2} - b)$$

où a et b sont des constantes par rapport à E .

Une formule plus exacte est :

$$\sigma = f (E) \exp (a E^{1/2} - b) \quad (11)$$

où $f (E)$ est une fonction variant lentement avec E comme nous allons le montrer.

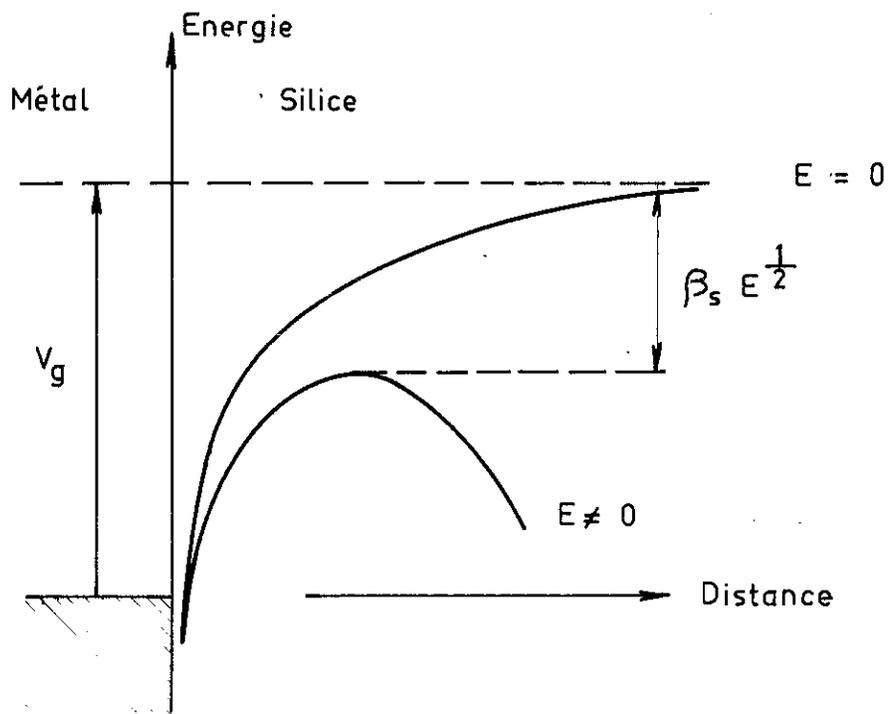


Fig: 22

REPARTITION DU POTENTIEL DANS UNE
BARRIERE DE SCHOTTKY

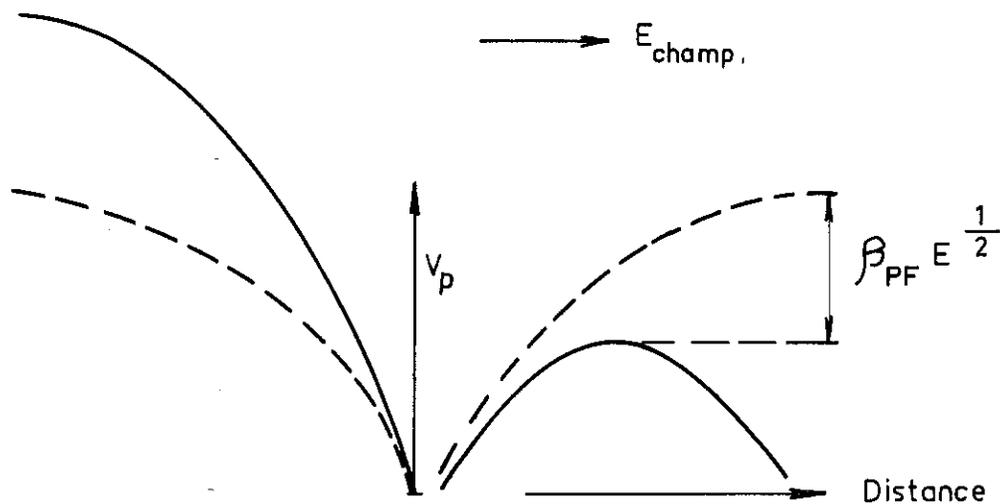


Fig: 23

EMISSION POOLE FRENKEL A PARTIR D'UN
PUITS DE POTENTIEL

Considérant d'abord le cas simple où la probabilité d'émission est accrue uniquement dans la direction du champ. Si P_0 est la probabilité d'émission en absence de champ, la probabilité accrue est

$$P = P_0 \frac{\exp \alpha}{2}$$

avec

$$\alpha = \frac{e \beta_{PF} E^{1/2}}{k_B T}$$

Le porteur est alors émis dans la bande de conduction de l'isolant. On considère que sa mobilité μ ne dépend pas du champ électrique. Le courant électrique est donc :

$$I = n e v$$

$$n = N.P$$

où N est le nombre de centres actifs

$$\text{Donc } I = N e \mu E \frac{P_0}{2} \exp \left(\frac{e \beta_{PF} E^{1/2}}{k_B T} \right) \quad (12)$$

La conductivité σ est proportionnelle à $\exp (\alpha E^{1/2})$.

Remarquons que P_0 contient le terme $\exp \left(\frac{-e V_p}{k_B T} \right)$

où V_p est la profondeur du puits de potentiel constitué par le piège.

Le traitement complet du problème introduit l'abaissement de la barrière de potentiel dans toutes les directions du demi-espace défini par le sens du champ électrique :

$$\Delta V = e \beta_{PF} (E \cos \theta)^{1/2}$$

θ est l'angle entre la direction d'émission du porteur et la direction du champ. On a alors :

$$P = \frac{P_0}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \exp (\alpha \cos^{1/2} \theta) d\theta$$

Soit, en posant $u = \alpha \cos^{1/2} \theta$

$$P = \frac{P_0}{\alpha^2} \int_0^\alpha u e^u du = \frac{P_0}{\alpha^2} \left[\exp(\alpha) \cdot (\alpha - 1) + 1 \right]$$

Dans l'approximation des champs forts : $P = \frac{P_0}{\alpha} e^\alpha$

Donc, pour l'émission du porteur dans la bande de conduction

$$I \approx E P \approx \alpha^2 P = P_0 \alpha \exp \alpha$$

$$I = I_0 \cdot \frac{1}{T E^{1/2}} \cdot \exp \left[\frac{e \beta_{PF} E^{1/2}}{k_B T} \right] \quad (13)$$

I_0 , courant dû à P_0 , contient le facteur $\exp \left(- \frac{e V_D}{k_B T} \right)$

Donc, dans ce traitement plus exact

$$\sigma = f(E) \exp(\alpha E^{1/2})$$

avec $f(E) \approx E^{-1/2}$

La linéarité en $E^{1/2}$ des courbes $\text{Log } \sigma$ ou $\text{Log } I$ (figures 24 a) à d)) suggèrent l'emploi d'un modèle explicatif du type Poole-Frenkel. Encore faut-il justifier la présence des centres d'impureté. Nous avons vu dans les résultats expérimentaux que le claquage électrique préalable introduit dans la silice des masses métalliques compactes : Au, Cu, Mg, etc. On conçoit qu'autour de ces masses puisse exister un nuage d'atomes du même type, diffusant dans le matériau sous l'action du champ électrique et de la température, et dont la concentration locale détermine complètement la conductivité électrique du verre ainsi dopé. Ces impuretés se placent soit en position "formateur de réseau", c'est-à-dire en substitution de l'ion Si^{4+} (c'est parfois le cas de l'aluminium) ; soit en position modificateur : pour Au, Cu, Mg, Na et encore Al. Dans le réseau de silice non perturbé, tous les oxygènes sont pontés (fig. 26 a). Lorsqu'on introduit des impuretés métalliques sous forme d'oxyde, il apparaît des oxygènes non pontés (fig. 26 b). Si Al est en position de formateur, donnant un groupe AlO_4 , un ion

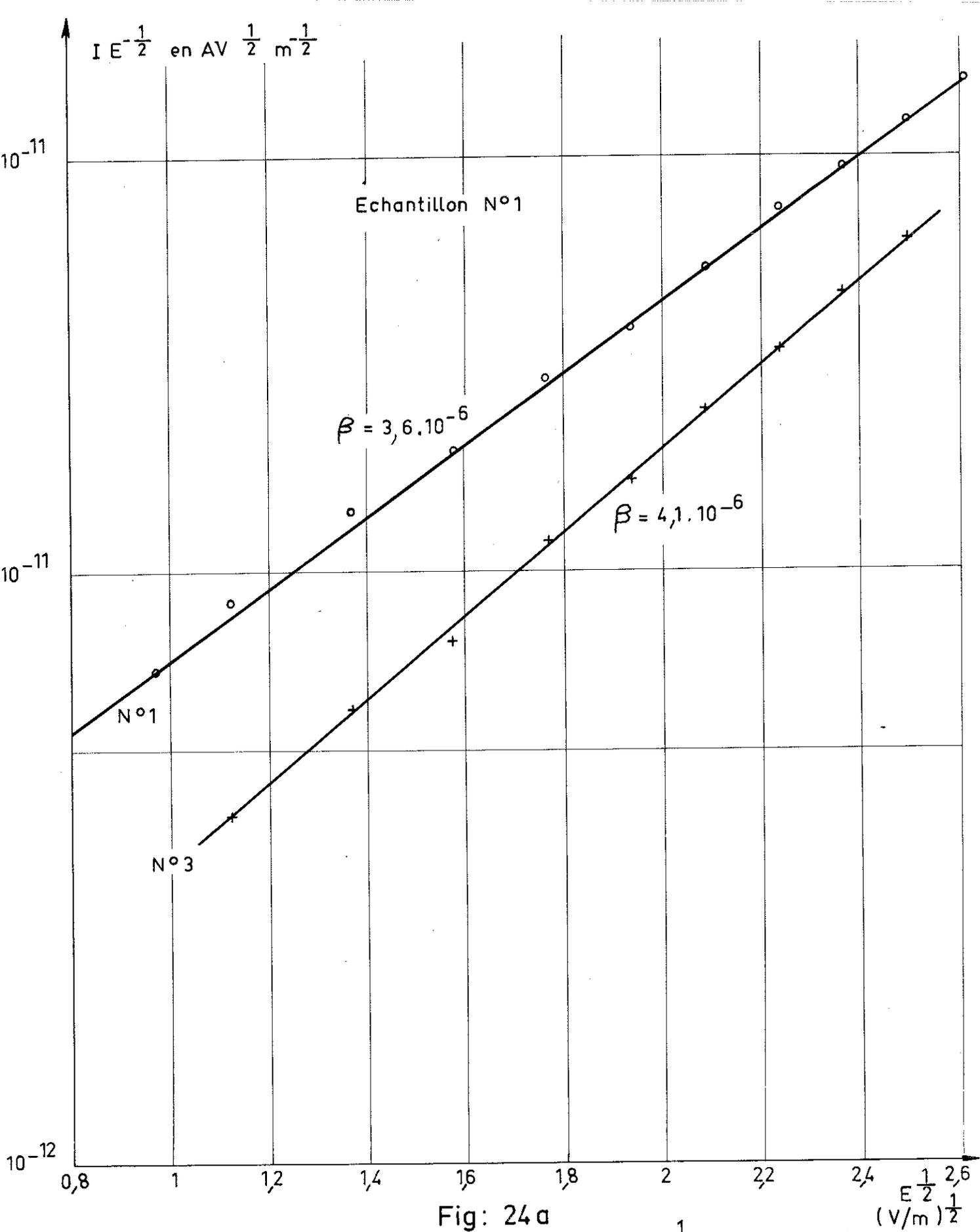


Fig: 24 a

CHARACTERISTIQUES I EN FONCTION DE $\exp E^{\frac{1}{2}}$ DANS L'ETAT ISOLANT (SWITCH DE MEMOIRE)

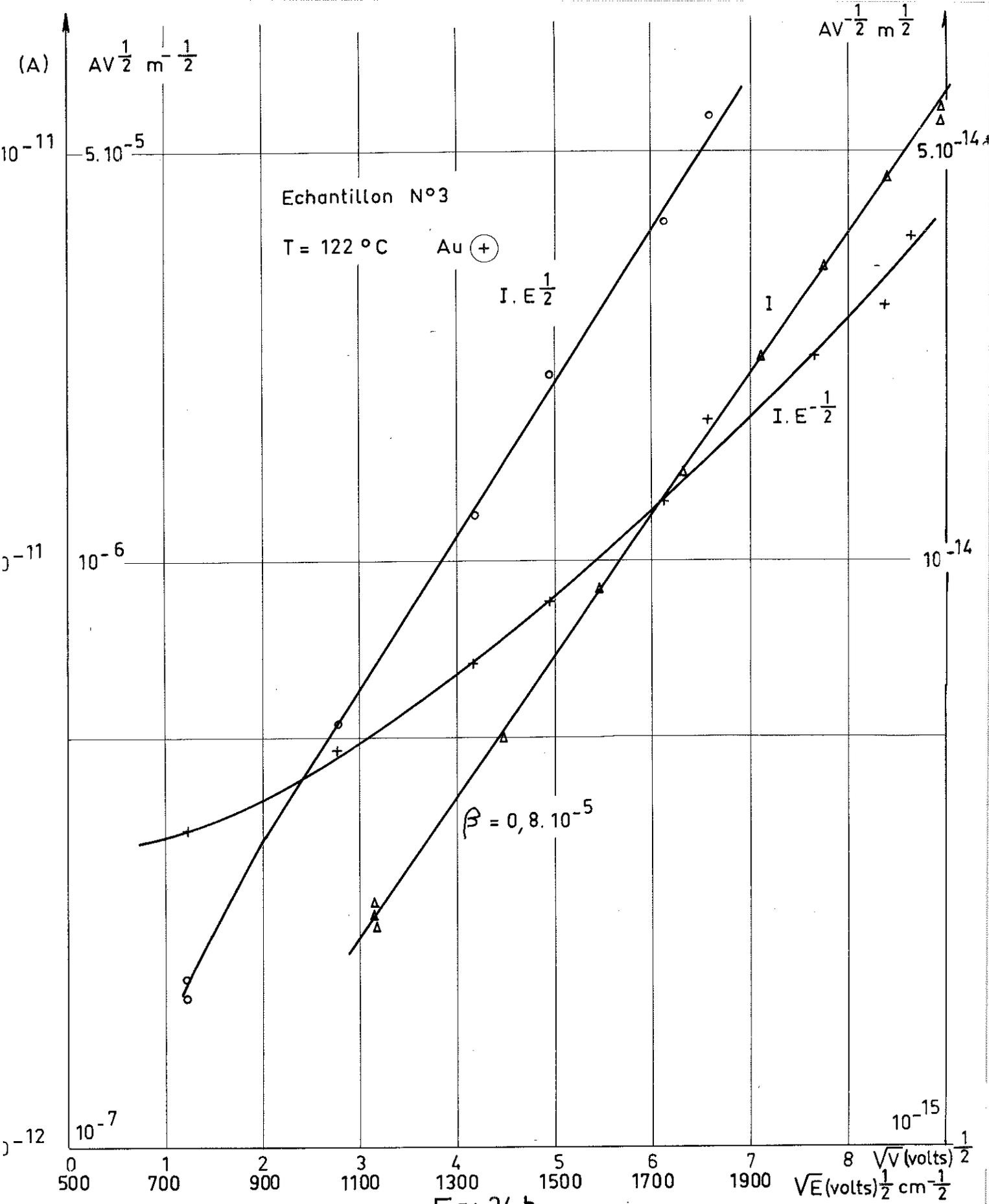


Fig: 24 b

CARACTERISTIQUES I EN FONCTION DE $\exp E^{\frac{1}{2}}$ DANS L'ETAT ISOLANT (SWITCH DE MEMOIRE)

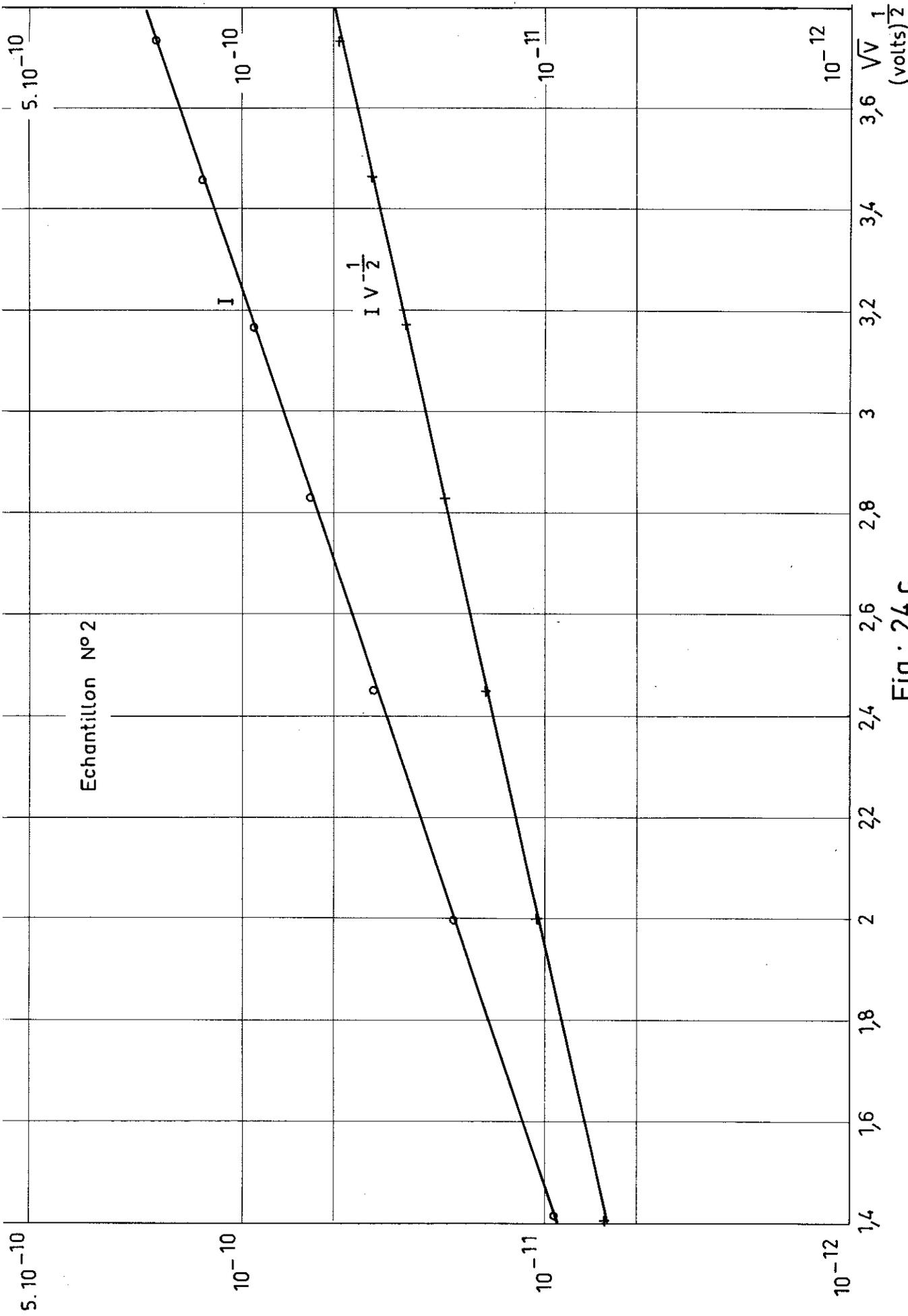


Fig : 24 c

CARACTERISTIQUES I EN FONCTION DE $\exp E^{\frac{1}{2}}$ DANS L ETAT ISOLANT
 (SWITCH DE MEMOIRE)

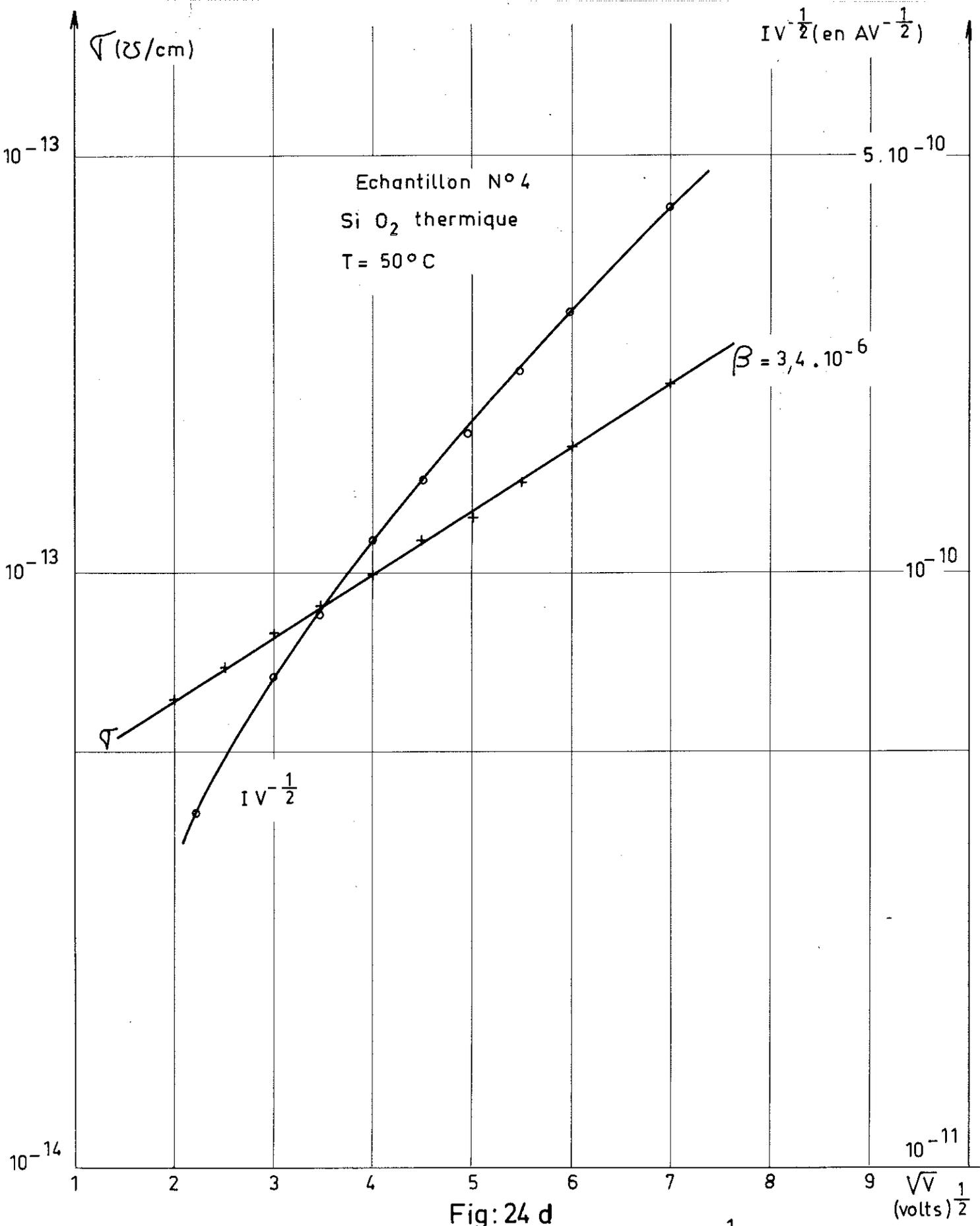


Fig: 24 d

CARACTERISTIQUES I EN FONCTION DE $\exp E \frac{1}{2}$ DANS L'ETAT
 ISOLANT (SWITCH DE MEMOIRE)

alcalin (par ex. Na⁺) ou un proton H⁺ doit se trouver au voisinage pour compenser le 4ème oxygène (fig. 26c). On peut aussi trouver de l'eau dissociée à l'intérieur du réseau ; un oxygène ponté est alors remplacé par deux groupements oxhydriles OH (fig. 26 d). La répartition en énergie de ces différents centres d'impureté est encore peu connue. On sait cependant que Au par exemple donne des pièges profonds. Nous nous contentons de montrer ici l'existence de ces divers sites en supposant qu'ils ont en général un comportement de type donneur.

Evaluons maintenant la valeur théorique des coefficients introduits :

* effet Schottky : $\beta_s = \frac{e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon}^{1/2} = 1,92 \cdot 10^{-5}$

* effet Poole Frenkel :

$\beta_{PF} = 2 \beta_s = 3,84 \cdot 10^{-5}$
en unités MKSA

Ces valeurs sont obtenues en prenant comme constante diélectrique haute fréquence de la silice $\epsilon = 3,9$.

Comparons-les aux valeurs expérimentales de β :

n° fig.	n° échantillon	β_{exp}	V_p (eV)	équation vérifiée	mécanisme
24 a 25 a	(1) (off n° 1)	$3,6 \cdot 10^{-6}$	0,31	(13)	PF
24 a	(1) (n° 3)	$4,1 \cdot 10^{-6}$		(13)	PF
24 c	(2)	$1,15 \cdot 10^{-5}$		(10) ou (13)	S ou PF
24 b	(3)	$0,8 \cdot 10^{-5}$		(10)	S ?
24 d 25 b	(4)	$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,43	(12)	PF

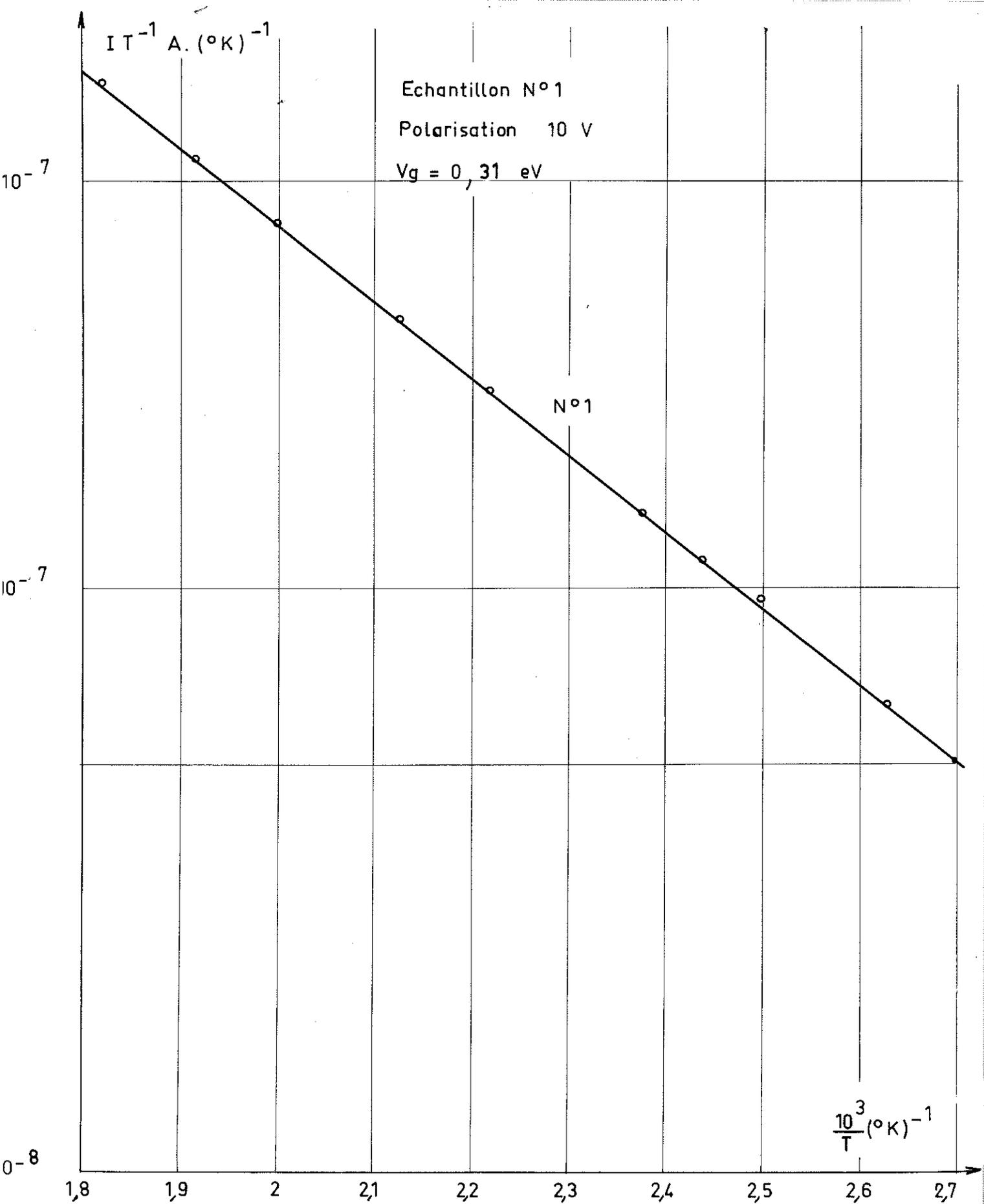


Fig: 25 a

CARACTERISTIQUE I EN FONCTION DE $\exp \frac{1}{T}$ DANS L'ETAT ISOLANT (SWITCH DE MEMOIRE)

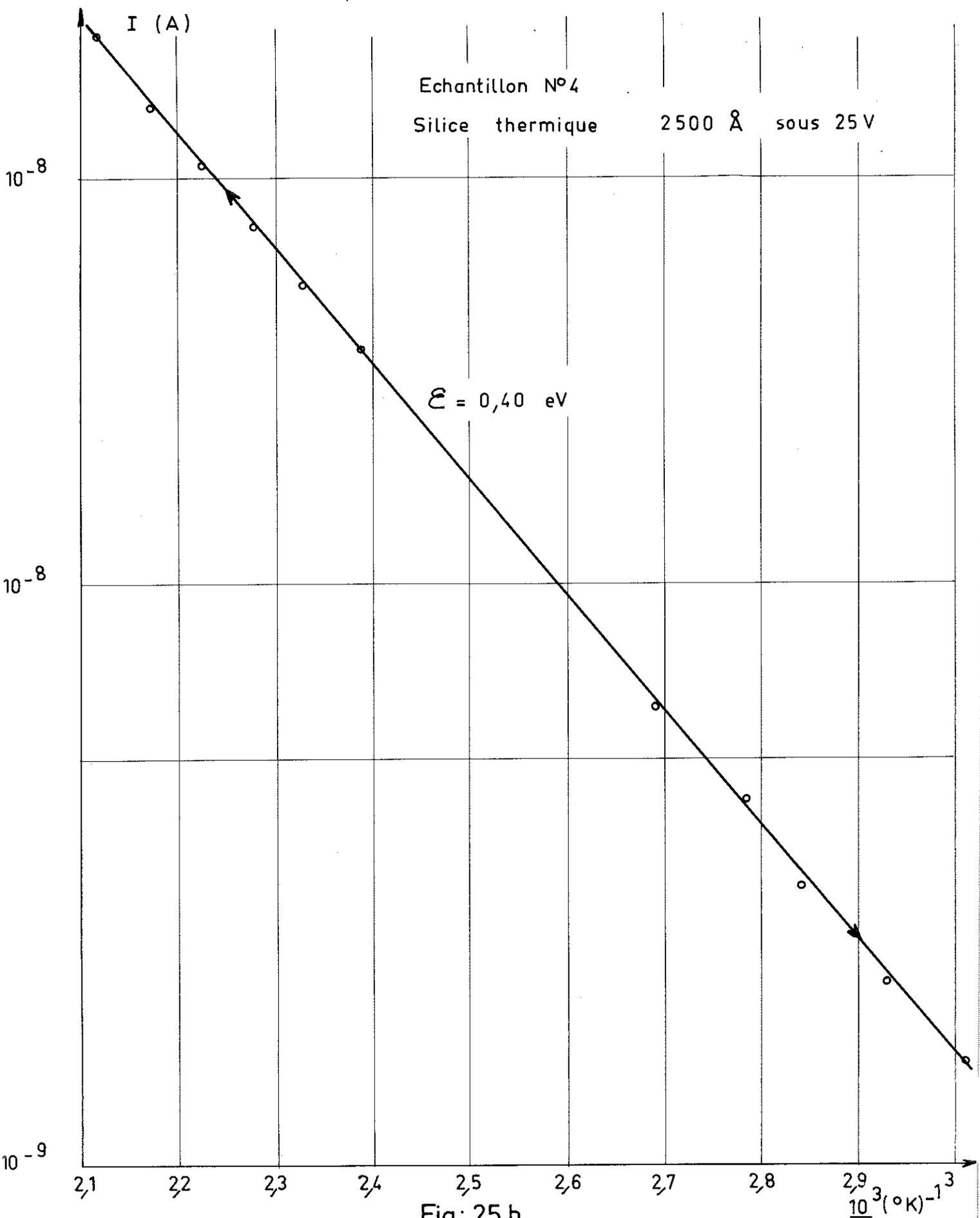
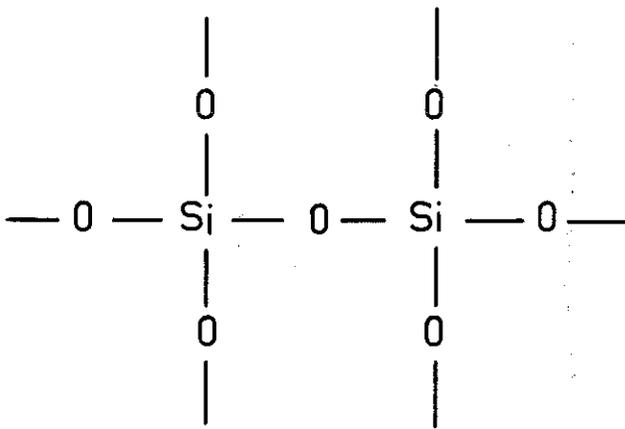
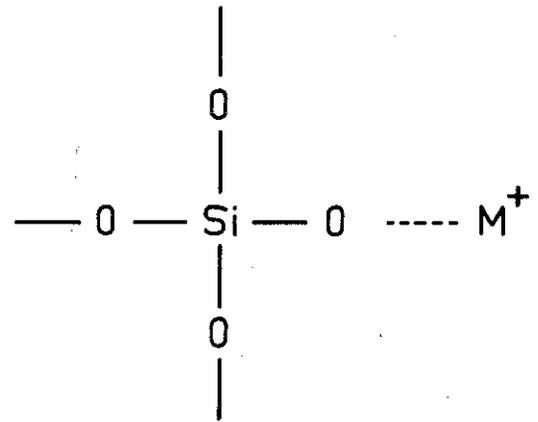


Fig: 25 b

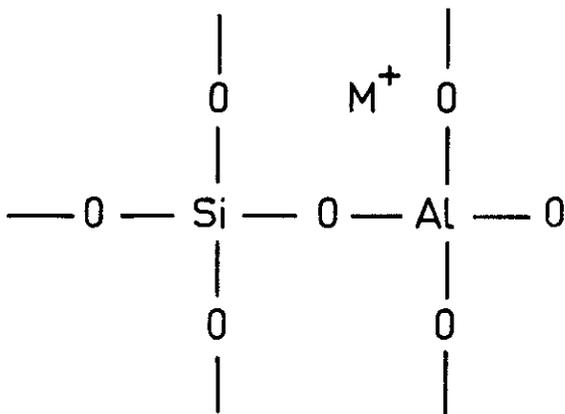
CARACTERISTIQUE I EN FONCTION DE $\exp \frac{1}{T}$ DANS L'ETAT ISOLANT (SWITCH DE MEMOIRE)



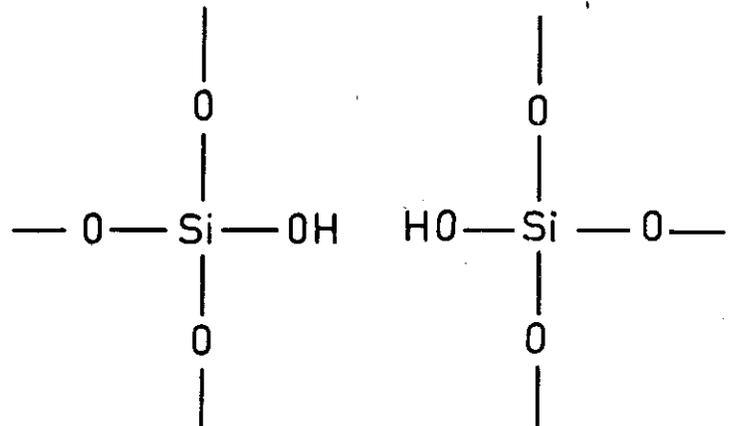
a) Ion oxygène ponté entre deux groupes identiques



b) Ion oxygène non ponté compensé par un cation M^+



c) Ion oxygène ponté entre deux groupes différents



d) Ions oxygène non pontés compensés par des $\text{H}^{(+)}$

Fig: 26

SITES D'INPERFECTION DANS SiO_2

V_p , profondeur du puits de potentiel, correspond à l'énergie d'activation à champ nul.

L'observation de ces résultats suggère deux remarques :

- il y a une dispersion considérable dans les valeurs mesurées de β et de V_p .
- les valeurs de β sont toutes inférieures à β_{PF} théorique.

Analysons d'abord ce second point. On serait tenté d'utiliser plutôt pour ajuster les résultats le modèle de Schottky pour lequel

$$\beta_S = 1,92 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{et } I \approx \exp E^{1/2}$$

Dans le cas de l'échantillon (2) par exemple, le modèle semble convenir assez bien. Il ne résiste pas en fait à un examen plus poussé des résultats expérimentaux. En effet, si l'émission de porteurs est liée à l'abaissement d'une barrière de potentiel aux électrodes, le phénomène devrait être limité à des films très minces, de l'ordre de 50 à 100 Å. Mais l'argument principal est le suivant : les deux électrodes étant de nature différente (Au et Si, ou Al et Si), les caractéristiques courant - tension ne devraient pas être symétriques par rapport à la polarité. Or elles le sont toujours.

Nous retiendrons donc l'émission Poole-Frenkel à partir de pièges localisés, dans le matériau massif. Nous admettrons qu'il n'y a pas limitation du courant par les barrières électrode - silice, car les porteurs passent par effet tunnel directement du niveau de Fermi du métal dans les niveaux localisés de la bande interdite de l'isolant. Il n'y a pas besoin d'énergie d'activation au-dessus de la barrière.

Beaucoup d'auteurs obtiennent aussi un β mesuré très inférieur à β_{PF} théorique. Certains (28) améliorent leurs résultats en introduisant une température électronique $T + T_0$ ($^{\circ}K$) supérieure à la température T_0 du réseau.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(\frac{e \beta_{PF} E^{1/2}}{k_B (T + T_0)} \right) \quad (14)$$

Nous avons vu au §.IV.2 (théorie de Fröhlich) l'origine de cette température électronique. Nous avons vu aussi que T ne représente qu'un accroissement de 10 % de T_0 ; cette correction est donc insuffisante pour ajuster $\beta_{exp.}$ à $\beta_{th.}$

D'autres auteurs (24) utilisent des valeurs accrues de la constante diélectrique ϵ . Pour gagner un facteur 5 sur β , il faut multiplier ϵ par 25, ce qui semble considérable. Cependant Koln a suggéré que ϵ devenait infini lorsqu'on se rapprochait de la transition isolant - métal (29). La forte valeur de ϵ nécessaire viendrait alors du fait que le paramètre distance des impuretés serait proche de sa valeur critique, celle qui provoque la transition isolant-métal. Cette notion sera précisée plus loin dans l'exposé.

Un argument convaincant a été avancé par Jonscher (9) d'après une idée originale de Simmons. La théorie développée pour l'effet Poole-Frenkel suppose en effet que les sites d'impureté aient un profil de potentiel coulombien. C'est le cas pour une impureté hydrogénoïde dans un réseau cristallin, qui donne un niveau peu profond. Ça ne l'est plus pour un niveau profond dans un isolant amorphe. Le profil peut alors être représenté conformément au schéma de la figure 27, lorsque le puits est occupé par un électron. Son intérieur est nécessairement plus raide, sinon l'électron ne serait pas piégé. L'abaissement de la barrière de potentiel sous l'action du champ donne alors un β plus faible.

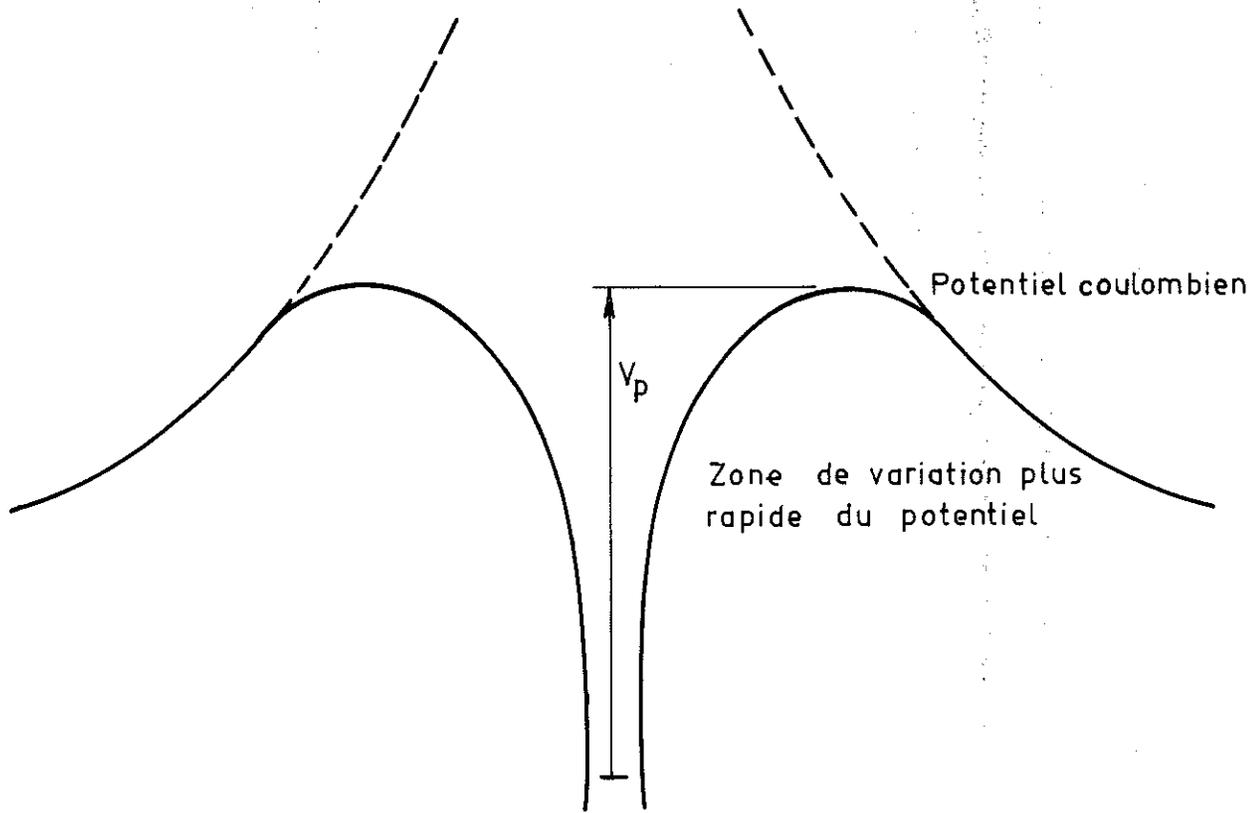


Fig: 27

REPARTITION DU POTENTIEL DANS UN PIEGE A ELECTRON
CHARGE NEGATIVEMENT

Il existe une dernière cause d'erreur sur β : on le calcule à partir de la courbe $\log \sigma = f(E)^{1/2}$ en supposant que le champ électrique E est homogène en tout point du matériau, et égal à $\frac{V}{d}$, d étant l'épaisseur de l'échantillon. Cela n'est probablement pas vérifié. On peut imaginer que la plus grande partie du potentiel chute dans une zone de charge d'espace, constituée par des impuretés ionisées, d'où les porteurs ont été extraits. Le champ électrique serait alors plus faible dans la zone restante, où les sites d'impureté sont neutres et sont donc ceux qui participent à la conduction puisqu'ils sont susceptibles d'émettre un porteur. En utilisant $E = \frac{V}{d}$, alors que le champ réel est plus faible, on obtient une valeur calculée de β trop petite.

Ce type d'émission activé par champ électrique dépend uniquement de la répartition locale d'impuretés et de la nature de ces impuretés. Ni l'une ni l'autre n'étant contrôlée dans les expériences effectuées, le phénomène est aléatoire, ce qui explique la dispersion observée dans les valeurs expérimentales de β_{PF} .

Les valeurs obtenues expérimentalement pour V_n (niveaux des impuretés) ne sont pas non plus reproductibles. Elles correspondent à des pièges de profondeurs différentes. Rien d'étonnant à cela puisque le processus d'introduction d'impuretés est aléatoire. Les niveaux décelés sont des donneurs peu profonds. Il existe certainement des niveaux plus profonds, par exemple les états quasi-localisés formant une queue à la bande de conduction vers les basses énergies, que nous avons représentés fig. 2 et qui sont dus à l'amorphicité de la structure. De même, les divers sites représentés fig. 26 donnent des niveaux très profonds : 2,4 à 5 eV ⁽³⁰⁾. Tous ces niveaux ne sont pas "vus" par le champ. Celui-ci est impuissant à en extraire des porteurs.

VI.1.2 - ETAT CONDUCTEUR

Une interprétation de la conductivité dans cet état revient souvent dans la littérature : l'existence d'un état mémoire est toujours associé à une séparation de phase. Dans les chalco-génures par exemple (31 à 35), on observe un "filament" dû à une cristallisation locale du verre semi-conducteur. Il n'est pas question d'adopter telle quelle cette explication pour nos échantillons : tout d'abord, le point d'adoucissement très élevé de la silice (de l'ordre de 1500°C) interdit d'envisager un changement de phase aux températures expérimentales. Et surtout, les formes cristallines de SiO_2 sont toutes parfaitement isolantes.

Le changement de phase que nous envisagerons est la précipitation d'une phase métallique, ou bien la séparation en une phase plus riche en constituant métallique et une phase plus pauvre.

Dans le cas d'une phase purement métallique, la résistance de l'état conducteur permet d'évaluer le diamètre du filament ainsi formé :

Pour l'échantillon n° 5, par exemple.

$$d = 1160 \text{ \AA}$$

$$R = 1 \text{ K}\Omega$$

Résistivité de quelques-uns des éléments décelés (36) :

Cu : 1,7 Au : 2,44 Al : 2,9 Mg : 4,6 en $\mu\Omega \text{ cm}$

On obtient ainsi $S = \frac{\rho d}{R} = 283 \text{ \AA}^2$ pour Au, l'impureté la plus abondante, ce qui correspond à un diamètre de l'ordre de 17 Å, c'est-à-dire seulement quelques distances interatomiques. Une telle structure est très improbable. D'ailleurs, le calcul thermodynamique prévoit la formation d'une phase enrichie en constituant métallique, mais non d'une phase métallique pure.

Modèle thermodynamique

Soit une phase unique, solution solide de x % d'atomes métalliques A dans 100 - x pour cent de tétraèdres SiO₄. Elle se sépare en deux phases distinctes, l'une contenant plus de x pour cent de A et l'autre moins, lorsque l'énergie libre du mélange de phases est moindre que celle de la phase unique. Ainsi, dans la figure 28 a, la séparation de phase se produira pour toute composition comprise entre 1 et 2, l'énergie libre de la phase unique étant supérieure à celle du mélange de deux phases séparées, de composition 1 et 2. Cottrel a précisé en 1948 les facteurs qui donnent lieu à une courbe d'énergie libre de ce type. Il explicite l'influence de la composition sur chacun des termes U et TS de l'équation d'énergie libre $F = U - TS$:

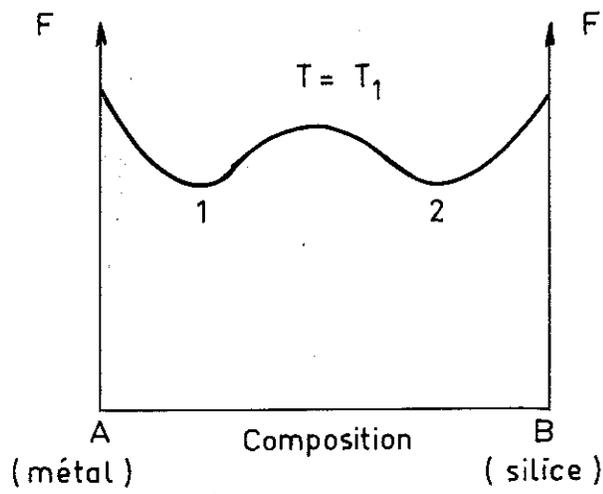
$$F = U_0 + K(T) + Nk_B T \left(c \text{Log}_e c + (1-c) \text{Log}_e (1-c) \right)$$

où K (T) est une fonction de T seulement, et non de la composition,

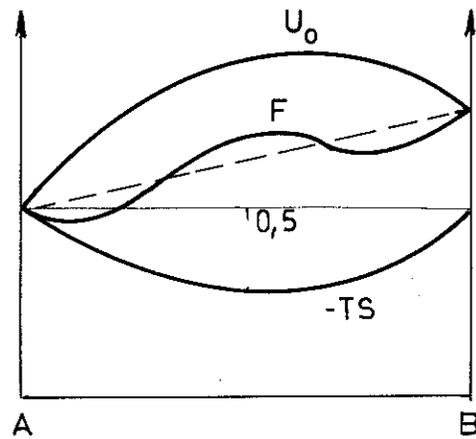
c, la fraction atomique de A,

N, le nombre total d'atomes et molécules.

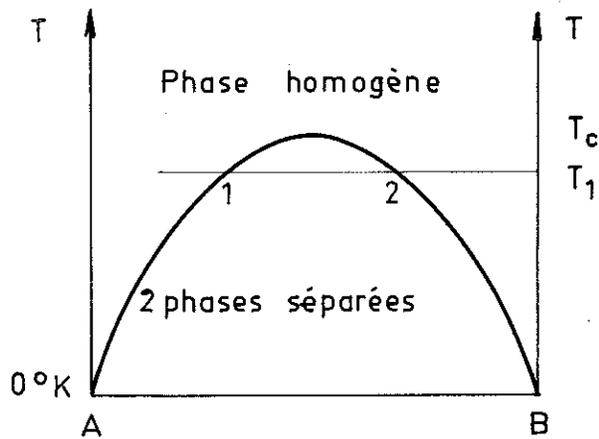
Le terme $- Nk_B [c \text{Log} c + (1 - c) \text{Log} (1 - c)]$ est l'entropie de mélange pour la composition c. La courbe représentant ce terme est symétrique avec un minimum en $c = 0,5$. Une courbe d'énergie libre à deux minima, nécessaire à la séparation de phase, ne peut exister que si U est plus grand dans la solution solide que pour le mélange de deux phases, comme sur la figure 28 b. C'est le cas si la force des liaisons AB est plus faible que la moyenne des liaisons AA et BB. Nous sommes bien dans cette situation, l'énergie du complexe ion - molécule étant bien inférieure à la liaison covalente métal - métal (17 k cal/mole pour Na - Na, par ex.) et à la liaison mixte Si - O (106 k cal/mole). La forme de la courbe F va varier avec T. A 0° K, F et U₀ sont identiques et la séparation de phase en deux composants purs se produit donc.



a)



b)



c)

Fig: 28

DIAGRAMME ENERGIE - COMPOSITION ET DIAGRAMME DE PHASE POUR UN SYSTEME BINAIRE PRESENTANT UNE SEPARATION DE PHASE LORS D'UN REFROIDISSEMENT .

Quand T croît, le terme d'entropie augmente, et il apparaît deux minima dans la courbe d'énergie libre. Ceux-ci se rapprochent lorsque T augmente et se rejoignent pour une température critique T_c , au-delà de laquelle il n'y a plus qu'une phase homogène (fig. 28 c). Nous avons vu qu'en augmentant la température de l'échantillon lorsqu'il est dans l'état conducteur, on observe une transition brutale vers l'état isolant pour une certaine température critique. On peut interpréter cela en admettant qu'il y a initialement deux phases distinctes, la phase riche en constituant métallique étant conductrice. Au-delà d'une certaine température critique, on passe à une phase unique, isolante.

Modèle électronique

Si l'on réfute la possibilité d'une séparation de phase, nos résultats peuvent encore être expliqués à l'aide d'un modèle purement électronique : Envisageons dans notre diélectrique enrichi en impuretés, une répartition de niveaux donneurs peu profonds. Si la concentration d'impuretés est faible, les fonctions d'onde associées à ces états sont localisées. Cependant, si la densité augmente, les impuretés interagissent entre elles et on aboutit à une délocalisation, par recouvrement des fonctions d'onde. La réduction de l'énergie d'activation des donneurs E_d doit donc être inversement proportionnelle à la distance entre une impureté ionisée et un porteur libre, c'est-à-dire proportionnelle à la racine cubique de la concentration d'impuretés ionisées N_{di} :

$$E_d = a - b (N_{di})^{1/3} \quad \text{eV} \quad (15)$$

Pearson et Bardeen ⁽³⁷⁾, Castellán et Seitz ⁽³⁸⁾, Debye et Conwell ⁽³⁹⁾ ont proposé des valeurs numériques de a et b . La fig. 29 montre les résultats expérimentaux de Pearson et Bardeen et de Debye et Conwell.

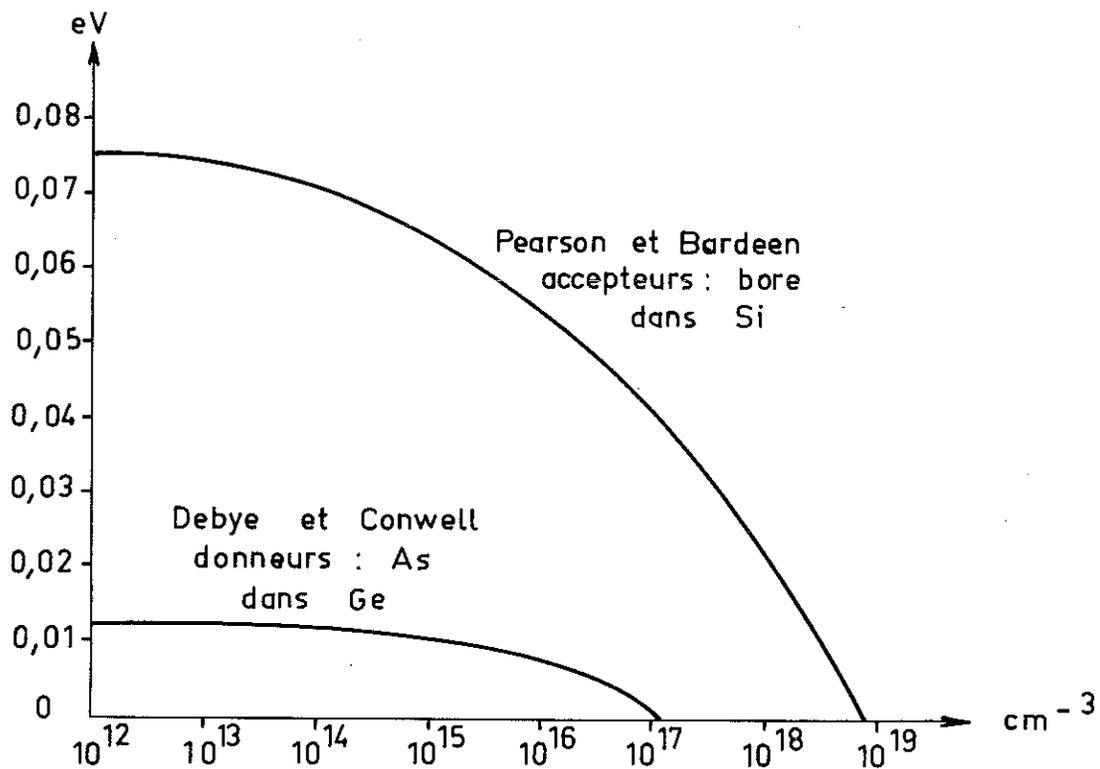


Fig: 29

VARIATION DE L'ENERGIE D'IONISATION AVEC LA
CONCENTRATION D'IMPURETES IONISEES

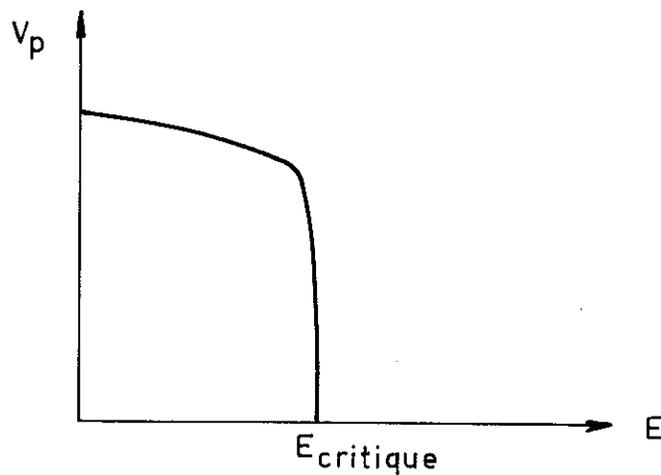


Fig: 30

REDUCTION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION PAR LE
CHAMP ELECTRIQUE

L'augmentation de la concentration d'impuretés provoque donc une diminution de l'énergie d'activation pour la conduction, et à la limite sa disparition. On comprend ainsi la conductivité de type métallique observée dans la silice après dopage (par recuit de l'électrode métallique supérieure) ou claquage électrique (qui provoque une forte diffusion locale d'impuretés).

Mais on n'explique pas ainsi la transition vers l'état conducteur s'effectuant sous l'action du champ électrique, au cours des switches de mémoire. Dans son état isolant, le système présente une conductivité de type Poole-Frenkel, avec émission par champ de porteurs à partir de puits de potentiel de profondeur V_p . Nous avons vu que l'application du champ électrique E réduit la hauteur effective de V_p . Plus E est grand, plus il y a d'électrons libérés. Lorsque la concentration d'électrons libres devient grande, quelques électrons libres viennent passer entre un électron lié et le piège autour duquel il gravite, produisant un effet d'écran. Cet écrantage abaisse encore la hauteur effective de V_p , ce qui favorise de nouvelles émissions. C'est un processus d'avalanche. On peut donc imaginer que la profondeur de puits V_p , donc l'énergie d'activation décroissent d'abord lentement avec E , puis s'annulent brutalement lorsque ce processus s'amorce, conformément au schéma théorique n° 30.

Etant donné que la concentration d'électrons libres augmente comme $\exp(-\frac{1}{T})$, dans le mécanisme Poole-Frenkel, on comprend pourquoi le champ critique diminue lorsque la température (T) croît. La fig. 20 semble donner une dépendance linéaire au lieu d'une loi exponentielle, mais la précision de la mesure ne permet pas de conclure.

En fait, si l'on observe souvent une annulation complète de l'énergie d'activation au moment de la transition (fig. 19 b) correspondant à une conduction de type métallique par bande d'impureté pour l'état conducteur, le cas le plus général est celui décrit par la figure 17: la conductivité dans l'état conducteur

n'est pas indépendante de la température, mais cette dépendance est faible, et ne permet pas de définir une énergie d'activation. Ce phénomène peut s'expliquer de la façon suivante, conformément à l'analyse qu'en ont donné Mott et Kohn⁽⁴¹⁾. La structure de bandes du système est représentée sur la fig. 31.

a) En l'absence de recouvrement, c'est-à-dire pour une faible concentration d'impuretés, on définit :

- l'énergie de formation d'une paire par envoi d'un électron depuis un piège profond dans la bande d'impureté :

$$2 \epsilon_2 = I - E$$

(E : affinité électronique = énergie nécessaire pour enlever un électron d'un centre négativement chargé).

- l'énergie d'ionisation des pièges : $2 \epsilon_1 = I$

La conductivité électrique est alors de la forme

$$\sigma = \sigma_1 \exp \frac{-\epsilon_1}{k_B T} + \sigma_2 \exp \frac{-\epsilon_2}{k_B T} \quad (16)$$

avec $\sigma_1 > \sigma_2$ et $\epsilon_1 > \epsilon_2$

b) Lorsqu'il y a recouvrement, c'est-à-dire pour une forte concentration d'impuretés :

$$2 \epsilon_2 = I - E - \Delta$$

Donc ϵ_2 diminue lorsque le recouvrement (Δ) augmente. A la transition vers l'état métallique :

$$\sigma = \sigma_1 \exp \frac{-\epsilon_1}{k_B T} + \sigma_2 \sim \sigma_2 \quad (17)$$

En première approximation, la conductivité est constante par rapport à la température. En fait, elle croît légèrement avec le premier terme, mais il faudrait retirer la composante constante σ_2 pour voir une variation exponentielle et mesurer ϵ_1 .

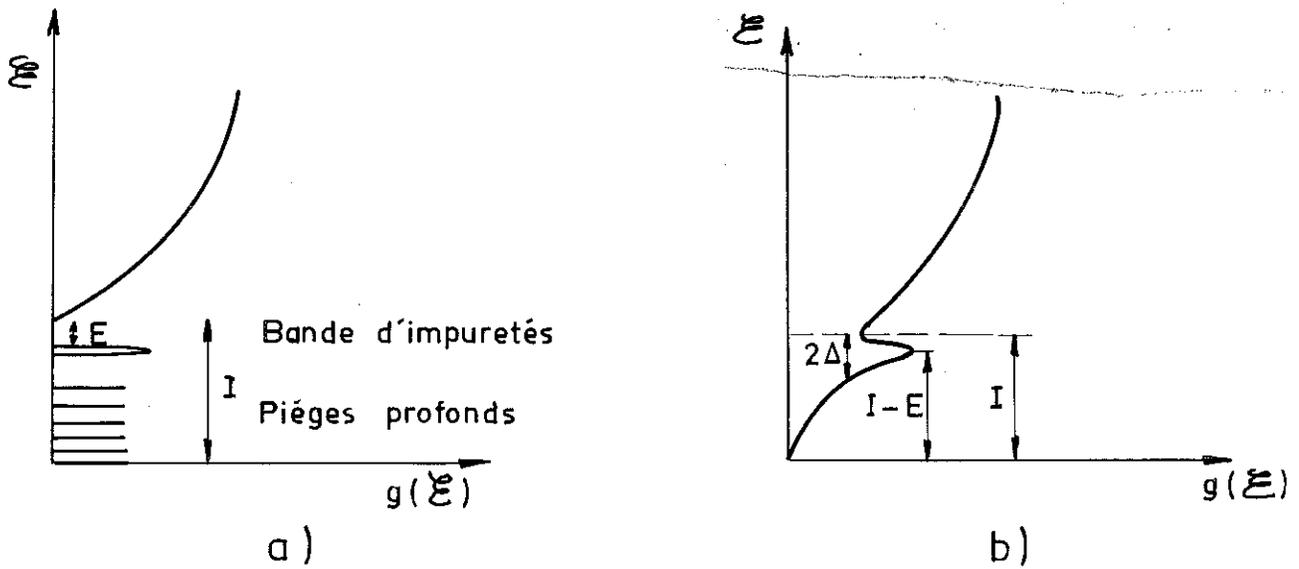


Fig: 31

STRUCTURE DE BANDE

- a) En l'absence de recouvrement de niveaux pièges
 b) Avec recouvrement

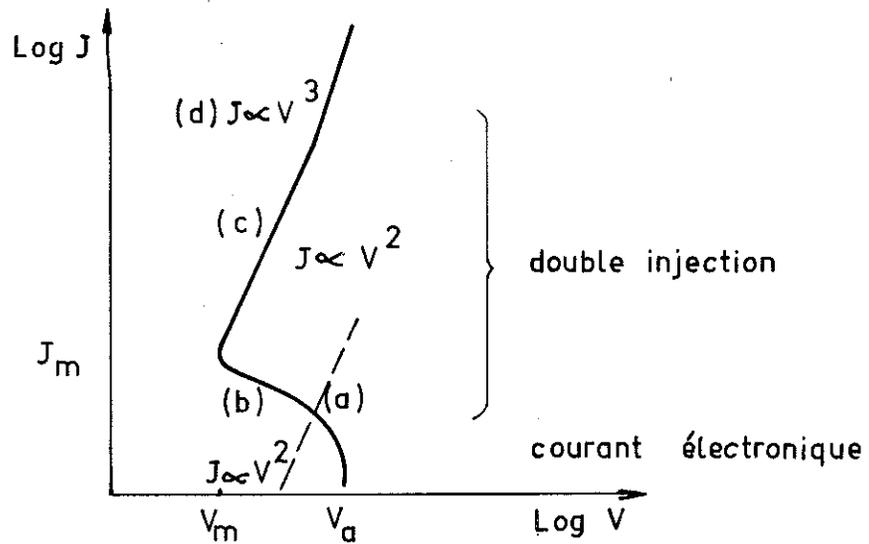


Fig: 32

CARACTERISTIQUE COURANT TENSION DANS UN MODELE DE DOUBLE INJECTION

VI.2 - SWITCH DE SEUIL

VI.2.1 - La double injection

Une première explication possible des caractéristiques à résistance négative observées dans de nombreux isolants, et en particulier dans nos couches minces de silice, est fondée sur la double injection. Ce mécanisme a été proposé par Nicoll⁽⁴⁴⁾ et Bube⁽⁴³⁾ et analysé par Lampert⁽⁴⁵⁾. Ce dernier utilise le modèle suivant : une distribution de centres recombinants, tous de la même énergie et situés dans la bande interdite très en dessous du niveau de Fermi, et donc complètement remplis d'électrons à l'équilibre thermique. Le calcul reste valable, dans son ensemble, s'il existe plusieurs niveaux de centres recombinants. Mais le traitement mathématique est plus complexe. La section de capture σ_p pour des trous, par un centre chargé négativement est beaucoup plus grande que σ_n , section de capture pour les électrons (par un piège neutre) en raison de l'attraction coulombienne. Lorsque le niveau d'injection augmente, les centres se vident d'électrons, et la durée de vie des trous augmente. On a ainsi une zone de résistance négative, depuis V_a , tension d'amorçage, jusqu'à $V_m \sqrt{\frac{\sigma_n}{\sigma_p}}$. V_a , tension minimum ou de "soutien".

* La neutralité électrique est conservée par la présence de donneurs peu profonds, tous ionisés à la température ambiante et qui ne jouent aucun rôle pour la conduction électrique.

Les autres hypothèses du calcul sont les suivantes :

* Le courant est limité par le matériau massif (pas de barrière aux électrodes).

* La diffusion est négligeable.

* La réémission d'électrons par les centres recombinants est négligeable devant leur taux de capture. Cette condition est réalisée si les centres sont au moins quelques $k_B T$ en dessous du niveau de Fermi.

* L'émission thermique de porteurs libres est négligeable.

On utilise les trois équations suivantes :

transport de charges : $J = n e \mu_n E + p e \mu_p E = cte$

neutralité électrique : $n - p - p_R = 0$

cinétique de recombinaison :

$$r = p \langle v \sigma_p \rangle n_R = n \langle v \sigma_n \rangle p_R$$

$$n_R + p_R = N_R$$

μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous respectivement,

v est la vitesse des porteurs libres,

$\langle \rangle$ représente une moyenne prise sur la distribution des vitesses, n et p sont les densités injectées d'électrons et de trous libres. n_R et p_R sont les densités d'électrons et de trous dans les centres recombinants (de densité N_R), à l'équilibre thermique.

On obtient ainsi 4 régions dans la caractéristique courant - tension :

a) Champs faibles, régime de faible injection.

Dans cette zone, la condition de neutralité électrique ne tient plus et le courant est électronique et limité par charge d'espace, caractéristique d'un isolant sans piège. En effet, les centres recombinants, tous pleins ($n_R \sim N_R$) ne peuvent pas piéger des électrons, et il n'y a pas injection significative de trous. On obtient un courant proportionnel au carré de la tension :

$$J = \frac{9 \epsilon \mu_n}{8 d^3} \cdot V^2 \quad (46) \quad (18)$$

ϵ est la constante diélectrique statique ; d , l'épaisseur du film isolant.

Ce régime persiste jusqu'à une tension d'amorçage V_a pour laquelle une double injection importante apparaît :

$$V_a = \frac{d^2}{2 \mu_p \tau_{pf}} \quad (45)$$

$\tau_{pf} = \frac{1}{\langle v \sigma_p \rangle N_R}$ est la durée de vie des trous à faible injection.

Si l'on définit le temps de transit des trous pour la tension V_a :

$$t_{p,a} = \frac{d^2}{\mu_p V_a} \quad \text{on constate que}$$

$$\tau_{pf} = \frac{t_{p,a}}{2}$$

Donc une double injection effective ne commence que lorsque le temps de transit des trous est égal à deux fois leur durée de vie.

b) Forte injection, régime de semiconducteur

La neutralité électrique est respectée :

$$n - p - p_R = 0 \quad \text{avec ici } p_R \sim N_R$$

Nous considérons le cas limite $n \gg N_R$ donc : $n \sim p$

Electrons et trous ont une durée de vie commune indépendante du taux d'injection : τ_h

Le courant obtenu dans ces conditions est aussi proportionnel au carré de la tension :

$$J = \frac{q}{8} e \tau_h \mu_n \mu_p \frac{N_R}{d^3} \cdot V^2 \quad (45) \quad (19)$$

c) Très forte injection

Dans ce cas la charge d'espace associée à la double injection n'est plus négligeable : on a $Q(V) = \int_0^d e (n-p) dx \sim e N_R d$. C'est le régime isolant, dans lequel le courant est limité à la fois par le taux de recombinaison et par charge d'espace. On obtient pour J une loi en V^3 :

$$J = \frac{125}{18} e \tau_h \mu_n \mu_p \frac{V^3}{d^5} \quad (45) \quad (20)$$

d) Régime de résistance négative

Il y a neutralité électrique : $n - p - p_r = 0$

Dans le régime semiconducteur, on avait $n > N_R$ dans tout le matériau. En faible injection, $n < N_R$ partout. Dans le régime de résistance négative $n < N_R$ vers la cathode et $n > N_R$ vers l'anode. On a $n = N_R$ à une abscisse x_i pour laquelle il y a en principe une discontinuité du champ électrique. La chute de potentiel se répartit de la façon suivante :

$$V = \int_0^{x_i} \mathcal{E}_< dx + \int_{x_i}^d \mathcal{E}_> dx$$

$\mathcal{E}_<$ et $\mathcal{E}_>$ sont respectivement les champs électriques dans les domaines $n < N_R$ et $n > N_R$.

Quand le courant augmente, x_i se déplace vers la cathode ($x = 0$).

L'augmentation de largeur de la région $n > N_R$, faiblement résistive ne suffit pas à compenser la diminution de largeur de la région résistive $n < N_R$. La résistance totale de la couche diélectrique diminue donc : résistance différentielle négative.

L'ensemble du comportement étudié est représenté sur la fig. 32.

Voyons dans quelle mesure cette théorie décrit nos résultats expérimentaux. La loi en V^2 aux champs faibles, correspondant à un courant électronique limité par charge d'espace, n'est pas vérifiée puisqu'on observe dans cette zone une croissance exponentielle du courant avec la tension (fig. 16 b). La loi quadratique à forte injection n'est pas observée non plus puisqu'on ne peut décrire assez loin cette portion de la caractéristique sans destruction thermique de l'échantillon ou au moins suppression du phénomène de résistance négative, et passage à l'état isolant d'un switch de mémoire (L'échauffement Joule provoque dans ce cas la

diffusion des impuretés et l'abaissement de leur concentration locale dans la région conductrice à un niveau correspondant à l'état isolant défini au chapitre précédent : haute impédance, conduction de type Poole-Frenkel).

Il est possible cependant d'obtenir une loi exponentielle dans la région $V < V_a$ de la caractéristique, en modifiant quelque peu le modèle utilisé par Lampert : au lieu de considérer un seul niveau d'impureté, on envisage une répartition en énergie de ces pièges, autour d'un niveau donné. Ce modèle paraît plus vraisemblable dans un matériau amorphe comme le nôtre ; du fait du désordre structural, l'environnement d'un atome d'impureté varie suivant la position spatiale de celui-ci. Il en résulte un élargissement du niveau correspondant. Nous ferons l'hypothèse simplificatrice que la distribution N_n en énergie est uniforme sur un intervalle de largeur $k_B T_t$ ⁽⁴²⁾. T_t est une température caractéristique de la distribution de pièges. On peut tenter de la définir physiquement comme la température à laquelle au cours du refroidissement qui termine la préparation de l'échantillon, l'effet de recuit cesse. On a donc une idée de la valeur de T_t :

$$300^\circ \text{ K} < T_t < 1100^\circ \text{ K}$$

Avec la répartition envisagée, le courant calculé est :

$$J = J_0 \exp \frac{\alpha E}{2 k_B T} \quad (21)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r}{e N_n d}$$

ϵ_r est la constante diélectrique HF de la silice,

N_n est la densité d'états par unité de volume et d'énergie,

d l'épaisseur de l'échantillon.

La fig. (16 c) montre la variation linéaire de $\log J$ avec E et permet de calculer N_n . On trouve

$$N_n = 3,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} (\text{eV})^{-1}$$

L'hypothèse que cette distribution est limitée à un intervalle $k_B T_t$ permet d'en déduire la concentration totale de pièges "vus" par le champ :

$$\text{pour } T_t = 300^\circ\text{K} : N_{nT} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{pour } T_t = 1100^\circ\text{K} : N_{nT} \approx 3,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Notons ici que l'impédance moyenne de cet état du système est beaucoup plus faible que celle de l'état isolant défini dans le cas du switch de mémoire. Pour une géométrie et un champ appliqué identiques, le rapport des courants est de l'ordre de $\frac{10^{-5} \text{ A}}{10^{-9} \text{ A}}$. La densité d'états doit donc être beaucoup plus faible pour l'état isolant du switch de mémoire.

Notons aussi que les valeurs expérimentales du rapport $\frac{V_{\text{amorçage}}}{V_{\text{maintien}}}$ sont assez élevées (~ 10 sur la fig. 16 a) pour justifier l'hypothèse de base du modèle de Lampert : $\sigma_n \ll \sigma_p$

Et ceci, d'autant plus que $\frac{\sigma_p}{\sigma_n}$ est une limite théorique du rapport $\frac{V_a}{V_m}$ qui peut être pratiquement considérablement réduit.

VI.2.2. Ionisation par choc

Une deuxième explication possible des caractéristiques à résistance négative est celle proposée par Wada, Fukuoka et Arizumi ⁽⁴⁷⁾, qui fait intervenir une ionisation par choc de niveaux d'impuretés. Cette théorie a été développée pour du germanium compensé et irradié par des électrons de 9 MeV, pour créer une forte densité de niveaux d'imperfection. La densité de porteurs est alors faible (de l'ordre de 10^{11} cm^{-3}) et les collisions inter-électroniques négligeables. Wada et al. obtiennent avec ce matériau des caractéristiques du type "switch de seuil", sur lesquelles on peut définir un champ d'amorçage E_a , et un champ résiduel ou "de soutien", E_s . Ces deux grandeurs sont calculées par la théorie de Kurosawa ⁽⁴⁸⁾. Le champ critique E_a est défini comme celui pour lequel l'avalanche s'amorce, c'est-à-dire celui pour lequel le taux de gain d'énergie $G(E)$ par les électrons dépasse le taux de pertes $L(E)$:

$$L(E) = \left[W_t(E) + W_e(E) + W_i(E) + W_{op}(E) \right] g(E) \quad (49) \quad (22)$$

E : énergie électronique,

$W_t(E)$: taux de capture par les pièges profonds,

W_i : probabilité d'ionisation de ces pièges,

W_e : probabilité d'émission $1s \rightarrow 2p$ dans le piège neutre,

W_{op} : fréquence de diffraction par les phonons optiques,

$g(E) \Delta E$: fraction de porteurs d'énergie comprise entre E et $E + \Delta E$

$$G(E) = W_e(E + E_e) g(E + E_e) + W_{op}(E + \hbar \omega_{op}) g(E + \hbar \omega_{op}) + 2 \int_{E + E_i}^{\infty} \frac{W_i(E') g(E')}{E' + E_i} dE' \quad (48) \quad (23)$$

E_i : énergie d'ionisation des états d'imperfection,

E_e : énergie d'excitation $1 s + 2 p$

Dans la gamme de température envisagée par Wada et al. 77° à 220°K, la plupart des électrons sont piégés dans les niveaux profonds. W_t et W_i jouent donc un rôle important :

W_t et W_{op} dominant dans le processus de pertes,
 W_i dans le gain.

Le taux d'ionisation par choc croît rapidement quand le champ électrique se rapproche du champ critique : dans cette zone le taux de capture par les pièges est négligeable. La conditions d'équilibre énergétique, après l'avalanche, donne le champ "de soutien" E_s :

$$e \langle \mu \rangle E_s^2 = \langle \text{pertes} \rangle \quad (24)$$

$\langle \mu \rangle$ est la mobilité moyenne (moyenne prise sur toutes les énergies électroniques possibles),
 $\langle \text{pertes} \rangle$, la perte d'énergie moyenne.

Au-dessus de 77°K, ces pertes s'effectuent surtout par transfert d'énergie vers des phonons acoustiques (collisions entre porteurs négligeables). La valeur de E_s ainsi obtenue dépend peu de la température.

Le champ d'amorçage E_a par contre dépend très fortement de la température, en l'absence d'une forte densité d'états profonds. Il décroît si vite lorsque T augmente qu'on ne peut pas observer de résistance négative au-dessus de quelque 220°K. Plus la densité de pièges est grande, plus cette variation avec T est lente. On obtient alors une résistance négative, d'autant plus marquée que la température est plus basse, ce qui est conforme à nos résultats expérimentaux.

VI.2.3 - Nucléation d'une phase électronique conductrice "métallique"

Un troisième modèle utilisable est celui proposé par B.K. Chakraverty ⁽⁴⁹⁾. Le switch de seuil est expliqué par la nucléation d'une phase électronique conductrice dans le matériau amorphe.

L'état de base du matériau, à 0°K, est supposé être le suivant : une bande de valence pleine, une bande interdite de largeur ϵ_g^0 , une bande de conduction vide. L'état isolant est thermodynamiquement plus stable que l'état métallique correspondant (énergie interne E_0 , énergie libre $\frac{3}{5} E_0$) si son énergie libre est plus faible. Celle-ci étant

$$F_S^0 = E_0 - \frac{\epsilon_g^0}{2}$$

l'état isolant sera stable si

$$\frac{\epsilon_g^0}{w} \geq \frac{4}{3}$$

où w est la largeur de la bande de valence de l'isolant, le fond de cette bande étant pris comme origine des énergies.

Lorsque la température augmente, l'énergie libre de la phase isolante se rapproche de celle du métal (la largeur de la bande interdite est réduite). On suppose aussi que cette largeur de bande interdite décroît linéairement quand le champ électrique appliqué E augmente :

$$\epsilon_g^0(E) = \epsilon_g^0 - \alpha E \quad (25)$$

L'énergie libre de la phase isolante est alors augmentée de $\frac{\alpha E}{2}$, alors que celle de la phase métallique est inchangée. La transition isolant - semiconducteur (du type Mott) est donc facilitée.

Considérons l'effet simultané de la température et du champ électrique. A température T finie, et champ nul, l'énergie libre de la phase isolante $F_s(T, 0)$ est minimum pour une concentration x_0 d'électrons dans la bande de conduction. Cette valeur d'équilibre est inférieure à l'énergie libre du métal à la température T , $F_m(T)$. La phase isolante est donc stable. On définit un champ E_{eq} pour lequel

$$F_s(T, E_{eq})_{\text{minimum}} = F_m(T)$$

Le minimum de F_s est alors obtenu pour $x_1 > x_0$ et l'état de base de la phase isolante (tous les électrons dans la bande de valence) est

$$\epsilon_V^0(E_{eq}) > \epsilon_V^0$$

E_{eq} est donc le champ pour lequel se produit une transition du 1^o ordre isolant - métal.

Le calcul donne comme valeur minimum de $F_s(T, E_{eq})$:

$$F_{s_{\min}}(T, E_{eq}) = N \epsilon_V^0(E_{eq}) - 2 n_1 k_B T$$

N est le nombre total d'électrons,
 n_1 le nombre d'électrons dans la bande de conduction

$$\left. \begin{array}{l} N \\ n_1 \end{array} \right\} \frac{n_1}{N} = x_1$$

On peut écrire de même pour $E > E_{eq}$

$$F_{s_{\min.}}(T, E) = N \epsilon_V^0(E) - 2 n_E k_B T$$

D'où :

$$F_{s_{\min}}(T, E) - F_{s_{\min}}(T, E_{eq}) = \alpha(E - E_{eq}) \left(\frac{N}{2} - n_E \right)$$

On voit donc qu'il existe un champ critique $E_c > E_{eq}$ pour lequel le minimum d'énergie libre de l'état isolant disparaît : $n_E = \frac{N}{2}$, soit $x = \frac{1}{2}$: cette fois encore $F_s = F_m$, mais cette fois la transition isolant-métal est du deuxième ordre.

L'ensemble de ce comportement est représenté sur la fig. 39. Soulignons que jusqu'ici la concentration de porteurs libres est une concentration d'équilibre, à la température du réseau :

$$n_1 = p_0 \exp \frac{-\epsilon_q}{2 k T}$$

(p_0 : fonction de partition des électrons de la bande de conduction)

$$\epsilon_q = \epsilon_q^0 (E) - \beta n \quad (49)$$

$$\rightarrow n = n_0 \exp \frac{\alpha E}{2 k T} \quad (n_0 : \text{concentration à champ nul})$$

$$\text{et } I = I_0 \exp \frac{\alpha E}{2 k_B T} \quad (26)$$

si la mobilité des porteurs est supposée indépendante du champ.

Lorsqu'on dépasse le champ d'équilibre, la nucléation s'amorce :

Cinétique de nucléation :

Les électrons et trous libres sont considérés comme un gaz classique, de pression effective:

$$p = 2 n (E) k T$$

Pour $E > E_{eq}$ ce gaz devient sursaturé par rapport à une phase plus dense, baptisée phase "liquide", c'est-à-dire métallique. Le taux de sursaturation est défini comme

$$R = \frac{n(E)}{n(E_{eq})} = \exp \frac{\alpha (E - E_q)}{2 k T}$$

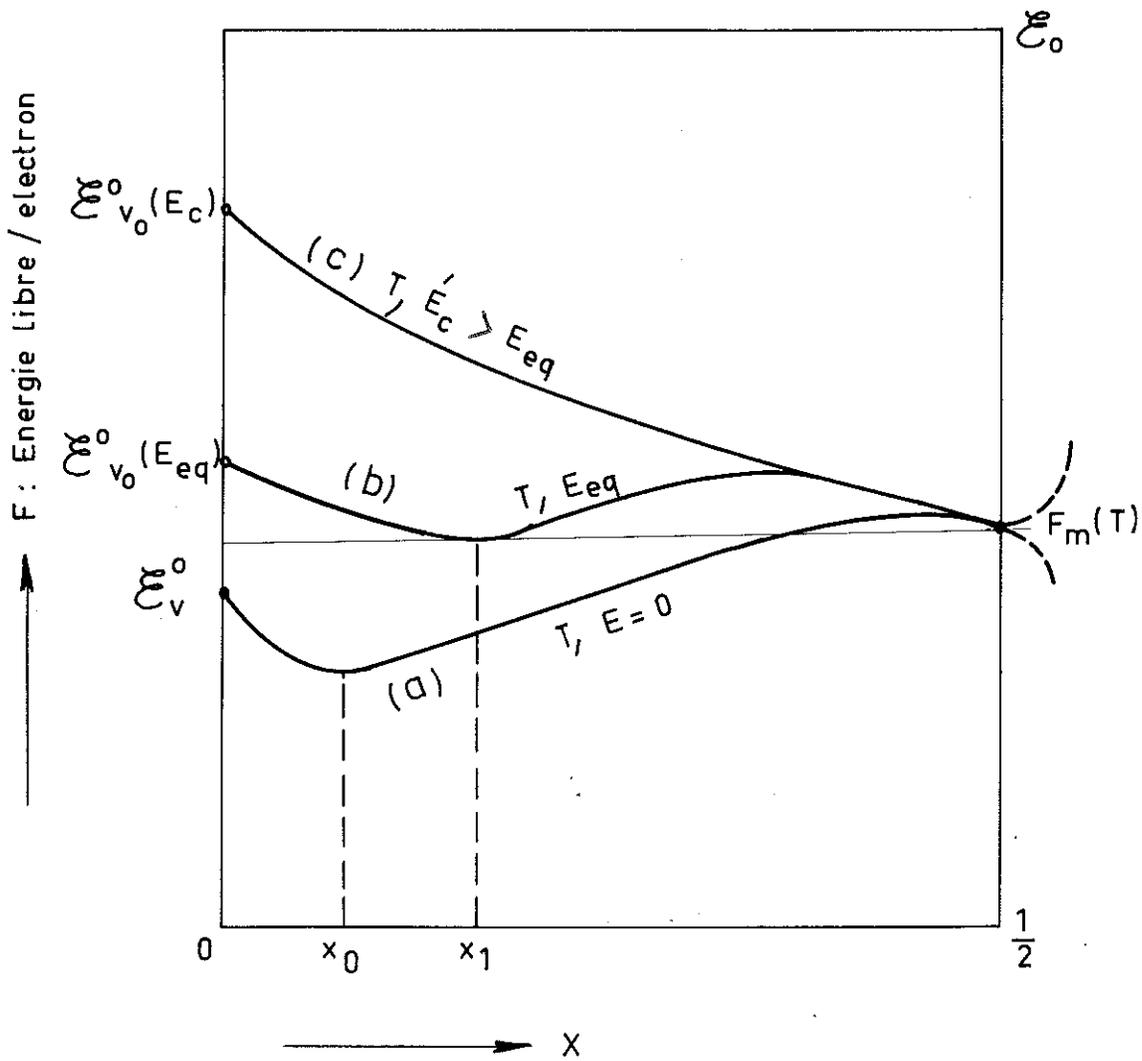


Fig: 39

FRACTION D'ELECTRONS DANS LA BANDE DE CONDUCTION

L'énergie libre disponible pour la condensation de la phase liquide est alors

$$\Delta F_V = \frac{k T}{\Omega} \ell_n R = \frac{\alpha}{2 \Omega} (E - E_q)$$

Ω étant le volume / électron de la phase condensée.

L'accroissement d'énergie libre due à la formation d'un noyau, ΔF_0 est

$$\Delta F_0 = \pi r^2 a_0 \Delta F_V + \pi r^2 (\sigma_{c-s} + \sigma_{c-m} + \sigma_{s-m})$$

$$+ 2 \pi r a_0 \sigma_{c-s}$$

$\pi r^2 a_0$: volume du noyau (en forme de disque)

σ_{c-s} , σ_{c-m} , σ_{s-m} : énergies interfaciales respectives

entre phase condensée et semiconducteur,
phase condensée et électrode métallique,
semiconducteur et métal.

Le champ critique pour lequel s'amorce la résistance négative est celui pour lequel la fréquence de nucléation devient égale à 1. Ce champ est alors indépendant de l'épaisseur de l'échantillon.

Ce modèle prévoit la caractéristique I (V) exponentielle observée avant le seuil de tension V_a : $I = I_0 \exp \frac{\alpha E}{2 k_B T}$

La fig. (16 c) permet de calculer

$$\begin{aligned} \alpha &= 10^{-28} && \text{en M K S A} \\ &= 6,4 \cdot 10^{-8} && \text{en } \frac{\text{eV}}{\text{V/cm}} \end{aligned}$$

Si cette théorie est valable, on peut alors écrire le gap de la silice comme ci-dessous :

$$\epsilon_g^0(E) = \epsilon_g^0 - \alpha E$$

soit :

$$\epsilon_g^0(E) = 8 - 6,4 \cdot 10^{-8} \cdot E$$

où $\epsilon_g^0(E)$ est en eV et E en V cm⁻¹

Comme E est toujours inférieur à 10^8 V/cm, on a :

$$\boxed{\varepsilon_g^0(E) > 5 \text{ eV}, \quad \forall E}$$

Une conductivité par ce processus est donc bien improbable.

Si la réduction d'une bande interdite aussi large que celle de la silice paraît difficile, on peut cependant appliquer le même raisonnement à l'intervalle qui sépare un niveau d'impureté de la bande de conduction. Si l'on admet que cet intervalle s'annule pour le champ critique E_c correspondant au switching, on peut alors calculer sa profondeur à champ nul.

$$I^0(E) = I^0 - \alpha E$$

$$I^0(E_c) = 0 \Rightarrow I^0 = \alpha E_c$$

$$\alpha = 6,4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{eV}}{\text{V/cm}}$$

$$E_c = 5 \cdot 10^6 \text{ V/cm} \quad (\text{fig. 16 a})$$

$$\Rightarrow \boxed{I^0 = 0,32 \text{ eV}}$$

VI.2.4 - Mécanisme thermique

La résistance négative peut enfin s'expliquer d'un point de vue macroscopique par un mécanisme purement thermique. Quel que soit le processus de conduction ou d'avalanche envisagé, on aboutit à un échauffement du spécimen proportionnel à la puissance électrique VI dissipée, et inversement proportionnel à la conductivité thermique du matériau. De même, on peut toujours décrire la dépendance du courant par rapport à la température par $\frac{V}{I} = R(\theta) = R_0 \exp \left[\frac{\Delta E}{k_B} \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta_0} \right) \right]$ (27)

où θ_0 est la température du milieu ambiant. Collins (50) a montré que la résolution simultanée de ces deux équations conduit à une caractéristique courant-tension à résistance négative.

C O N C L U S I O N

Le but de cette étude était donc d'analyser les divers modes possibles de conduction dans une couche mince de silice vitreuse préparée sur un substrat de silicium cristallin.

Nous avons vu que dans l'état initial, cette structure (complétée par une grille - électrode métallique évaporée) présente une conductivité électrique extrêmement faible (jusqu'à 10^{-13} Ω/cm) partiellement ionique et partiellement électronique. Un "forming" (diffusion thermique du métal de l'électrode, ou claquage électrique) permet de modifier définitivement les propriétés conductrices de la structure : on observe alors des caractéristiques courant - tension du type "switch de seuil" ou, plus généralement, du type "switch de mémoire". Quelques explications possibles ont été proposées pour ces deux phénomènes :

- switch de mémoire :

Dans l'état isolant la conduction est électronique par émission Poole-Frenkel. Le passage à l'état conducteur est expliqué par précipitation d'une phase métallique, ou bien par l'augmentation de la concentration d'impuretés, provoquant le passage à une conduction par bande d'impuretés, de type métallique.

- switch de seuil :

Les caractéristiques à résistance négative observées peuvent être interprétées par diverses théories : double injection, ionisation par choc, nucléation d'une phase électronique conductrice, mécanisme purement thermique.

La presque totalité de ces modèles est basée sur l'existence d'une concentration locale d'impuretés créant des centres recombinants, des niveaux pièges, etc... Malheureusement, avec les modes de "forming" utilisés, ni la concentration d'impuretés

introduites, ni même bien souvent leur nature (fig. 21 b) et c)) ne sont contrôlables. Toutes les données quantitatives sont donc valables pour un point de mesure d'un échantillon donné. La seule chose reproductible d'un échantillon à un autre est la nature du phénomène étudié.

Il aurait été intéressant de contrôler la nature et la concentration d'impuretés en préparant des échantillons par le procédé d'émaillage : utilisation d'une poudre de silice pure qu'on "dope" avec la quantité voulue d'impureté connue, fusion et vitrification par refroidissement rapide. Cette étude reste à faire.

REFERENCES

1. B.E. Deal, Sklar, Grove, Snow, J. Electr. Soc. 114, 226 (1967)
2. Revesz, J. Electr. Soc. 114, n° 6, June 1967, p. 629
3. Balk, Electrochem. Soc. Meeting, San Francisco, May 1965, Abst. 109
4. Zarzycki G., "The bond angle Si - O - Si in vitreous silica". "Verres et réfractaires", 11, 3 (1957)
5. N.F. Mott, Advan. Phys., 16 (1967) 49
6. R.H. Doremus, J. Electr. Soc. 115, n° 2, 181 (1968)
7. G.W. Morey, "The properties of glass", 2nd ed. p. 465, Reinhold Publishing Corp., New-York 1954
8. W.A. Pliskin, D.R. Kerr, J.A. Perri, Thin Glass Films, p. 257 - 320
9. A.K. Jonscher, Thin Solid Films (1967) 213 - 234
10. R.H. Doremus in "Modern Aspects of the vitreous state", Vol. 2 p. 1, J.D. Mackenzie Editor, Butterworths, London 1962
11. A.E. Owen in "Progress in Ceramic Science", Vol. 3 p. 84, J.E. Burke Editor, Pergamon London 1963
12. Joffé A., Kurchatov T. and Sinelinkov K. 1927, J. Math. Phys. Mass. Inst. Techn., 6, 133
13. J.R. Johnson, R.H. Briston, and H.H. Blan, J. Am. Ceram. Soc., 34, 165 (1951)
14. Von Hippel et Maurer, Phys. Rev. 1941, 59, 820
15. N. Klein, H. Gfani, IEEE Trans. on El. Dev. vol. ED 13, n° 12 (1966)
16. Fröhlich, Phys. Soc., Reports on Progress in Physics, 1939, 6, 411
17. Goodman, Lawson, Schiff, Phys. Rev. 1947, 71, 191
18. Whitehead, "Dielectric Breakdown of Solids", p. 50, General Editors : Jackson, Fröhlich, Mott (Oxford)
19. T. Hayashi and T. Niimi, Jap. J. Appl. Physics, 3 (1964) 500 - 501
20. H. Kuwano, H. Ariyoshi and T. Niimi, Jap. J. Appl. Phys. 4 (1965) 383 - 384
21. A. Mead, Phys. Rev. 128 (1962) 2088
22. I.T. Johansen, J. Appl. Phys. 37 (1966) 499

23. T.E. Hartman, J.C. Blair and R. Bauer, J. Appl. Phys. 37 (1966) 2468
24. H. Hirose and Y. Wada, Japan J. Appl. Phys. 4 (1965) 639
25. Servini, Jonscher, Thin Films, 3 (1969) 341 - 365
26. W. Schottky, Zeits. für Physik 113, 367 - 414 (1939)
27. Frenkel, Phys. Rev. 54 (1938) 647
28. B.A. Padovani et G.G. Sumner, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3744
29. Kohn, cité dans Mott and Davis, Phil. Mag. 17, 1269 (1968)
30. J.M. Stevels, Lecture presented at the NATO Summer course on "Amorphous Semiconductors", University of Gent, Belgium 1969
31. A.D. Pearson, W.R. Northover, J.F. Dewald, and W.F. Peck, Jr., Advances in Glass Technology, p. 357 (1962) and ibid. Pt. 2, p. 144 (Plenum Press, New York, 1963)
32. J.F. Dewald, A.D. Pearson, W.R. Northover, and W.F. Peck, J. Electrochem. Soc., 109, 243 c (1962)
33. D.L. Eaton, J. Am. Ceram. Soc., 47, 554 (1964)
34. S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Letters, 21, 1450 (1968)
(Ovonic Memory Switch)
35. Pearson, Lecture (4) presented at the NATO Summer Course, Memory and Switching in Semiconducting Glasses,
36. Handbook of Chemistry and Physics, 39th Edition, Chemical Rubber Publishing Co.
37. Pearson et Bardeen, Phys. Rev. 75, 865 (1949)
38. Castellani et Seitz, Semiconducting Materials (edited by H.K. Henish) Butterworths, London (1951)
39. Debye et Conwell, Phys. Rev. 93, 693 (1954)
40. Pfister, Communication privée,
41. Mott and Davis, Phil. Mag. 17, 1269 (1968)
42. Rose, Phys. Rev. 97, 1538, 1955
43. R.H. Bube, J. Appl. Phys. 31, 2239 (1960)
44. F.H. Nicoll, R.C.A. Review 19, 77 (1958)
45. Murray et A. Lampert, Phys. Rev. 125, 1, p. 126 (1962)
46. N.F. Mott and R.W. Gurney, Electronic processes in Ionic crystals (Oxford University Press, New-York (1940), 1ère éd., page 172
47. Wada, Y. Fukuoka et T. Arizumi, Journ. of the Phys. Soc. of Japan, Vol. 25, n° 1, p. 165 - 173 (Juin 1968)

48. Kurosawa, J. Phys. Soc. Japan, 20 (1965) 1405
49. B.K. Chakraverty, Communication présentée à la Conférence de Cambridge (Sept. 1969) "Metal Insulator transition nucleation of a conducting phase in amorphous semiconductors"
50. F.M. Collins, Lecture presented at the NATO Summer course on amorphous semiconductors, University of Gent, Belgium (1969)
51. Hetherington G. and Jack K.H., 1962, Phys. Chem. Glasses, 3, 129