

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références.....	6
Chapitre 1 : Introduction des oxydes à grande permittivité dans les dispositifs de la nanoélectronique.....	7
I Le transistor à effet de champ métal-oxyde-semiconducteur (MOSFET)....	8
I-A Contexte historique et économique.....	8
I-A.1 Le transistor.....	8
I-A.2 Feuille de route (ITRS).....	10
I-B Contexte technologique : la miniaturisation.....	12
I-B.1 Réduction de la longueur de grille L_G	13
I-B.2 Augmentation de la mobilité des porteurs μ dans le canal.....	14
I-B.3 Augmentation de la densité de capacité C_{ox}/S	16
REDUCTION DE L'EPATISSEUR DE L'OXYDE DE GRILLE.....	16
CONSTANTE DIELECTRIQUE ET EOT.....	17
MATERIAUX.....	18
II Les mémoires.....	19
II-A La mémoire non volatile (NVM).....	20
II-A.1 Principe de fonctionnement.....	20
II-A.2 Evolution technologique et matériaux.....	21
II-B La mémoire vive dynamique (DRAM).....	23
II-B.1 Principe de fonctionnement.....	23
II-B.2 Evolution technologique et matériaux.....	23
III Critères de définition et choix des futurs diélectriques à grande permittivité.....	25
Conclusion.....	30
Références.....	31
Chapitre 2 : Avantages et inconvénients des oxydes de métaux de transition/terres rares comme alternative à SiO₂ en nanoélectronique..	33
I Propriétés générales d'oxydes de métaux de transition et de terres rares.....	34
I-A Configuration électronique externe, contraction lanthanidique,	

stœchiométrie.....	34
I-B Etat de cristallisation et stabilité des phases.....	36
I-B.1 Les oxydes de métaux de transition ZrO ₂ et HfO ₂	36
I-B.2 Les oxydes de terre rare.....	39
I-B.3 Etat de cristallisation et nanoélectronique.....	40
I-C Constante diélectrique (permittivité) κ et phase cristallographique.....	42
I-D Structure de bandes et courant de fuite.....	43
I-D.1 Largeur de bande interdite et constante diélectrique.....	43
I-D.2 Décalages des bandes de valence et de conduction par rapport à celles du substrat semi-conducteur et courant de fuite.....	44
I-E Stabilité vis-à-vis du substrat et formation d'une couche interfaciale.....	46
I-E.1 Cas du silicium.....	47
I-E.2 Cas du germanium.....	49
I-E.3 Avantages et inconvénients d'une couche interfaciale.....	50
I-F Cas particulier des lanthanides : hygroscopité et incorporation du carbone	50
I-F.1 Etat massif.....	51
I-F.2 Cas de films minces.....	53
II Méthodes de préparation.....	55
II-A Epitaxie par jets moléculaires.....	56
II-B Dépôt physique en phase vapeur.....	56
II-C Dépôt chimique en phase vapeur.....	57
II-D Comparaison des différentes méthodes.....	58
II-E Dépôt chimique de couches atomiques : principe et paramètres.....	59
II-E.1 Principe.....	59
II-E.2 Précurseurs.....	60
II-E.3 Etat de surface du substrat.....	61
II-E.4 Températures de croissance et d'évaporation.....	62
II-E.5 Cycles.....	62
Conclusion.....	64
Références.....	65

Chapitre 3 : Méthodologie : mesure des paramètres structuraux et chimiques et des propriétés électriques.....	71
I Contexte de l'étude.....	72
II Qualification structurale, chimique et électrique.....	73
II-A Qualité structurale.....	73
II-A.1 Ellipsométrie spectroscopique : épaisseur du film.....	73
II-A.2 Diffraction de rayons X en incidence rasante : état de cristallisation et structure cristallographique.....	74

II-A.3 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier : liaisons chimiques.....	75
II-B Qualification chimique.....	76
II-B.1 Spectroscopie de photoélectrons : topographie des liaisons chimiques	76
II-B.2 La spectroscopie de masse d'ions secondaires par temps de vol : profils élémentaires.....	76
II-C Qualité électrique.....	77
II-C.1 Courbe C-V : mesure de CET, κ et D_{it}	77
DEFINITIONS DES TENSIONS DE BANDE PLATE V_{FB} ET DE SEUIL V_{TH}	78
ALLURE DE LA COURBE C-V.....	79
DETERMINATION DE CET.....	80
DETERMINATION DE κ	81
DETERMINATION QUALITATIVE DE D_{it}	82
II-C.2 Courbe G_p -V : mesure quantitative de D_{it}	82
III Structure atomique et analyse élémentaire à l'échelle nanométrique.....	84
III-A Analyses structurales sur vue plane.....	86
III-A.1 Diffraction électronique d'aire sélectionnée : état de cristallisation, structure cristallographique.....	86
PRINCIPE.....	86
PHASES ETUDIEES ET RESULTATS.....	87
III-A.2 Champ clair/Champ sombre : état de cristallisation, taille des nanocristaux..	89
III-B Analyses structurales et chimiques sur section transverse.....	90
III-B.1 Microscopie électronique en transmission à haute-résolution (MEHR) : mesures d'épaisseur, état de cristallisation, structure cristallographique.....	90
III-B.2 Microscopie électronique en mode balayage et détection annulaire en champ sombre : repérage et préparation de l'expérience EELS en mode balayage.....	93
III-B.3 Spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons : analyse élémentaire.....	94
LE SPECTRE EELS.....	95
DISTRIBUTIONS CARACTERISTIQUES ETUDIEES.....	96
ARTEFACT : EMISSION DIFFUSE DU CANON.....	97
SPECTRE-LIGNE.....	98
QUANTIFICATION.....	98
POSITIONNEMENT DES INTERFACES ET RESOLUTION SPATIALE DES PROFILS ELEMENTAIRES.....	104
STRUCTURES FINES AU SEUIL DES DISTRIBUTIONS CARACTERISTIQUES (ELNES = ENERGY LOSS NEAR-EDGE STRUCTURES).....	108
III-B.4 Dommages dus à la sonde.....	112
Conclusion.....	116
Références.....	117
Chapitre 4 : Films minces à base de l'oxyde binaire La_2O_3 déposés par ALD sur substrat de silicium.....	121
I Réactivité des films La_2O_3	122

I-A	Hygroscopicité et sensibilité au carbone.....	122
I-B	Réversibilité de l'hygroscopicité et de l'incorporation du carbone.....	125
I-C	Discussions et réactivité avec le fluor.....	130
II	Stabilisation de la phase hexagonale h-La ₂ O ₃	132
II-A	Stabilisation de la phase hexagonale de La ₂ O ₃ dans les films minces.....	132
II-B	Phase hexagonale de La ₂ O ₃ observée en MET-EELS.....	134
III	Ingénierie des films ALD à base de La ₂ O ₃ hexagonal.....	137
III-A	Stabilisation de la phase hexagonale de La ₂ O ₃ en fonction du choix des précurseurs ALD.....	138
III-B	Optimisation de la couche interfaciale en fonction du choix des précurseurs.....	140
III-C	Propriétés électriques.....	145
III-C.1	Epaisseur équivalente de capacité et constante diélectrique.....	146
Conclusion.....		151
Références.....		152

Chapitre 5 : Films minces à base de l'oxyde ternaire La_xZr_{1-x}O_{2-δ} déposés par ALD sur substrat de silicium.....	153	
I	Hygroscopicité, sensibilité au carbone et au fluor.....	154
II	Phases stables dans les films LaZrO.....	155
III	Composition chimique des films.....	161
IV	Ingénierie des films ALD LaZrO.....	162
IV-A	Couche interfaciale.....	162
IV-B	Propriétés électriques.....	166
IV-B.1	Epaisseur équivalente de capacité et constante diélectrique.....	166
IV-B.2	Densité d'états d'interface.....	168
Conclusion.....		169
Références.....		170

Chapitre 6 : Films minces à base d'oxyde de zirconium dopés au lanthane déposés par ALD sur substrat de germanium.....	171	
I	Etat structural et chimique de films ZrO ₂ dopés au lanthane.....	172
I-A	Morphologie des films bruts d'élaboration et recuits.....	173
I-B	Etat structural et chimique de l'interface.....	173
I-C	Etat chimique et structural en fonction de l'épaisseur du film.....	176
I-C.1	Analyses ToF-SIMS en fonction de l'épaisseur des films.....	176
I-C.2	Phases stabilisées en fonction de l'épaisseur des films.....	179

II Propriétés électriques.....	179
II-A CET, κ et état chimique des films.....	179
II-B D_{it} et état chimique et structural d'interface.....	181
Conclusion.....	182
Références.....	183
 Conclusion générale.....	 185
Référence.....	190
 Annexe 1 : Paramètres d'élaboration des films étudiés.....	 191
 Annexe 2 : Préparation d'échantillons de MET.....	 193
 Annexe 3 : Le microscope électronique à transmission.....	 195
 Annexe 4 : Diagrammes de diffraction électronique simulés.....	 205
 Annexe 5 : Calculs <i>ab initio</i> - ELNES.....	 209

Introduction générale

Depuis plusieurs décennies, l'industrie de la microélectronique réussit à diminuer la taille de ses composants électroniques avec une efficacité et une régularité remarquables. Le transistor MOS (Métal-Oxyde-Semiconducteur) est ainsi passé d'une longueur de grille de plusieurs microns en 1971 à quelques dizaines de nanomètres actuellement. Le couple Si/SiO₂ au cœur des dispositifs de la microélectronique est un allié de choix pour réaliser cette miniaturisation, car c'est un système naturel qui présente un ensemble de qualités intrinsèques inégalées à ce jour. Cependant, l'âge d'or de la silice semble être arrivé à son terme. En effet, la feuille de route définie par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) lui impose, pour continuer d'améliorer les performances des composants, une épaisseur subnanométrique problématique à cause de l'apparition de courants de fuite importants dus à l'effet tunnel entre la grille et le substrat ainsi que de nombreux claquages.

Pour continuer l'optimisation des performances en limitant les modifications de l'architecture MOS, une autre voie est apparue : l'introduction des matériaux à grande permittivité (ou constante diélectrique) κ . Ces matériaux, dits couramment « high- κ », autorisent l'augmentation de la densité de capacité de l'oxyde de grille tout en gardant une épaisseur physique acceptable de façon à limiter le courant de fuite. L'introduction d'oxydes à plus grande permittivité que SiO₂ dans les dispositifs de la nanoélectronique a déjà commencé. En effet, la substitution de la silice SiO₂ par l'oxynitride SiON ou par l'alumine Al₂O₃ a été réalisée avec succès. Cependant, les constantes diélectriques de ces oxydes restent

modérées (κ compris entre 6 et 9), ce qui rend leur utilisation limitée dans le temps. Plus récemment, à la fin de l'année 2007, INTEL a introduit avec succès dans ses nouveaux transistors l'oxyde d'hafnium HfO_2 , de grande permittivité, proche de 20. Cependant, continuer la miniaturisation des dimensions du composant, ainsi que l'augmentation des performances nécessaires pour suivre les spécifications de la feuille de route ITRS, impose l'introduction de matériaux de permittivité encore plus grande, notamment pour l'application DRAM. Ce remplacement ne peut malheureusement pas se réaliser sans obstacles à franchir, car il est impossible d'obtenir avec le couple Si/« high- κ » tous les avantages qu'avait le couple Si/SiO₂. En effet, le cahier des charges est très contraignant. Au-delà d'une grande permittivité, le diélectrique doit avoir, entre autres nombreux prérequis, un état structural et chimique dans son volume et à l'interface avec le substrat semiconducteur homogène et contrôlé.

Si l'on considère les innombrables travaux de revue relevant de la recherche d'un matériau à grande permittivité susceptible de remplacer la silice comme oxyde de grille [Wilk2001] [Houssa2006] [Robertson2006] [Wong2006], les résultats présentés se concentrent essentiellement sur les performances des films minces réalisés à partir des ces matériaux une fois intégrés dans une structure MOS. Quelques études s'investissent dans la connaissance des caractéristiques du matériau responsables de ces propriétés électriques. Parmi ces travaux, même si l'état structural du film est parfois étudié par diffraction de rayons X ou même par microscopie électronique en transmission (MET), rares sont les travaux qui abordent l'analyse de la composition chimique du film. Dans ce travail de thèse, nous proposons de démontrer qu'une description détaillée de l'état structural et chimique du film et de son interface avec le substrat peut fournir des éléments de réflexion indispensables pour tirer profit d'une corrélation avec les propriétés électriques du film. L'unique méthode qui permet d'accéder à ces informations à l'échelle nanométrique et en même temps d'avoir une visualisation directe de l'empilement à l'échelle micrométrique est la microscopie électronique en transmission (MET) couplée à la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS). Avec les progrès technologiques de ces dernières années autour de la source d'électrons des microscopes, des corrections d'aberrations, des détections d'électrons et surtout des capacités informatiques, l'expérience de MET-EELS a pris une nouvelle dimension. En particulier, avec le microscope Tecnai F20 acquis au CEMES mi-2004 (canon à émission de champ, correction d'aberration sphérique, caméra 2k x 2k, spectromètre et filtre en énergie avec caméra 2k x 2k, balayage de sonde, détection annulaire en champ sombre), il est devenu possible d'aborder

simultanément l'analyse structurale (image haute résolution sans délocalisation des contrastes) et chimique (spectre de pertes d'énergie d'électrons en chaque point balayé par une sonde nanométrique) des interfaces avec une très bonne résolution spatiale pour répondre à des problématiques matériaux où les phénomènes se passent l'échelle subnanométrique. Connaître de façon quantitative l'influence de la nature des phases stabilisées et de leur étendue spatiale sur les propriétés électriques aura un impact sur le choix de modifier les paramètres de préparation du film qui permettront d'éliminer les phases ou les états de cristallisation qui nuisent à l'optimisation du composant final.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration qui a démarré en 2004 entre le laboratoire italien MDM (Materials and Devices for Microelectronics) et notre laboratoire, le CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales). MDM et CEMES avaient déjà collaboré dans le cadre du programme européen NEON sur les mémoires non volatiles à nanocristaux de Si implantés dans une couche de silice.

Le laboratoire MDM, situé sur le site de STMicroelectronics (Numonyx) près de Milan est impliqué dans la croissance et la caractérisation de films minces d'oxydes à grande permittivité susceptibles de remplacer la silice dans les futurs dispositifs de la nanoélectronique. MDM a une expérience dans le dépôt de films d' Al_2O_3 , de ZrO_2 , d' HfO_2 et de TiO_2 . En 2004, MDM démarrait une campagne d'étude des oxydes de métaux de terres rares et avait commencé l'étude de films minces de Lu_2O_3 et d' Yb_2O_3 préparés par dépôt chimique de couches atomiques (ALD = Atomic Layer Deposition). Les performances et la maturité de cette méthode sont propices à un transfert industriel. Un objectif majeur était de mettre en évidence la stabilité thermodynamique ou non de ces oxydes au contact avec le silicium et le germanium. La question reste de très grande importance puisque les dispositifs subissent des recuits haute température pendant la fabrication. Si une couche interfaciale de faible permittivité se forme pendant le recuit, cela affectera inévitablement la densité de capacité totale du dispositif. Après le dépôt des films, les propriétés structurales, morphologiques, la composition et les caractéristiques électriques sont mesurées avec les outils d'analyse disponibles à MDM. Cependant, aucune de ces méthodes ne pouvaient apporter une mesure quantitative des paramètres relatifs à la couche interfaciale à l'échelle de cette couche.

Le CEMES a pour objectif, entre autres, d'établir les relations entre l'architecture atomique et les propriétés physiques et chimiques des matériaux et des nanomatériaux. Notre groupe de recherche, intitulé "nanomatériaux" (nMat), à l'intersection entre sciences des matériaux et nanotechnologies, soutient des activités dans les domaines de la nanoélectronique, du nanomagnétisme et de l'optique. Au sein de ce groupe, l'équipe de recherche à laquelle nous appartenons s'intéresse plus particulièrement au développement de nouvelles architectures de très petites dimensions destinées à être utilisées dans des technologies existantes, émergentes ou prospectives de l'électronique. Au sein de cette équipe, nous participons aux études relatives au développement du transistor MOS ultime en mettant en œuvre des méthodes de caractérisations physiques à l'échelle nanométrique comme par exemple la microscopie électronique en transmission et ses techniques associées.

Les compétences complémentaires de MDM et du groupe nMat ont conduit à l'émergence d'une étroite collaboration entre nos deux laboratoires. L'équipe de chercheurs de MDM voulait améliorer la connaissance des films qu'elle préparait et dont elle connaissait la qualité et nMat avait pour objectif de contribuer au développement de nouveaux matériaux relatifs à l'oxyde de grille du transistor avec un incontournable outil d'observation directe à l'échelle atomique.

La collaboration a donc démarré en 2004 avec l'étude de l'oxyde de métal de terre rare Lu_2O_3 . Début 2006, cette collaboration s'est confortée au sein du programme européen REALISE (Rare Earth oxyde Atomic Layer deposition for InnovationS in Electronics, 2006-2009) avec comme objets d'étude les oxydes binaire La_2O_3 et plus tard ternaire $\text{La}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, dont les constantes diélectriques recherchées sont supérieures à celle de HfO_2 . L'objectif de ce projet européen est double. D'une part, il doit permettre la préparation par dépôt chimique de couches atomiques (ALD) d'oxydes de terre rare avec un contrôle subnanométrique. Ensuite, il doit permettre l'intégration de ces films minces dans des mémoires et des condensateurs innovants. Il regroupe pour cela 10 partenaires venant de 7 pays. Cinq partenaires sont académiques (Tyndall National Institute, CNR-INFM-MDM National Laboratory, CEMES-CNRS, University of Helsinki et University of Liverpool) et cinq partenaires viennent du milieu industriel (SAFC Hitech, ASM Microchemistry, ST Microelectronics, Qimonda et NXP Semiconductors). Chaque partenaire apporte une expertise particulière dont la réalisation de précurseurs ALD adéquats, la conception de fours ALD adaptés, la modélisation de la croissance des films, la définition de paramètres de dépôt optimisés, l'analyse structurale et chimique des films à l'échelle nanométrique en relation avec

les propriétés électriques, la réalisation de composants et le test électrique de ces composants. Mon travail de thèse a démarré dans ce contexte.

Ce mémoire est divisé en 6 chapitres. Le chapitre 1 expose le contexte technologique de l'introduction des oxydes à grande permittivité dans les dispositifs de la nanoélectronique. Il a également pour objectifs de rappeler l'état de l'art et le cahier des charges associés à cette introduction. Nous présentons dans le chapitre 2 les propriétés des oxydes de métaux de transition/terres rares, avec un accent particulier porté sur ceux que nous allons présenter dans ce travail - La_2O_3 et ZrO_2 - qui sont comparés à celui déjà introduit dans certains dispositifs par INTEL - HfO_2 . Une étude de la réactivité de ces oxydes, en particulier de l'hygroscopicité de La_2O_3 , sera détaillée. L'influence de la méthode de dépôt sur la structure des films, ainsi que notre choix d'utiliser l'ALD, seront également présentés. Le chapitre 3 présente l'ensemble des techniques mises en œuvre à MDM et au CEMES qui vont nous permettre de décrire les films. Les qualifications structurales, chimiques et électriques réalisées à MDM seront mises en relation avec l'étude au niveau atomique de la structure et de la chimie obtenue au CEMES par les techniques de la microscopie électronique en transmission. Les résultats que nous avons obtenus pour les empilements $\text{Si}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Si}/\text{La}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{La/Zr} \sim 0,15$) et Ge/ZrO_2 dopé au lanthane font l'objet des chapitres 4, 5 et 6, respectivement. Les films ALD que nous étudions sont tous cristallins après recuit. Un accent particulier sera mis sur la recherche de la phase cristalline de plus grande permittivité et l'optimisation de la couche interfaciale structurale et/ou chimique qui se forme inévitablement entre le substrat et le diélectrique, en relation avec la minimisation de l'épaisseur équivalente de l'oxyde de l'empilement déduite des mesures électriques.

Références

- [Houssa2006] M. Houssa, L. Pantisano, L.A. Ragnarsson, R. Degraeve, T. Schram, G. Poutois, S. De Gendt, G. Groeseneken et M.M. Heyns, *Mat. Sci. Eng.* **R 51**, 37 (2006)
- [Robertson2006] J. Robertson, *Rev. Prog. Phys.* **69**, 327 (2006)
- [Wilk2001] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**(10), 5243 (2001)
- [Wong2006] H. Wong et H. Iwai, *Microelec. Eng.* **83**, 1867 (2006)

Chapitre 1

Introduction des oxydes à grande permittivité dans les dispositifs de la nanoélectronique

L'expression *high- κ dielectrics* (diélectriques à grande permittivité), utilisée maintenant couramment dans le monde de la microélectronique, désigne une famille de matériaux isolants de grande constante diélectrique ou permittivité κ , envisagés pour remplacer la silice ($\kappa > 3,9$) dans les dispositifs de la nanoélectronique. L'implémentation de ces matériaux résulte de stratégies développées pour poursuivre la miniaturisation des composants de la microélectronique selon la tendance indiquée par la loi de Moore. Dans ce contexte, les oxydes de métaux de transition / terres rares sont considérés comme des candidats sérieux [Wilk2001].

Il y a deux principaux domaines d'application dans lesquels les diélectriques à grande permittivité sont impliqués. Dans les deux cas, le diélectrique est dans des structures à trois couches constituant des cellules capacitives. Pris en sandwich entre un métal et un

semiconducteur (MIS = Metal Insulator Semiconductor), le diélectrique permet de moduler la concentration des porteurs du semiconducteur adjacent dans un transistor à effet de champ (MOSFET = Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) ou d'isoler des pièges de charge discrets dans les mémoires non volatiles (NVM = Non Volatile Memory). Pris entre deux métaux (MIM = Metal Insulator Metal), le diélectrique est utilisé pour stocker des charges pour des applications mémoires vives dynamiques (DRAM = Dynamic Random Access Memory).

Dans ce premier chapitre, nous rappelons les notions importantes relatives au transistor MOS et les principales solutions technologiques et solutions matériaux qui ont accompagné son succès jusqu'à aujourd'hui. De la même façon, nous considérons le domaine d'application des mémoires. Nous présentons ensuite les exigences qu'impose l'introduction des futurs diélectriques à grande permittivité dans les dispositifs de la nanoélectronique et les choix de matériaux qui en résultent.

I Le transistor à effet de champ métal-oxyde-semiconducteur (MOSFET)

I-A Contexte historique et économique

I-A.1 Le transistor

L'effet transistor est comparable à celui d'un interrupteur : le passage d'électrons entre deux bornes de ce composant (appelées source et drain) est autorisé s'il y a présence d'un potentiel électrique sur une troisième électrode (la grille). Sa structure est présentée sur la Figure 1-1. Quand une tension est appliquée à la grille, un champ électrique transversal (vertical) est induit dans le substrat semiconducteur et une couche de conduction, appelée canal, peut être créée sous l'oxyde de grille. Le flux longitudinal de porteurs dans le canal peut finalement être induit par un champ électrique longitudinal (horizontal) appliqué entre les

électrodes source et drain. L'oxyde de grille isolant entre la grille et le substrat empêche les porteurs de la grille de pénétrer dans le canal.

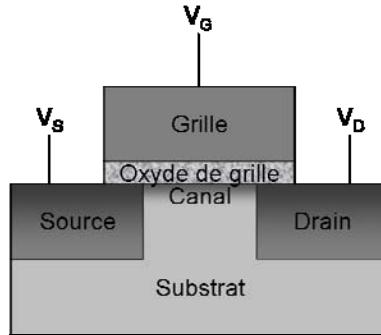


Figure 1-1 : structure d'un transistor métal-oxyde-semiconducteur.

Le concept du transistor MOS a été présenté par Julius Edgar Lilienfeld en 1927 [Lilienfeld1927] et le premier transistor a été conçu en 1947 par des chercheurs de la compagnie Bell Téléphone, John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain, qui ont reçu pour cela le prix Nobel de physique en 1956 (Figure 1-2).

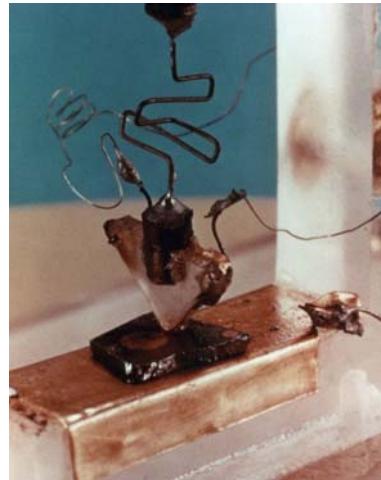


Figure 1-2 : premier transistor créé par John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain en 1947.

En 1958, Jack Kilby invente le circuit intégré en fabriquant cinq composants sur le même substrat [Kilby1964]. C'est en 1960 que Dawon Kahng et John Attala ont présenté le premier transistor MOS utilisant le silicium comme substrat et la silice comme oxyde de grille [Kahng1960]. Ce sera une révolution cruciale de la technologie MOSFET qui, accompagnée de l'invention de la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) basée sur la complémentarité des transistors à effet de champ fonctionnant par transport soit

d'électrons soit de trous et de la technologie planaire, a donné naissance au premier microprocesseur en 1971.

Depuis sa création, la structure MOSFET a connu d'importants développements sans que le concept ne soit changé. La grille de contrôle présente toujours les deux états ON et OFF définis par le passage du courant entre la source et le drain. Pendant des décades, un effort continu a été fourni pour améliorer les performances de l'état ON et réduire la consommation de l'état OFF. L'importance donnée à ces deux états correspond à deux types d'applications des transistors MOS :

- **les transistors à hautes performances** (HP = High Performance) pour les applications logiques, essentiellement utilisés dans les ordinateurs et les serveurs. Dans ces transistors, il est important d'améliorer la vitesse de calcul. Les performances de l'état ON doivent être améliorées mais la consommation électrique (dans l'état ON ou OFF) n'est pas un facteur essentiel ;
- **les transistors à faible puissance** (LOP = Low Operating Power and LSTP = Low STand-by Power) pour des applications mémoires, essentiellement utilisés dans les ordinateurs portables et téléphones cellulaires. Ces applications nécessitent plus une diminution de la consommation qu'une amélioration des performances. En particulier, ces types de transistors nécessitent de faibles consommations dans l'état OFF, c'est-à-dire de faibles courants de fuite.

I-A.2 Feuille de route (ITRS)

Pour le développement et l'exploitation industrielle du transistor, deux aspects sont pris en considération : les performances propres du transistor qui correspondent à la vitesse de transmission de l'information et à la diminution des dimensions du transistor et la réduction de ses coûts de production et de sa consommation.

Ces évolutions sont anticipées par la loi de Moore. Revue en 1975, cette loi empirique prévoit que le nombre de transistors par puce doit doubler tous les 18 mois. Autour des années 2000, cette tendance s'approche plutôt d'un doublement tous les 2 ans (Figure 1-3).

Pour suivre cette loi, la miniaturisation du transistor a été nécessaire. Sa taille est habituellement repérée par rapport à une dimension spécifique appelée nœud technologique. Elle correspond (littéralement) au plus petit demi-espacement entre deux interconnexions métalliques voisines. La réduction du nœud technologique implique la réduction de toutes les dimensions du transistor dont la longueur de grille, la largeur de grille et l'épaisseur de l'oxyde

de grille. En 2005, le nœud technologique de plus de 95% des transistors en production était 130 nm. Puis il a été réduit à 90 nm et 60 nm. Récemment, à la fin de l'année 2007, INTEL a introduit dans sa production le premier transistor du nœud 45 nm avec des longueurs de grille de 35 nm (Figure 1-4). Ainsi, de nombreuses avancées dans la conception du transistor ont permis de passer d'une taille de canal micrométrique (10 microns en 1971) à une taille nanométrique (quelques dizaines de nanomètres de nos jours) en une trentaine d'années (Figure 1-5). Nous avons franchi le seuil de la nanoélectronique au début des années 2000.

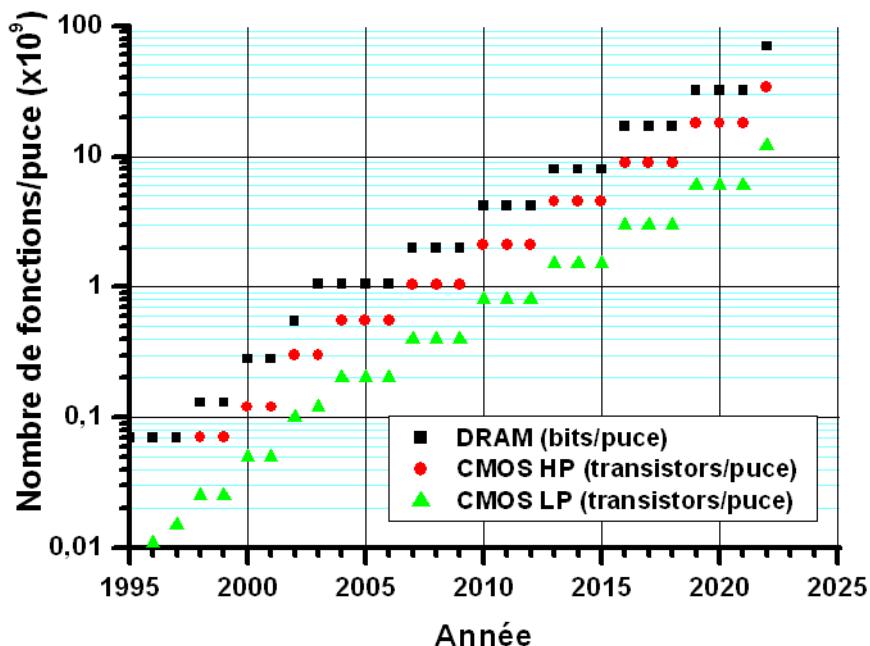


Figure 1-3 : Le nombre de transistors par unité de surface double en moyenne tous les 2 ans [d'après ITRS2007¹].

Les spécifications correspondant à chaque nœud technologique, c'est-à-dire les paramètres caractéristiques des futures générations de transistors, sont définies tous les deux ans, avec une prospective sur 15 ans, par les experts de l'industrie de la microélectronique qui établissent ce qu'on appelle couramment l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) ou feuille de route technologique internationale pour les semiconducteurs. Depuis 1999, l'ITRS regroupe les Etats-Unis, l'Europe, le Japon, la Corée du Sud et Taïwan.

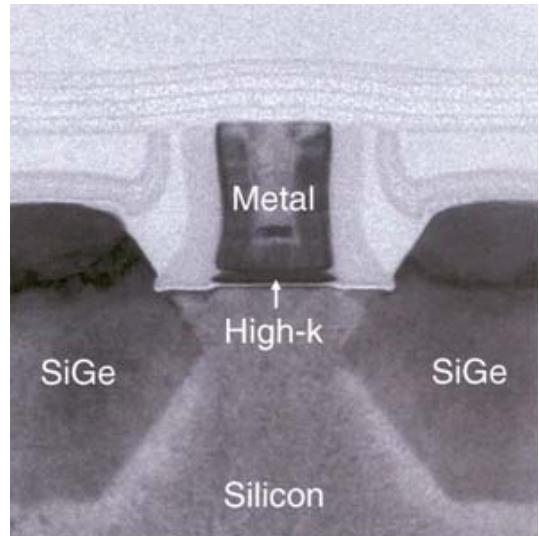


Figure 1-4 : image de microscopie électronique en transmission d'un transistor de la génération 45 nm chez INTEL.

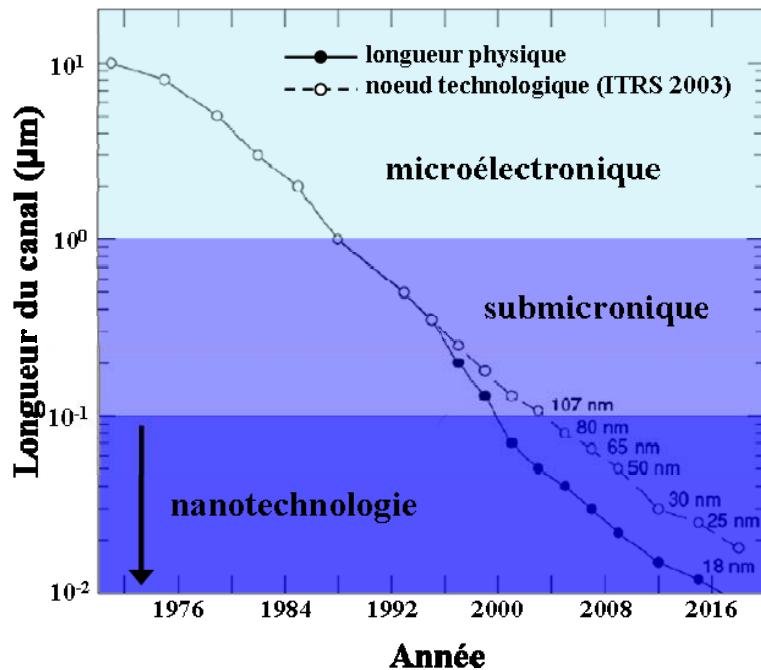


Figure 1-5 : prévisions pour la longueur de canal d'après l'ITRS 2003 [Wong2006].

I-B Contexte technologique : la miniaturisation

La course à la miniaturisation du transistor a induit différents axes de recherche de solutions technologiques. Ces choix technologiques ont été guidés par la nécessité de toujours augmenter le courant de saturation dans l'état ON du transistor. Ce courant est défini par la relation suivante :

$$I_{on} = \mu \frac{Z}{2L_G} \frac{C_{ox}}{S} (V_G - V_T)^2 \quad (1.01)$$

où μ est la mobilité des porteurs dans le canal, Z la largeur de grille, L_G la longueur de grille, V_G la tension entre la source et la grille, V_T la tension de seuil (tension à partir de laquelle le courant passe dans le transistor), C_{ox} la capacité du transistor et S la surface en contact entre le substrat et l'oxyde de grille et entre l'oxyde de grille et la grille.

Les trois voies suivantes, qui ont été explorées avec succès, sont discutées dans la suite (Figure 1-6) :

- réduction de la longueur de grille L_G ;
- augmentation de la mobilité des porteurs μ dans le canal ;
- augmentation de la densité de capacité C_{ox}/S .

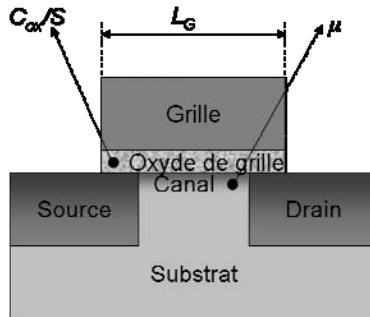


Figure 1-6 : localisation des trois paramètres qui permettent d'optimiser les performances du transistor (densité de capacité C_{ox}/S , longueur de grille L_G et mobilité des porteurs μ).

I-B.1 Réduction de la longueur de grille L_G

Historiquement, c'est le paramètre qui a dominé la miniaturisation. La photolithographie est actuellement le procédé le plus répandu pour délimiter l'extension latérale des composants sur le substrat semi-conducteur. Grâce à l'amélioration continue des techniques de photolithographie, L_G est passé sous la barre des 100 nm au début des années 2000 et est aujourd'hui en production en 60 voire 45 nm. Pour améliorer la résolution de cette technique, des photons de faibles longueurs d'onde, dans le domaine de l'ultraviolet profond, sont utilisés.

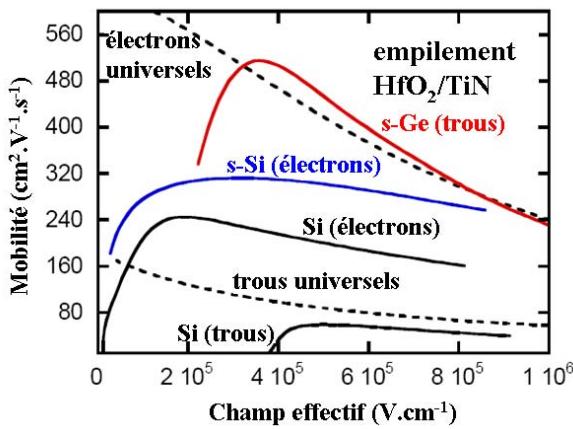
I-B.2 Augmentation de la mobilité des porteurs μ dans le canal

L'augmentation de la mobilité des porteurs dans le canal permet d'accroître la vitesse de transmission de l'information, via l'augmentation de la fréquence de coupure au-delà de laquelle le transistor n'est plus capable de fonctionner correctement. L'industrie de la microélectronique vise l'obtention de fortes mobilités pour de faibles champs effectifs.

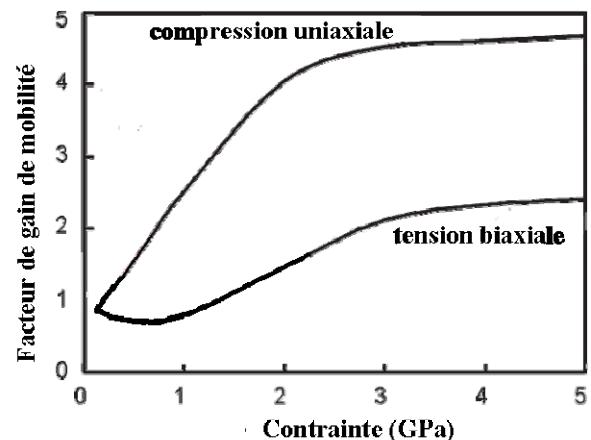
Considérons les variations de la mobilité des porteurs en fonction du champ appliqué pour le silicium (Figure 1-7 (a)). Sous champs faibles, les mobilités obtenues tant pour les trous que pour les électrons sont en général médiocres en grande partie à cause des collisions des porteurs sur les états d'interface canal/diélectrique.

Plusieurs solutions ont été successivement envisagées pour améliorer les mobilités :

- l'introduction de contraintes biaxiales, résultant de la croissance épitaxiale de Si ou de Ge sur des substrats de type SiGe. La Figure 1-7 (a) montre les gains de mobilité obtenus en utilisant du Si ou du Ge contraints (s-Si et s-Ge) ;
- l'introduction de contraintes uniaxiales dans la direction source-drain permet un gain nettement plus important (Figure 1-7 (b)). Notons que ceci n'est pas obtenu par croissance mais via l'architecture du transistor, par exemple en utilisant des sources et drains en alliages SiGe. La direction cristallographique selon laquelle la contrainte est appliquée doit être judicieusement choisie de façon à privilégier le type de porteur (lourd ou léger) contrôlant la mobilité ;



(a)



(b)

Figure 1-7 : (a) mobilité des porteurs dans le cas du silicium et du germanium, éventuellement contraints (s-) [Halimaoui2007] et (b) une compression uniaxiale est plus favorable qu'une tension biaxiale pour l'augmentation de la mobilité des porteurs [Thompson2006].

- le remplacement du silicium par un matériau offrant des mobilités de porteurs intrinsèquement supérieures, comme par exemple le germanium ou les matériaux III-V (Tableau 1-1). Cette solution est actuellement étudiée en laboratoire mais pose d'énormes problèmes de compatibilité de procédés, en site industriel.

	Si	Ge	GaAs	InSb	InP
Paramètre de maille (nm)	0,543	0,565	0,565	0,648	0,587
Largeur de la bande interdite (eV)	1,12	0,66	1,42	0,17	1,35
Mobilité des trous ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	450	1 900	400	1 250	150
Mobilité des électrons ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	1 500	3 900	8 500	80 000	4 600
Constante diélectrique	11,9	16,0	13,1	17,7	12,4
Point de fusion (°C)	1412	937	1240	527	1060

Tableau 1-1 : propriétés des semiconducteurs proposés comme alternative au Si pour la fabrication d'un canal de transistor MOS.

Avec l'introduction des diélectriques à grande permittivité, un regain d'intérêt s'est développé particulièrement pour le germanium, matériau initial du transistor MOS. Le germanium se trouve dans la même colonne de la classification périodique (IVA) que le silicium et présente donc des propriétés similaires. Son principal avantage par rapport au silicium réside dans la mobilité des électrons et des trous très augmentée, respectivement des facteurs 2,6 et 4,2 [Kamata2008]. L'application de contraintes adaptées comme pour le silicium permettra d'améliorer encore ces mobilités [Fischetti1996]. Notons que la mobilité des trous dans le Ge est la plus élevée de toutes celles des matériaux semiconducteurs des groupes IV et III-V (Tableau 1-1). En revanche, la mobilité des électrons dans le germanium reste inférieure à celles des semiconducteurs III-V.

Au-delà des propriétés discutées ci-dessus, intrinsèques au substrat semiconducteur, il ne faut pas oublier la réduction de la mobilité des porteurs dans le canal que peut introduire le remplacement de l'oxyde de grille, la silice, par un oxyde diélectrique de grande permittivité (cf I-B.3) associé à une grille métallique (cf III). Trois mécanismes distincts sont à considérer [Robertson2006] :

- les interactions coulombiennes avec les charges piégées dans l'oxyde de grille et aux interfaces avec le substrat et la grille ;
- les interactions avec les imperfections de surface (rugosité de l'interface semiconducteur/diélectrique de grille) ;
- les interactions entre les phonons de l'oxyde de grille et les porteurs du canal.

I-B.3 Augmentation de la densité de capacité C_{ox}/S

La densité de capacité du dispositif s'exprime en fonction de la constante diélectrique de l'oxyde et de son épaisseur :

$$\frac{C}{S} = \frac{\kappa \epsilon_0}{t} \quad (1.02)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, κ celle de l'oxyde de grille, t l'épaisseur de l'oxyde et S la surface en contact entre la grille et le substrat.

REDUCTION DE L'EPAISSEUR DE L'OXYDE DE GRILLE

L'augmentation de la densité de capacité de l'oxyde de grille a été obtenue jusqu'à ces dernières années en réduisant son épaisseur (cf 1.02). Ceci a été possible grâce à l'utilisation de la silice amorphe, matériau de grande qualité aux propriétés électriques excellentes. En effet, la silice possède une importante largeur de bande interdite (9 eV) et un grand décalage de bandes de conduction CBO (Conduction Band Offset) et de valence VBO (Valence Band Offset) avec le silicium, respectivement 3,5 eV et 4,4 eV. Il est possible de la faire croître sur le silicium par oxydation thermique avec un excellent contrôle de son épaisseur et de son uniformité. De plus, la silice forme naturellement une interface stable avec le silicium avec une faible densité d'états d'interface intrinsèques.

La réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille a progressé ainsi avec succès pendant 30 ans. Aujourd'hui, les générations de transistors nécessitent des épaisseurs de silice inférieures au nanomètre (Figure 1-8), ce qui la rend inutilisable. Deux raisons en sont la cause. D'une part, pour les films très minces (typiquement d'épaisseur inférieure à 3 nm), les porteurs de charges peuvent traverser le diélectrique par un mécanisme d'effet tunnel dont la probabilité croît exponentiellement avec la diminution d'épaisseur de l'oxyde. Le courant tunnel augmente d'un ordre de grandeur pour chaque diminution de l'épaisseur de l'oxyde de 0,2 nm [Ghani2000]. Ainsi, si nous considérons que la limite de courant tunnel acceptable pour un dispositif hautes performances est de 10^{-5} A/cm² et pour un dispositif à faible puissance de 10^{-2} A/cm², alors les épaisseurs limites de silice sont respectivement $\sim 1,4\text{-}1,6$ nm et ~ 2 nm [Lucovsky2005] (Figure 1-8). Par ailleurs, un travail remarquable de spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons a défini la valeur 0,7 nm comme la limite physique au-delà de laquelle SiO₂ perd les propriétés électroniques du matériau massif

[Muller1999]. Diminuer l'épaisseur physique de l'oxyde de grille en deçà d'une certaine limite n'est donc plus un choix acceptable pour l'amélioration des futurs dispositifs.

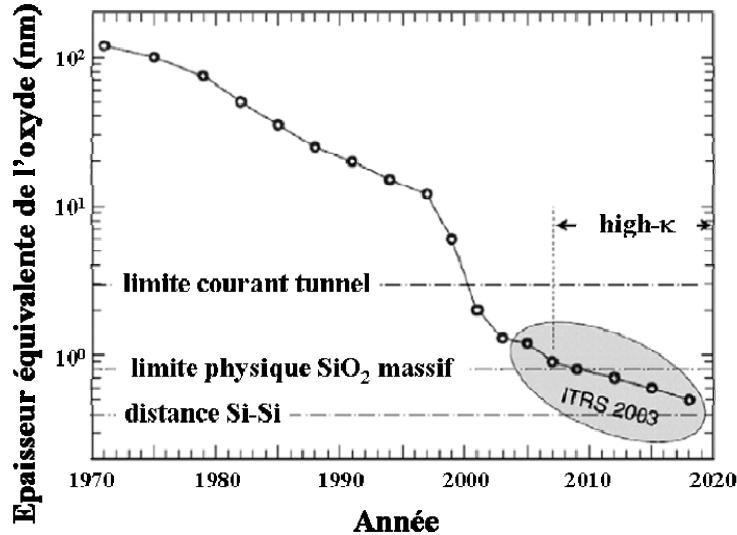


Figure 1-8 : prévisions pour l'épaisseur équivalente d'oxyde d'après l'ITRS 2003 [Wong2006].

CONSTANTE DIELECTRIQUE ET EOT

Compte-tenu de la relation 1.02, une autre voie évidente pour continuer à augmenter la densité de capacité consiste à trouver un nouveau matériau d'oxyde de grille de permittivité plus élevée que celle de la silice. Ce choix permet de conserver une épaisseur d'oxyde physiquement acceptable pour éviter les effets tunnels directs entre la grille et le substrat.

Depuis plusieurs années, les travaux de recherche se sont donc orientés vers la définition, la préparation et le contrôle des propriétés de films minces d'oxydes à grande constante diélectrique [Wilk2001].

Pour comparer un matériau à grande constante diélectrique à la silice, la notion d'épaisseur équivalente d'oxyde EOT (Equivalent Oxide Thickness) a été introduite. Elle définit l'épaisseur qu'aurait la silice de même capacité que celle d'un matériau de constante diélectrique $\kappa_{high-\kappa}$ et d'épaisseur physique $t_{high-\kappa}$:

$$EOT = t_{SiO_2} = \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{high-\kappa}} t_{high-\kappa} \quad (1.03)$$

Remplacer la silice par un oxyde de constante diélectrique κ permet d'augmenter l'épaisseur physique de la couche de diélectrique d'un facteur $\kappa/3,9$ tout en conservant, voire en améliorant, la capacité du condensateur. A titre d'exemple, une constante diélectrique

comprise entre 8 et 60 permet des accroissements d'épaisseur d'un facteur compris entre 2 et 15 et donc permet de réduire le courant tunnel de plusieurs ordres de grandeur.

Cependant, l'intégration d'un oxyde à grande permittivité dans une architecture MOS occasionne plusieurs effets importants qui conditionnent les performances du dispositif. Ces oxydes alternatifs à base d'éléments de transition et de terres rares (cf chapitre 2) induisent la formation inévitable à l'interface avec le substrat semi-conducteur d'une couche de faible permittivité qui nuit à l'EOT de l'empilement et qu'il est nécessaire de contrôler. Ce point sera développé au chapitre 2 I-E sur la base de résultats bibliographiques puis illustré et discuté dans le cas particulier de chaque film mince étudié dans les chapitres 4, 5 et 6. Par ailleurs, ces films sont cristallins pour la plupart, au moins après l'étape de recuit à très haute température nécessaire au procédé de fabrication du MOS. Stabiliser la phase de plus grande permittivité devient donc impératif. Ce point sera aussi développé au chapitre 2 I-C puis illustré dans le cas particulier de chaque film mince étudié dans les chapitres 4, 5 et 6. Enfin, la nécessité d'introduire une grille en métal et non plus en polysilicium dopé sera discutée à la fin de ce chapitre mais n'est pas étudiée dans le cadre de cette thèse. Pour tenir compte de ces différents effets, des définitions relatives aux épaisseurs liées à l'oxyde de grille seront introduites dans le chapitre 3 II-C.1 et utilisées lors de la discussion des résultats des chapitres 4, 5 et 6.

MATERIAUX

Les oxynitrides de silicium, avec notamment une constante diélectrique intermédiaire entre celle de SiO_2 (3,9) et celle de Si_3N_4 (7,8) sont apparus comme une solution à court terme, en plus de leur intérêt pour limiter la pénétration de bore issu de la grille. En particulier, leur température de cristallisation est élevée, leur stabilité vis-à-vis du silicium est bien supérieure à celle des autres oxydes high- κ et leur interface avec le silicium est de très bonne qualité. Ce composé est utilisé dans la technologie 90 nm, voire dans la génération 60 nm [Wong2006]. Cependant, l'amélioration apportée ($EOT = 1,3 \text{ nm}$ [Wilk2001]) reste insuffisante par rapport aux objectifs définis par l'ITRS pour les nœuds inférieurs à 65 nm. Les efforts se sont alors concentrés vers les oxydes tels que Ta_2O_5 , TiO_2 , SrTiO_3 et Al_2O_3 à cause de leur maturité dans les applications mémoires. Malgré sa nature amorphe et sa bonne stabilité thermique avec le silicium, l'alumine (Al_2O_3) ne présente qu'une amélioration à court terme aux oxynitrides de Si, car sa constante diélectrique ($\kappa \sim 9$) est à peine supérieure à celle

de Si_3N_4 . Les permittivités relativement élevées de Ta_2O_5 ($\kappa \sim 25$ [Houssa2006] [Wong2006]), TiO_2 ($\kappa \sim 50$ [Houssa2006]) et SrTiO_3 ($\kappa \sim 300$ [Wong2006]) semblent intéressantes, mais ces composés présentent une structure de bande mal adaptée et ne sont pas thermodynamiquement stables avec le silicium.

Les silicates à base d'hafnium $(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ont une structure de bande intéressante [Robertson2006] et sont par nature stables vis-à-vis du silicium. Leurs constantes diélectriques sont comprises entre 3,9 (pure SiO_2) et 25 (pur HfO_2). A titre d'exemple, celle de HfSiO_4 vaut ~ 11 [Robertson2006]. Ces matériaux ont été pressentis pour réaliser la transition vers les oxydes de grille de la génération suivante, c'est-à-dire avec une constante diélectrique supérieure à 25. Parmi ceux-ci, les oxydes de métaux de transition HfO_2 et ZrO_2 ($\kappa \sim 25$ [Ray2006]), ainsi que les oxydes de métaux de terres rares ($10 < \kappa < 50$) sont les plus prometteurs, l'oxyde HfO_2 ayant été récemment intégré dans la fabrication industrielle de transistors. Les propriétés de ces trois oxydes de métaux seront expliquées plus en détail dans le chapitre 2. Au-delà des oxydes binaires, les oxydes ternaires à base d'éléments de transition et de terres rares commencent aussi à être considérés à cause de leur plus grande permittivité que celle de HfO_2 .

II Les mémoires

Il existe différents types de mémoires selon leur capacité de stockage et le temps nécessaire pour écrire et lire l'information. On distingue les mémoires non volatiles et les mémoires dites volatiles ou vives (RAM = Random Access Memory).

II-A La mémoire non volatile (NVM)

II-A.1 Principe de fonctionnement

Ces mémoires sont conçues pour ne pas perdre les données même si elles ne sont pas alimentées électriquement. C'est pourquoi elles sont appelées mémoires non volatiles. Le schéma de principe d'une mémoire à grille flottante qui représente la classe la plus importante des mémoires non volatiles est présenté sur la Figure 1-9. La structure principale est celle d'un transistor n-MOS mais avec une tri-couche oxyde tunnel / grille flottante / oxyde de contrôle (SiO_2 / poly-Si / SiO_2) à la place de l'oxyde de grille. La mise sous tension de la grille permet de capturer les porteurs situés dans le canal (écriture). Ces derniers sont piégés dans la grille flottante de poly-Si, et permettent donc le stockage de données, même en l'absence d'alimentation (rétenzione). Ces mémoires sont caractérisées notamment par leur vitesse d'écriture/effacement, leur temps de rétention, leur endurance et leur tension de programmation.

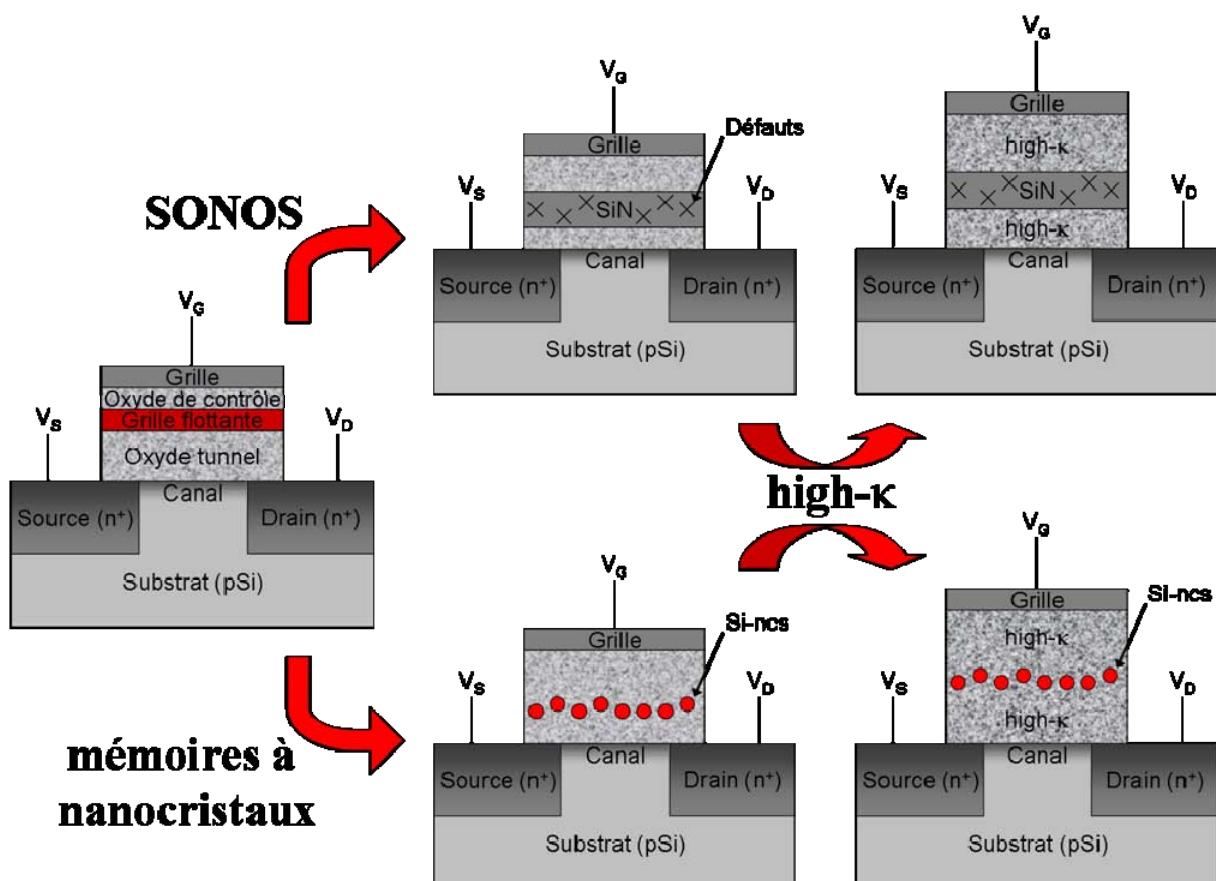


Figure 1-9 : amélioration des mémoires non volatiles à grille flottante vers les structures SONOS et mémoires à nanocristaux.

Pour rendre compte des spécifications qui imposent un temps de rétention supérieur à 10 ans, des oxydes tunnels de 8 à 10 nm d'épaisseur sont nécessaires. En conséquence, ces dispositifs ne peuvent pas être miniaturisés au-delà du nœud technologique 65 nm, ont une endurance limitée et nécessitent des tensions de fonctionnement supérieures à 12 V avec des cycles de programmation lents (> 10 ms) [Fanciulli2006].

II-A.2 Evolution technologique et matériaux

Ces dix dernières années, deux nouveaux concepts de mémoires non volatiles sont apparus pour pallier à ces limitations. Le premier est connu sous le nom de SONOS (Semiconductor Oxyde Nitride Oxyde Semiconductor) qui utilise une fine couche de nitrure de silicium contenant des pièges discrets comme éléments de stockage de charges (Figure 1-9). Le deuxième consiste à remplacer la grille flottante par une couche de nanocristaux isolés les uns des autres par une enveloppe d'oxyde (Figure 1-9). Ce dispositif est appelé mémoire à nanocristaux. La nature discontinue des pièges dans ces deux systèmes permet de réduire l'épaisseur de l'oxyde tunnel et ainsi d'améliorer la vitesse d'écriture et d'utiliser des tensions moins élevées. Cependant, ceci est réalisé au détriment du temps de rétention si les pièges sont placés trop près du canal, c'est-à-dire si l'épaisseur de l'oxyde tunnel est insuffisante. Les mémoires SONOS ont une part de marché que n'ont pas encore aujourd'hui les mémoires à nanocristaux.

L'introduction de diélectrique à grande permittivité serait un moyen de résoudre les problèmes dont souffrent les mémoires non volatiles, à savoir des tensions de programmation/effacement élevées et des limitations à la miniaturisation. Pour cela les épaisseurs des oxydes tunnel et de contrôle doivent être diminuées :

- l'oxyde tunnel doit être suffisamment épais pour assurer une bonne rétention mais aussi assez mince pour faciliter les opérations d'écriture/effacement ;
- l'oxyde de contrôle doit être suffisamment épais pour assurer la rétention mais suffisamment mince pour garder un couplage à peu près constant avec la grille.

Un diélectrique à grande permittivité à la place de SiO_2 permettrait d'utiliser un oxyde tunnel d'épaisseur physique plus importante et ainsi de réduire les courants de fuite vers le canal des charges piégées. Par ailleurs, grâce à la diminution de la barrière de potentiel du diélectrique par rapport à SiO_2 , des tensions de programmation nettement inférieures

(typiquement 4-6 V par rapport à 15 V) pourraient être atteintes (Figure 1-10) [VanHoudt2008].

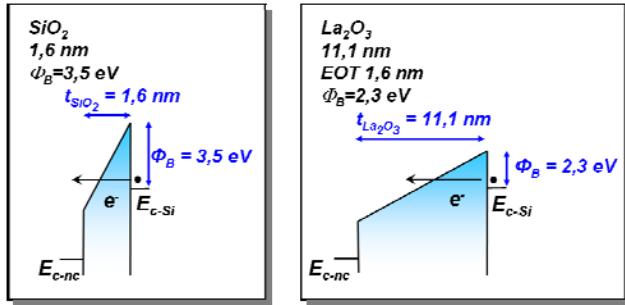


Figure 1-10 : comparaison des structures de bandes de la silice ($\kappa = 3,9$) et de La_2O_3 ($\kappa = 27$ [Scarel2007]).

Cette introduction n'est aujourd'hui qu'à l'état de prospective. La modélisation de l'oxyde tunnel comme un empilement composite a montré que l'empilement "oxyde à faible permittivité/oxyde à grande permittivité" est plus prometteur que l'empilement "oxyde à faible permittivité/oxyde à grande permittivité/oxyde à faible permittivité" avec une tension de programmation de 4-5 V et qu'utiliser La_2O_3 au lieu de HfO_2 , ZrO_2 et Y_2O_3 permet une miniaturisation plus performante [Verma2008]. La plupart des travaux exploratoires sur les mémoires à nanocristaux concernent l'incorporation de nanocristaux métalliques ou semiconducteurs dans des films Al_2O_3 , HfO_2 ou $\text{Al}_x\text{Hf}_y\text{O}$ [Fanciulli2006]. Enfin, dans le cas des mémoires SONOS, l'introduction d'un oxyde à forte permittivité est prometteuse pour la réduction de l'EOT [Bauer2008]. En particulier l'utilisation d' Al_2O_3 en tant qu'oxyde de contrôle a montré des améliorations significatives [Lee2006]. L'utilisation de $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_4$ en tant qu'oxyde de contrôle a aussi montré une amélioration importante de l'opération d'effacement en supprimant de façon efficace le passage par effet tunnel des électrons depuis la grille. Cependant, ceci est réalisé au détriment des propriétés de rétention. L'utilisation d'une couche diélectrique de plus faible épaisseur est envisagée, ce qui permettrait de réduire le décalage de bande plate induite par l'introduction de $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_4$ [Erlbacher2007].

II-B La mémoire vive dynamique (DRAM)

II-B.1 Principe de fonctionnement

Une cellule élémentaire DRAM travaille très simplement en utilisant un condensateur de taille submicronique, représentant un chiffre du système binaire (bit), pour stocker une quantité donnée de charges électriques. Si les charges sont présentes, il représente le chiffre "1", sinon le chiffre est "0". Chaque bit est adressé à l'aide d'un transistor MOSFET qui agit comme une vanne pour ajouter ou enlever les charges du condensateur en appliquant une tension [Dennard1968]. Une DRAM est volatile. L'information contenue dans la mémoire doit être rafraîchie en réécrivant chaque bit de façon régulière puisque les charges ne restent pas dans le condensateur non alimenté.

II-B.2 Evolution technologique et matériaux

Le condensateur peut être construit simplement en oxydant le silicium semiconducteur et en utilisant la silice résultante comme diélectrique du condensateur. Cependant, les fabricants de DRAM se sont heurté au défi suivant : maintenir une quantité de charges à stocker constante dans un condensateur dont la surface est de plus en plus petite. Ainsi, la densité de capacité augmente avec chaque génération de dispositifs.

Pour les premières générations de condensateurs, entre les années 1970 jusqu'au milieu des années 1980, le problème a été simplement résolu en réduisant l'épaisseur du film diélectrique SiO_2 comme pour le transistor MOSFET. Cependant, l'apparition de courants de fuites pour les épaisseurs fines du diélectrique a rendu difficile la conservation des charges stockées entre deux cycles de rafraîchissement.

Depuis le milieu des années 1980, les fabricants se sont alors concentré sur la manière d'augmenter la surface efficace de chaque condensateur sans augmenter leur taille dans la cellule. Cela a été réalisé en définissant une nouvelle structure du condensateur avec le développement d'architectures à trois dimensions. En même temps, la constante diélectrique a été multipliée par un facteur 1,5 en substituant de l'azote à l'oxygène dans le diélectrique pour former un oxynitrule Si-O-N [Kingon2000].

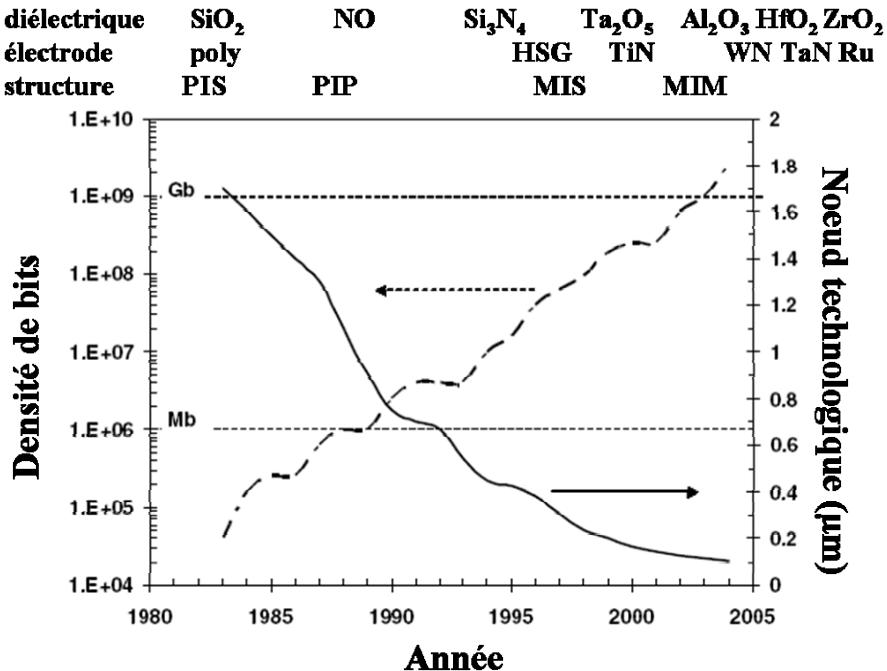


Figure 1-11 : Evolution de la production des mémoires volatiles DRAM (nœud technologique) et de leur capacité mémoire (densité de bits) en fonction du temps. Les modifications de matériau diélectrique et d'électrode ainsi que la structure de l'empilement sont précisées (PIS : polysilicium/isolant/silicium, PIP : polysilicium/isolant/polysilicium, MIS : métal/isolant/silicium, MIM : métal/isolant/métal) [Gerritsen2005].

Dans les années 1990, l'extension de la surface de la capacité n'a plus été suffisante pour faire face au besoin croissant de haute densité. C'est ainsi qu'ont été intégrés au fil du temps de nouveaux oxydes comme Ta₂O₅ puis plus récemment Al₂O₃ (Figure 1-11). Parallèlement, les électrodes en polysilicium sont devenues métalliques [Gerritsen2005]. Ces dernières années, les travaux de recherche se sont orientés vers l'introduction de matériaux à plus grande permittivité, les choix les plus récents allant vers les oxydes de métaux de transition HfO₂, ZrO₂ mais aussi vers les multicouches ZrO₂/Al₂O₃/ZrO₂ [Bauer2008] [Song2008] [Cho2007].

III Critères de définition et choix des futurs diélectriques à grande permittivité

L'histoire parallèle de l'évolution des transistors MOSFET et des mémoires montre que la miniaturisation impose, en termes de matériau, le passage d'un diélectrique unique SiO₂, adapté à toutes les applications, à différents diélectriques à grande permittivité. Ceci veut dire que, probablement, il n'existera pas comme avec SiO₂ un diélectrique universel mais qu'il faudra adapter le choix du diélectrique (et de sa grille) à l'application envisagée.

Année de production	2007	2008	2010	2013	2016
Nœud technologique (nm)	68	59	45	32	22
Haute performance (HP) [Dabrowsky2008]					
Oxyde de grille	SiON	high-κ*	high-κ	high-κ	high-κ
EOT (nm)	1,1	0,9	0,65	0,5	0,55
Tension d'alimentation (V)	1,0	1,0	1,0	0,9	0,8
Densité de courant de fuite (A/cm ²)	800	909	1100	1540	2220
Faible puissance (LSTP) [Dabrowsky2008]					
EOT (nm)	1,9	1,6	1,4	1,1	0,9
Tension d'alimentation (V)	1,1	1,1	1,0	0,9	0,8
Densité de courant de fuite (A/cm ²)	0,022	0,027	0,036	0,050	0,075
DRAM (MIM) [Dabrowsky2008]					
EOT (nm)	1,2	0,9	0,6	0,3	0,3
Tension d'alimentation (V)	1,3	1,2	1,1	1,1	0,9
Densité de courant de fuite (nA/cm ²)	130	140	125	140	150
NVM (grille flottante) [ITRS2007²]					
Epaisseur oxyde tunnel (nm)	6-7	6-7	6-7	6-7	4
Epaisseur oxyde de contrôle (nm)	10-13	10-13	10-13	9-10	9-10
Oxyde de contrôle	ONO	ONO	ONO	high-κ	high-κ
Grille de contrôle	nPoly	nPoly	nPoly	Poly/métal	métal
Tension écriture/effacement max (V)	17-19	17-19	15-17	15-17	15-17
Endurance (cycles écriture/effacement)	1.10 ⁵	1.10 ⁵	1.10 ⁵	1.10 ⁵	1.10 ⁴
Réception (années)	10-20	10-20	10-20	10-20	5-10
NVM (SONOS) [ITRS2007²]					
Oxyde tunnel	-	-	SiO ₂ /ONO	SiO ₂ /ONO	SiO ₂ /ONO
Epaisseur oxyde tunnel (nm)	-	-	3-4	3-4	3-4
Oxyde de contrôle	-	-	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Epaisseur oxyde de contrôle (nm)	-	-	6-8	6-8	6-8
matériau de piégeage de charge	-	-	SiN	SiN	SiN/high-κ
Epaisseur matériau piégeage charge	-	-	5-7	5-7	4-6
Grille de contrôle	-	-	pPoly/métal	pPoly/métal	métal
Tension écriture/effacement max (V)	-	-	15-17	15-17	15-17
Endurance (cycles écriture/effacement)	-	-	1.10 ⁵	1.10 ⁵	1.10 ⁴
Réception (années)	-	-	10-20	10-20	5-10

Tableau 1-2 : besoins technologiques pour les dispositifs de la nanoélectronique. En blanc, jaune et rouge sont représentées les solutions industrielles respectivement existante (ou en cours d'optimisation), connues et pas encore connues. Poly = Polysilicium.

* Hf_xSi_yO_z : Intel et IBM.

Le Tableau 1-2 résume les paramètres pertinents prévisionnels pour ces différents types d'applications. La différence la plus critique entre une application transistor (oxyde de grille) et une application mémoire (diélectrique de condensateur) réside dans la nécessité pour la première d'avoir un diélectrique qui forme une interface d'extrêmement bonne qualité avec le substrat semiconducteur tout en supportant les traitements agressifs du procédé CMOS (typiquement quelques secondes à 1050°C). La qualité de l'interface n'est pas aussi critique pour l'application mémoire mais des densités de courant de fuite extrêmement faibles sont nécessaires, typiquement inférieur à 10^{-8} A/cm². Dans les deux cas, une constante diélectrique élevée s'impose, particulièrement pour les applications DRAM.

Finalement, nous pouvons résumer les critères de sélection des diélectriques à grande permittivité susceptibles de remplacer la silice dans la nanoélectronique. Ils sont directement liés aux propriétés intrinsèques du diélectrique (1, 2 et 3), à celles de son association avec un substrat et une grille (4 et 5) mais aussi à la méthode d'élaboration du diélectrique (6).

1. Le diélectrique doit avoir une permittivité suffisamment élevée pour atteindre des épaisseurs équivalentes d'oxyde (EOT) nanométriques voire subnanométriques afin de poursuivre la miniaturisation sur plusieurs générations (typiquement $15 < \kappa < 30$ pour les transistors MOSFETs et $\kappa > 40$ pour les mémoires DRAM).

Le chapitre 2 détaille les valeurs de permittivité des oxydes de terre rare et des oxydes de métaux de transition ZrO₂ et HfO₂ obtenues expérimentalement et par le calcul. Les chapitres 4, 5 et 6 discuteront plus particulièrement de notre recherche d'une grande permittivité dans le cas des oxydes binaires et ternaires à base de lanthane et/ou de zirconium.

2. Le diélectrique doit être un bon isolant avec une structure de bande adaptée par rapport au substrat semiconducteur, notamment des décalages de bande de conduction et de valence (barrières de potentiel, Figure 1-12) suffisants pour empêcher la conduction par émission Schottky d'électrons ou de trous dans les bandes de l'oxyde et ainsi limiter les courants de fuite. Ces barrières doivent typiquement être supérieures à 1 eV. Dans le cas du silicium, compte tenu du positionnement non symétrique des bandes de valence et de conduction des diélectriques, cette condition impose en pratique que les oxydes concernés

aient une largeur de bande interdite supérieure à 5 eV. Dans le cas du germanium, la contrainte est similaire.

Ce point sera discuté dans le chapitre 2 pour les oxydes de terre rare et les oxydes de métaux de transition ZrO_2 et HfO_2 .

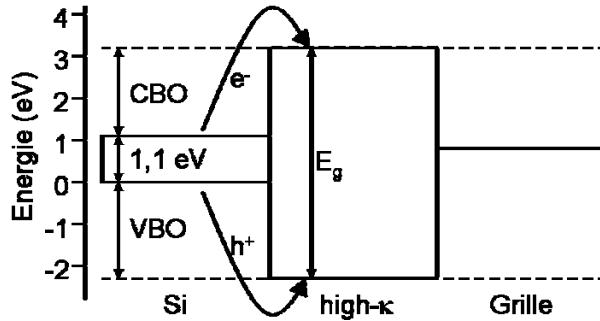


Figure 1-12 : schéma du décalage de la bande de conduction et de la bande de valence d'un oxyde par rapport au silicium [Robertson2006].

3. Le diélectrique doit être de bonne qualité structurale et chimique. Il doit posséder une stœchiométrie unique et une morphologie stables pendant les traitements thermiques après dépôt nécessaires au procédé de fabrication (notamment le plus sévère, quelques secondes à $1050^{\circ}C$). Ceci est important pour que défauts cristallins, défauts chimiques et joints de grains qui pourraient apparaître au cours des recuits thermiques ne deviennent des freins à l'optimisation de la qualité du diélectrique, en augmentant le courant de fuite. Une densité de charges fixes (Q_{ox}) de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} , comme dans la silice, serait souhaitable.

Un des objectifs des chapitres 4, 5 et 6 est de décrire l'état de cristallisation ainsi que la composition chimique des films minces à base d'oxydes binaires et ternaires contenant les éléments lanthane et/ou zirconium.

4. Le diélectrique doit posséder une interface de bonne qualité électrique et structurale avec le substrat. Ceci est particulièrement important pour l'application CMOS par rapport à la mobilité des porteurs dans le canal qui se déplacent à très faible distance de cette interface. Une densité d'états d'interface de l'ordre de $10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ comme pour Si/SiO_2 serait souhaitable. Par ailleurs, même si elle diminue la densité d'états d'interface, la formation non contrôlée d'une couche interfaciale de faible permittivité au cours du recuit

thermique est à éviter si l'on veut maintenir l'EOT à une valeur raisonnable (cf chapitre 2, I-E.3).

L'état structural et chimique de l'interface que développent les oxydes binaires et ternaires à base de lanthane et/ou de zirconium sera analysé et discuté, dans les chapitres 4, 5 pour le substrat de silicium et le chapitre 6 pour le substrat de germanium, en relation avec la valeur correspondante de la densité d'états d'interface.

5. Le diélectrique doit être compatible avec l'électrode de grille.

Nous n'avons pas mené d'étude expérimentale sur ce point dans le cadre de ce travail de thèse. Nous précisons simplement ici succinctement pour quelle raison une grille en métal s'est imposée avec l'introduction des diélectriques à grande permittivité et les contraintes associées. Le choix d'une électrode en métal à la place de l'électrode en silicium polycristallin dopé résulte de plusieurs constats. D'une part, du point de vue du matériau, l'utilisation d'une grille en polysilicium en contact avec un matériau à grande permittivité occasionne une réactivité interfaciale semblable à celle observée à l'interface avec le substrat et néfaste au dispositif [Wilk2001]. D'autre part, l'effet de déplétion qui apparaît près de l'interface oxyde de grille / grille devient significatif pour des EOT proches du nanomètre dans le cas du polysilicium dopé comparé au cas du métal, compte-tenu des longueurs de déplétion respectives d'environ 2 et 0,5 Å [Robertson2006]. Finalement, en termes de structure de bandes, le rôle d'une grille étant d'ajuster le niveau de Fermi du silicium aux bords de sa bande de valence (p-MOSFET) ou de conduction (n-MOSFET) via le travail de sortie du matériau de grille, il est nécessaire de trouver un métal avec un travail de sortie convenable, qui a une stabilité thermique au contact de l'oxyde de grille et qui est compatible avec le procédé de fabrication. Récemment, Arghavani *et col.* [Arghavani2008] a proposé deux solutions technologiques pour répondre à la fois aux applications nMOS et pMOS. La première propose l'association d'un diélectrique à grande permittivité avec un métal de grille de travail de sortie adapté pour l'application nMOS et un autre métal de grille de travail de sortie adapté pour l'application pMOS. La seconde concerne l'association d'un métal de grille (avec un post-traitement polysilicium donc supportant un budget thermique élevé) avec un diélectrique qui détermine la tension de seuil du dispositif nMOS et un autre diélectrique qui détermine la tension de seuil du dispositif pMOS.

6. Le diélectrique doit être compatible avec une méthode de préparation transposable au niveau industriel.

Ce point sera discuté dans le chapitre 2 où sont présentées succinctement les différentes méthodes d'élaboration des films minces ainsi que notre choix d'utiliser la technique de dépôt chimique de couches atomiques (ALD).

Si l'on considère l'intersection des critères énumérés ci-dessus et les historiques présentées précédemment pour les développements CMOS et mémoires, plusieurs candidats potentiels apparaissent mais aucun ne réunit en même temps toutes les qualités exceptionnelles de la silice lorsqu'elle est associée au silicium. A titre d'exemple, le Tableau 1-3 issu du travail de revue de Wong et Iwai [Wong2006] résume les caractéristiques essentielles des diélectriques qui existent ou qui sont des candidats potentiels de diélectrique de grille en 2005, date du début de ce travail de thèse. Depuis, un intérêt particulier autour des oxydes ternaires se développe à cause de leur plus grande permittivité [Lopes2006].

Diélectrique	constante diélectrique κ (massif)	Largeur de la bande interdite E_G (eV)	Décalage de la bande de conduction ΔE_C (eV)	Avantages	Inconvénients
SiO ₂	3,9	8,9	3,15	Excellent interface avec le Si, faibles Q_{ox} et D_{it} Bonne interface et bonne propriétés du massif, Q_{ox} et D_{it} modérées	Faible κ , EOT > 0,8 nm
Si ₃ N ₄	7-7,8	5,3	2,1	propriétés du massif, Q_{ox} et D_{it} modérées	Faible κ , EOT > 0,5 nm
Al ₂ O ₃	9-10	8,8	2,8	E_G élevée, amorphe, bonne stabilité thermique	Q_{ox} et D_{it} modérées, κ modérée
Ta ₂ O ₅	25	4,4	0,36	Forte κ	ΔE_C inacceptable, instable vis-à-vis du silicium
La ₂ O ₃	~27	5,8	2,3	Forte κ , meilleure stabilité thermique, faible D_{it}	Hygroscopique, instable vis-à-vis du silicium, fort Q_{ox}
Gd ₂ O ₃	~12	~5	-	-	Cristallisation
Y ₂ O ₃	~15	6	2,3	E_G élevée	Température de cristallisation faible, fort D_{it} , formation de silicides
HfO ₂	~20	5,6-5,7	1,3-1,5	Le plus convaincant des candidats	Cristallisation, formation de silicates et de silicides
ZrO ₂	~23	4,7-5,7	0,8-1,4	Similaire à HfO ₂	Fort Q_{ox} et D_{it} , Stabilité marginale sur Si, cristallisation, formation de silicides
SrTiO ₃	~300	3,3	-0,1	Forte κ	E_G et ΔE_C inacceptables

Tableau 1-3 : en 2005, propriétés des matériaux d'oxyde de grille existants et envisagés [Wong2006]
(D_{it} = densité d'états d'interface et Q_{ox} = densité de charges fixes dans l'oxyde).

Conclusion

Introduire de nouveaux matériaux isolants pour poursuivre l'ère de la nanoélectronique s'est imposé au début des années 2000. Des solutions à court terme se sont rapidement présentées avec l'oxynitride de Si. Puis des oxydes à permittivités beaucoup plus élevées, Ta_2O_5 et $SrTiO_3$, ont été envisagés mais vite abandonnés à cause d'une structure de bandes mal adaptée et de leur réactivité vis-à-vis du silicium. Parmi les autres oxydes cités, Y_2O_3 et Gd_2O_3 ont des constantes diélectriques qui, on peut le penser, ne permettront pas la miniaturisation sur un nombre suffisant de générations. Finalement, les oxydes de métaux de transition, ZrO_2 et HfO_2 , et l'oxyde de terre rare La_2O_3 , restent les plus prometteurs pour les générations à venir, HfO_2 ayant été récemment intégré dans la fabrication industrielle de transistors. La diversité des applications en nanoélectronique impose un grand nombre de critères de sélection qui vont bien au-delà de la seule permittivité. Il apparaît dorénavant nécessaire de choisir le matériau diélectrique qui correspond à l'application souhaitée laissant ainsi la place à plusieurs matériaux candidats. Les oxydes binaires de métaux de transition / terres rares sont largement considérés pour cela mais aussi, plus récemment, les oxydes ternaires incorporant éléments de transition et/ou terres rares.

Dans le chapitre suivant, nous considérons plus en détail les caractéristiques intrinsèques des trois oxydes ZrO_2 , HfO_2 et La_2O_3 ainsi que leurs propriétés particulières à l'état de films minces sur substrat semiconducteur (Si, Ge). Les méthodes de préparation de ces films minces sont discutées avec une attention plus particulière pour la méthode de dépôt chimique en phase vapeur de couches atomiques ou ALD (Atomic Layer Deposition) choisie pour les films que nous avons étudiés dans ce travail de thèse.

Références

- [Arghavani2008] R. Arghavani, M. P. Augustin, K. Ahmed, C. P. Chang, S. Gandikota, S. Hung, R. Schreutelkamp, N. Yoshida et M. Yu, *ECS Trans.* **13**(1), 131 (2008)
- [Bauer2008] A.J. Bauer, M. Lemberger, T. Elbacher et W. Weinreich, *Mat. Sci. Forum* **573-574**, 165 (2008)
- [Cho2007] H. J. Cho, Y. D. Kim, D. S. Park, E. Lee, C. H. Park, J. S. Jang, K. B. Lee, H. W. Kim, Y. J. Ki, K. Han, T. W. Song, *Solid State electron.* **51**(11-12), 1529 (2007)
- [Dabrowsky2008] J. Dabrowsky, G. Lippert, L. Oberbeck, U. Schröder, I. Costina, G. Lupina, M. Ratzke, P. Zaumseil et H.J. Müssig, *J. Elec. Soc.* **155**(5), G97 (2008)
- [Dennard1968] R.H. Dennard, *U. S. Patent* 3387286 (1968)
- [Erlbacher2007] T. Erlbacher, A.J. Bauer, H. Ryssel, *Microelec. Eng.* **84**, 2239 (2007)
- [Fanciulli2006] M. Fanciulli, M. Perego, C. Bonafos, A. Mouti, S. Schamm et G. Benassayag, *Adv. Sci. Technol.* **51**, 156 (2006)
- [Fischetti1996] M.V. Fischetti et S.E. Laux, *J. Appl. Phys.* **80**, 2234 (1996)
- [Gerritsen2005] E. Gerritsen, N. Emonet, C. Caillat, N. Jourdan, M. Piazza, D. Fraboulet, B. Boeck, A. Berthelot, S. Smith et P. Mazoyer, *Solid State Electr.* **49**, 1767 (2005)
- [Ghani2000] T. Ghani, K. Mistry, P. Packan, S. Thompson, M. Stettler, S. Tyagi, M. Bohr, *Tech. Dig. VLSI Symp.* 2000, p174
- [Halinaoui2007] Halimaoui, *Pullnano*, Annual Report 2007
- [Houssa2006] M. Houssa, L. Pantisano, L.A. Ragnarsson, R. Degraeve, T. Schram, G. Poutois, S. De Gendt, G. Groeseneken et M.M. Heyns, *Mat. Sci. Eng. R* **51**, 37 (2006)
- [ITRS2007¹] *The International Technology Roadmap for Semiconductors*, Process, Integration, Devices and Structures, Tableau PIPS 5a
- [ITRS2007²] *The International Technology Roadmap for Semiconductors*, Product Technology Trends: Product Functions/Chip and Industry Average "Moore's Law" Trends, figure 9
- [Kahng1960] D. Kahng et M. M. Atalla, *IRE Solid State Device Research Conference*, 1960
- [Kamata2008] Y. Kamata, *Materials Today* **11**(1-2), 30 (2008)

- [Kilby1964] Jack Kilby, *Miniatrized Electron. Circuits*, U.S. Patent 3138743 (1964)
- [Kingon2000] A.I. Kingon, J.P. Maria et S.K. Striffer, *Nature* **406**, 1032 (2000)
- [Lee2006] C.-H. Lee, C. Kang, J. Sim, J.-S. Lee, J. Kim, Y. Shin, K.-T. Park, S. Jeon, J. Sel, Y. Jeong, B. Choi, V. Kim, W. Jung, C.-I. Hyun, J. Choi, K. Kim, *IEEE NVSMW*, p54 (2006)
- [Lilienfeld1927] J. E. Lilienfeld, *U. S. Patent* 175 (1927)
- [Lopes2006] J. M. J. Lopes, M. Roeckerath, T. Heeg, E. Rije, J. Schubert, S. Mantl, V. V. Afanas'ev, S. Shamuilia, A. Stesmans, Y. Jia et D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 222902 (2006)
- [Lucovsky2005] Mechanistic studies of dielectric growth on silicon, G. Lucovsky, in *Materials fundamentals of gate dielectrics*, A.A. Demkov et A. Navrotsky (edit.), Springer, p109 (2005)
- [Muller1999] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt et G. Timp, *Nature* **399**, 758 (1999)
- [Ray2006] S. K. Ray, R. Mahapatra et S. Maikap, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **17**, 689 (2006)
- [Robertson2006] J. Robertson, *Rev. Prog. Phys.* **69**, 327 (2006)
- [Scarel2007] G. Scarel, A. Debernardi, D. Tsoutsou, S. Spiga, S. C. Capelli, L. Lamagna, S. N. Volkos, M. Alia et M. Fanciulli, *Appl. Phys. Lett.* **91**(10), 102901 (2007)
- [Song2008] C. Song, W. Namkoong, S. Chin, T. Ahn, S. Lee, J. Kyoung, J. Kim, Y. Jang, I. An, *J. Kor. Phys. Soc.* **53**(3), 1650 (2008)
- [Thompson2006] S. E. Thompson, G. Sun, Y. S. Choi et T. Nishida, *IEEE trans. electron dev.* **53**(5), 1010 (2006)
- [VanHoudt2008] J. Van Houdt, *IEEE 43rd Annual Int. Rel. Phys. Symp.*, p234 (2005)
- [Verma2008] S. Verma, E. Pop, P. Kapur, K. Parat et K. C. Saraswat, *IEEE Electron Device Lett.* **29**(3), 252 (2008)
- [Wilk2001] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**(10), 5243 (2001)
- [Wong2006] H. Wong et H. Iwai, *Microelec. Eng.* **83**, 1867 (2006)

Chapitre 2

Avantages et inconvénients des oxydes de métaux de transition / terres rares comme alternative à SiO₂ en nanoélectronique

Dans ce chapitre, nous examinons les propriétés intrinsèques de l'oxyde de métal de transition ZrO₂ et de l'oxyde de terre rare La₂O₃ que nous avons étudiés dans ce travail de thèse. L'oxyde HfO₂ est aussi considéré car il est l'oxyde actuellement le plus étudié et il a été choisi pour être intégré dans la génération 45 nm des transistors. A titre académique et comparatif, les oxydes de la série des terres rares autres que La₂O₃ seront parfois considérés, en particulier Lu₂O₃, oxyde du dernier élément de la série des terres rares. Les propriétés du matériau massif sont comparées à celles des films minces. Les méthodes chimique et physique de préparation des films minces sont introduites pour permettre de comprendre l'intérêt particulier de la méthode de dépôt de couches atomiques (ALD) avec laquelle ont été préparés les films que nous avons étudiés dans ce travail de thèse.

I Propriétés générales d'oxydes de métaux de transition et de terres rares

I-A Configuration électronique externe, contraction lanthanidique, stœchiométrie

Pour comprendre la chimie de l'état solide d'atomes individuels liés à l'oxygène, il est important de connaître leur configuration électronique et leur rayon ionique.

Les métaux de transition Zr et Hf appartiennent à la colonne IVB de la classification périodique des éléments avec les numéros atomiques 40 et 72 respectivement. Les métaux de terres rares comprennent la famille des 15 lanthanides allant du lanthane (La) au lutécium (Lu) (Tableau 2-1) ainsi que l'yttrium et le scandium. Nous ne discuterons dans la suite que le cas des lanthanides. Leurs numéros atomiques vont de 57 (La) à 71 (Lu). Par commodité, nous noterons lanthanides, Ln.

Les métaux de transition de la colonne IVB et les lanthanides ont une configuration électronique externe avec le niveau ns ($n = 5, 6$) rempli et le niveau $(n-1)d$ partiellement occupé avec 2 électrons pour le Zr et l'Hf et un électron pour le La, Ce, Gd et Lu. Enfin, les lanthanides se distinguent par le remplissage progressif du niveau $4f$ quand on progresse dans la période (Tableau 2-1). Ce niveau $4f$ est rempli dans le cas de l'hafnium.

Une propriété particulière des lanthanides résulte du remplissage du niveau $4f$. Les électrons $4f$, plus près du noyau que les électrons plus externes des niveaux 5 et 6 (Figure 2-1), écrivent faiblement ces électrons externes de la charge du noyau. En conséquence, la charge effective du noyau augmente de façon prononcée lorsque le niveau $4f$ se remplit le long d'une période et, à cause de l'attraction du noyau, le rayon atomique (ionique) décroît de façon particulièrement marquée. Cette propriété est connue sous le nom de "contraction lanthanidique". Le rayon ionique des lanthanides décroît donc de 0,123 nm pour La^{3+} à 0,092 nm pour Lu^{3+} (Tableau 2-1). Par ailleurs, du fait de la "contraction lanthanidique", Hf a un rayon ionique semblable à celui de Zr, qui appartient à la même colonne que Zr (colonne

IVB) mais qui se situe dans la période suivante. Leurs rayons ioniques respectifs sont 0,083nm (Zr^{4+}) et 0,084 nm (Hf^{4+}), inférieurs à ceux des lanthanides.

Elément	Symbol	Numéro atomique	Structure électronique	Degré(s) d'oxydation	Rayon ionique (nm)
Zirconium	Zr	40	[Kr] 4d ² 5s ²	4	0,083 (+4)
...
Lanthane	La	57	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	3	0,123 (+3)
Cérium	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3-4	0,115 (+3)
Praséodyme	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	3-4	0,114 (+3)
Néodyme	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	3	0,112 (+3)
Prométhium	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	3	
Samarium	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	2-3	0,106 (+3)
Europium	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	2-3	0,106 (+3)
Gadolinium	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3	0,104 (+3)
Terbium	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	3-4	0,100 (+3)
Dysprosium	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	3	0,099 (+3)
Holmium	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	3	0,098 (+3)
Erbium	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	3	0,096 (+3)
Thulium	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	2-3	0,094 (+3)
Ytterbium	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	2-3	0,093 (+3)
Lutécium	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3	0,092 (+3)
Hafnium	Hf	72	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	4	0,084 (+4)

Tableau 2-1 : structures électroniques de Zr, d'Hf et de la série des lanthanides [Scarel2006] [Wang1992].

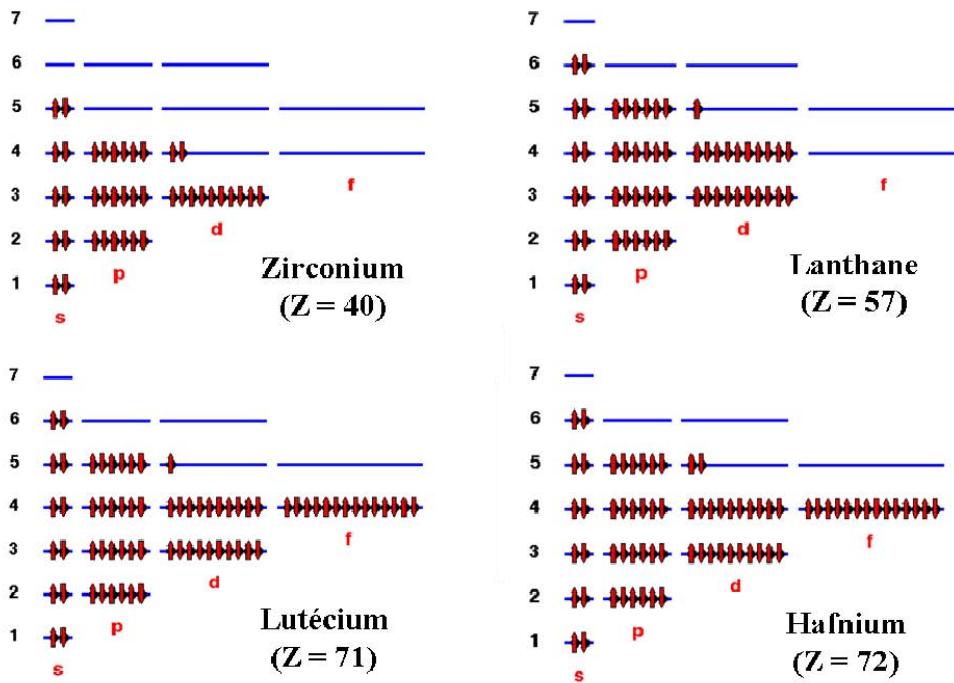


Figure 2-1 : remplissage des niveaux électroniques du zirconium, du lanthane, du lutécium et de l'hafnium.

A l'état solide, les configurations les plus stables de ces oxydes correspondent aux cas où les orbitales *d* ou *f* sont pleines ou demi-pleines. Les valences +4 de Hf et de Zr ainsi que +3 de La, Gd et Lu sont donc particulièrement stables. Les autres lanthanides ont tous une valence +3 stable mais aussi +4 (Ce, Pr et Tb) et +2 (Sm, Eu, Tm et Yb) (Tableau 2-1). Les oxydes de Zr et d'Hf répondent donc aux formules chimiques de dioxydes HfO_2 , ZrO_2 , et les oxydes de valence +3 des lanthanides à la formule du sesquioxide Ln_2O_3 . Dans la suite, nous nous limiterons aux sesquioxides de lanthanides.

I-B Etat de cristallisation et stabilité des phases

Ce paragraphe a pour but de nous rappeler les domaines de stabilité des différentes phases dans lesquelles ces oxydes cristallisent, à l'état massif et sous forme de film mince. Sous forme de film mince pour la microélectronique, l'état de cristallisation est très important car il conditionne les qualités électriques de l'oxyde isolant. En particulier la constante diélectrique du film et le courant de fuite à travers le diélectrique dépendent fortement de la phase cristallographique stabilisée et de la qualité de l'état cristallin.

I-B.1 Les oxydes de métaux de transition ZrO_2 et HfO_2

A cause de la contraction lanthanidique, ZrO_2 et HfO_2 sont très semblables en terme de structure.

A l'état massif, les oxydes ZrO_2 et HfO_2 se présentent à pression atmosphérique sous forme de trois variétés cristallographiques qui dépendent de la température comme indiqué sur la Figure 2-2.

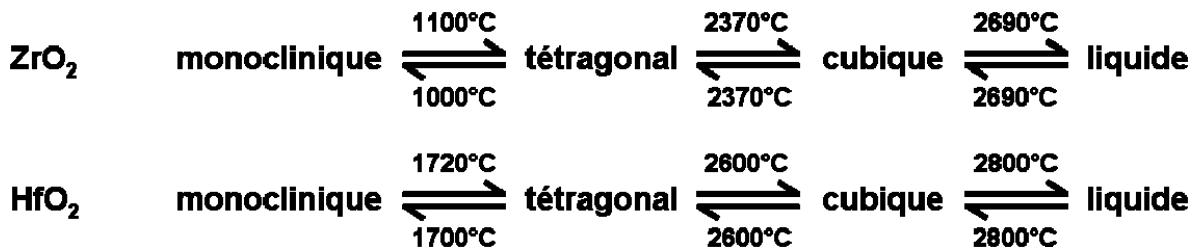


Figure 2-2 : Polymorphisme de ZrO_2 et HfO_2 , à l'état massif, en fonction de la température à pression atmosphérique [Wang1992].

Les températures de transition de phase pour HfO_2 sont nettement plus élevées que celles de ZrO_2 , notamment la transition de la phase monoclinique à la phase tétragonale. Pour les deux oxydes, la phase stable à basse température est la phase monoclinique.

Notons que la stabilisation de la phase tétragonale de ZrO_2 peut, comme cela a été démontré dans le cas de poudres, être corrélée à la présence de contraintes dans le matériau [Wang1991] [Qin2007].

A l'état de film mince, les phases observées sont les mêmes qu'à l'état massif mais de façon générale, leur domaine de stabilité en température est inversé. Typiquement les transitions cristallographiques vont de l'amorphe à la phase cubique puis tétragonale et enfin monoclinique (Figure 2-3) [Schaeffer2003] [Aarik2002] [Shaposhnikov2006].

amorphe → cubique → tétragonal → monoclinique

Figure 2-3 : Polymorphisme de ZrO_2 et HfO_2 dans le cas des films minces.

En fait, la stabilisation de ces différentes phases dépend de plusieurs paramètres expérimentaux associés aux différentes méthodes d'élaboration physiques et chimiques employées. Ces méthodes sont décrites dans la deuxième partie de ce chapitre. Des tendances peuvent être dégagées :

- d'une part, la stabilité thermique de l'état amorphe est plus importante pour les films déposés par les méthodes physiques que par les méthodes chimiques. Ainsi, les films préparés par dépôt physique en phase vapeur (PVD = Physical Vapor Deposition) sont amorphes alors que les films préparés par dépôt chimique en phase vapeur de couches atomiques (ALD) sont plutôt cristallins ou sont amorphes mais cristallisent à plus basse température de recuit que les films PVD. Ces derniers cristallisent à des températures typiquement supérieures à environ 700°C [Wilk2001]. Les températures de cristallisation de HfO_2 sont plus élevées que celles de ZrO_2 ;
- d'autre part, les transitions depuis la phase cubique jusqu'à la phase monoclinique via la phase tétragonale sont favorisées par l'élévation de température (température de dépôt et température de recuit) [Aarik2002] [Schaeffer2003] [Silinskas2006], par l'augmentation de l'épaisseur du film déposé [Aarik2002] [Cho2002] et par l'augmentation de la pression partielle d'oxygène [Ma2007] ;
- enfin, il a été démontré que l'addition d'éléments d'alliage (Y, Gd, Sc, Dy et Al, Si, Ge, La) à ZrO_2 et HfO_2 augmente la stabilité thermique de la phase amorphe et induit une

stabilisation des phases cubique et/ou tétragonale [Li1994] [Ross2004] [Ushakov2004] [Kita2005] [Tomida2006] [Fischer2008] [Lee2008]. Notons que ce dopage provoque une modification des propriétés physiques et électroniques entre l'alliage et le composé pur. Citons par exemple les calculs *ab initio* réalisés par Fischer dans le cas des composés HfO_2 et ZrO_2 mettant en évidence, en fonction des différents éléments de dopage, d'une part des variations de la différence d'énergie entre la phase tétragonale et la phase monoclinique, d'autre part des variations des constantes diélectriques de la phase tétragonale [Fischer2008]. Nous considérerons dans le travail expérimental des chapitres 5 et 6 l'effet d'éléments d'ajouts à ZrO_2 comme le lanthane en tant qu'élément d'alliage au chapitre 5 et le lanthane et le germanium en tant qu'éléments de dopage au chapitre 6.

La stabilisation à basse température de la phase tétragonale dans les films minces est expliquée par le fait que la taille des cristaux, imposée par la configuration du film mince, est en général de l'ordre de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. En effet, Filipovich et Kalinia ont montré que le polymorphe haute température d'un cristal peut être stabilisé à des températures inférieures à sa température normale de transformation (dans le massif) en dessous d'une taille critique de cristallite si ce polymorphe haute température a une énergie de surface inférieure au polymorphe basse température [Filipovich1965]. En même temps et indépendamment, Garvie a avancé l'hypothèse que la forme tétragonale de ZrO_2 a une énergie libre de surface inférieure à celle de la forme monoclinique, justifiant ainsi la mise en évidence de cette structure tétragonale en dessous d'une taille critique de cristallite à température ambiante [Garvie1965]. Enfin, plus tard, Garvie a reconcidéré plus en détail la stabilisation de la phase tétragonale dans des petits cristaux de ZrO_2 . Sur la base de résultats bibliographiques expérimentaux et théoriques, Garvie a confirmé que l'énergie libre de surface de la phase tétragonale de ZrO_2 est plus faible que celle de la phase monoclinique et a également estimé des valeurs de la taille critique des cristallites d'environ 10 nm en l'absence de contrainte et d'environ 30 nm en présence de contraintes avec, dans ce cas, la possibilité de faire coexister les deux phases dans un domaine de température [Garvie1978]. En l'absence de contraintes, d'autres valeurs de taille critique de cristallites sont citées par différents auteurs, entre 15 et 60 nm pour ZrO_2 et entre 4 et 10 nm pour HfO_2 [Wang1992] [Tsunekawa2003] [Ma2007]. Par ailleurs, à partir d'observations en microscopie électronique en transmission et de calculs théoriques d'énergie totale, une taille critique de 2 nm a été proposée pour la transition de la phase cubique à la phase tétragonale de ZrO_2 [Tsunekawa2003].

I-B.2 Les oxydes de terre rare

A l'état massif, dans la série des sesquioxides de lanthanides, cinq phases cristallines ont été identifiées. Elles sont dénommées A (hexagonale), B (monoclinique), C (cubique), H (hexagonale) et X (cubique) (Figure 2-4). Leur domaine de stabilité en température à pression normale, déterminé expérimentalement par analyse thermique différentielle par des équipes de recherche française et ukrainienne dans les années 1960-1970, a été discuté dans le travail récent de Zinkevich sur les paramètres thermodynamiques des sesquioxides de terres rares. Il est représenté sur la Figure 2-4 [Zinkevich2007]. Aux températures inférieures à 2000°C, les phases A, B et C sont ordinairement rencontrées. Au-delà de cette température, les phases H et X apparaissent.

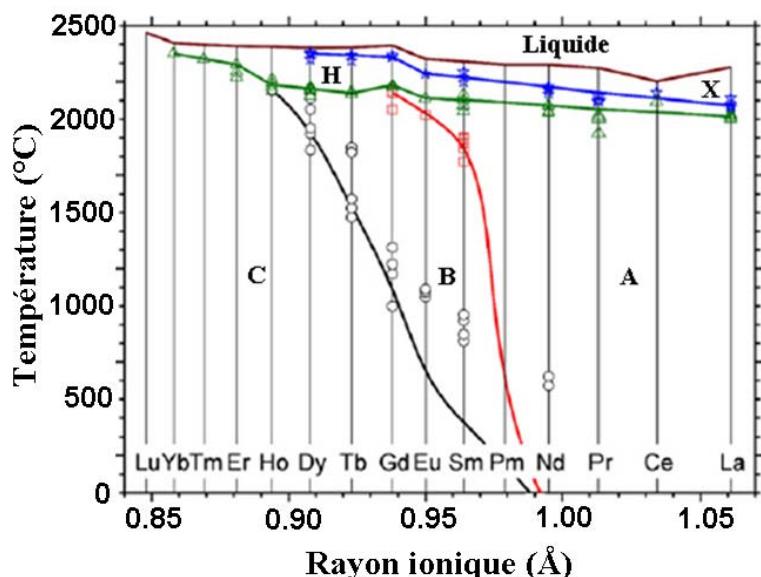


Figure 2-4 : diagramme de phase expérimental (Analyse Thermique Différentielle) des sesquioxides de terres rares [Zinkevich2007].

Les oxydes des premiers éléments de terres rares comme La_2O_3 cristallisent dans la structure hexagonale de type A (groupe d'espace $P-3m1$, n°164) [Petit2005] [Samsonov1974] et les oxydes des derniers éléments de terres rares comme Lu_2O_3 prennent la forme cubique de type C (groupe d'espace $Ia-3$, n°206) aussi connue sous le nom de structure bixbyite. Les éléments de terres rares intermédiaires peuvent avoir soit la structure C, soit la structure B qui est une distorsion monoclinique de la structure C.

A l'état de films minces, les études ne sont pas aussi nombreuses que celles sur les oxydes ZrO₂ et HfO₂. Cependant, nous pouvons citer les résultats de l'article de revue de Gasgnier sur les films minces de métaux, d'hydrures et d'oxydes de terres rares [Gasgnier1980]. Les études ont été menées sur la base d'images de microscopie électronique en transmission et de diagrammes de diffraction électronique. Jusqu'à 1700°C, la forme cubique C (La à Tb sauf Ce) puis la forme hexagonale A (La, Pr et Nd) ont été observées. En chauffant le matériau initialement avec la structure cubique, des grains de structure hexagonale ou monoclinique apparaissent puis grandissent aux dépens des petits cristaux de structure cubique. Il se forme donc de larges cristaux, notamment de la structure cubique dans le cas de oxydes d'éléments lourds (Dy à Lu).

Nous remarquons donc que la forme cubique de La₂O₃ qui n'existe pas à l'état massif [Gasgnier1980] [Adachi1998] a été mise en évidence dans le cas des films minces et qu'elle apparaît comme la forme stable à basse température qui se transforme en phase hexagonale par échauffement. Par ailleurs, Lu₂O₃, comme à l'état massif, n'existe que sous la forme cubique. Ces résultats sont corroborés par des travaux plus récents. Plus précisément, quelle que soit la méthode de préparation du film, une tendance générale se dégage en fonction de l'épaisseur des films déposés et des traitements thermiques qu'ils subissent. Dans les films bruts d'élaboration, un état cristallin suffisamment développé pour être détectable en diffraction de rayons X n'apparaît que pour des épaisseurs supérieures à environ 10-15 nm et dans ce cas seule la phase cubique apparaît. Elle est parfois mélangée avec la phase hexagonale mais uniquement pour les films d'épaisseur supérieure à 100 nm [Nieminen2001] [Kang2002] [Yamada2003] [Kim2008]. Pour stabiliser la phase hexagonale de façon majoritaire voire complète, des recuits à des températures supérieures à 600°C sont nécessaires [Nieminen2001] [Kang2002].

I-B.3 Etat de cristallisation et nanoélectronique

En tant que matériau isolant pour la nanoélectronique, un film polycristallin présente beaucoup d'inconvénients. Les grains conduisent à une rugosité d'interface nuisible par rapport aux courants de fuite et à la mobilité des porteurs dans le canal. Les joints de grains sont le lieu de défauts structuraux à l'origine de l'augmentation du courant de fuite et aussi le lieu de diffusion favorable pour l'oxygène qui peut oxyder le substrat et conduire à la formation d'une couche interfaciale. La désorientation des grains peut induire une constante diélectrique variable dans le film.

Un film épitaxié sur le substrat semiconducteur permettrait de s'affranchir de la présence des joints de grains mais au prix d'une méthode de dépôt élaborée et coûteuse nécessitant un contrôle à l'échelle subnanométrique. Il faudrait aussi maîtriser la qualité structurale interfaciale qui serait dépendante du désaccord de paramètre de maille entre l'oxyde diélectrique et le substrat semiconducteur.

L'état amorphe, comme cela est illustré sur la Figure 2-5 pour le système ZrO₂/Si, est le plus recherché. Comme pour l'épitaxie, il s'affranchit des joints de grains, conduit à des propriétés diélectriques isotropes et enfin concerne des méthodes de préparation plus compatibles avec les procédés actuels et de plus faible coût. Alors que la silice, avec une liaison Si-O covalente et de faible coordination, est amorphe jusqu'à 1100°C, les oxydes de métaux de transition et de terres rares, avec une liaison métal-O ionique de grande coordination, cristallisent à beaucoup plus basses températures. Ceci est très préjudiciable à la stabilité du diélectrique qui, après avoir été déposé, doit subir des traitements propres au procédé de fabrication comme, par exemple, le recuit thermique rapide à haute température (1050°C, formation du bon profil de dopants dans la source et le drain du transistor à effet de champ). C'est pourquoi, on a cherché avec succès à améliorer la stabilité thermique de la phase amorphe dans ces oxydes par ajout d'éléments d'alliages comme l'illustre Kingon dans le cas de SiO₂ ajouté à HfO₂ et La₂O₃ [Kington2000]. Cependant, ceci est réalisé au détriment de l'optimisation de la constante diélectrique.

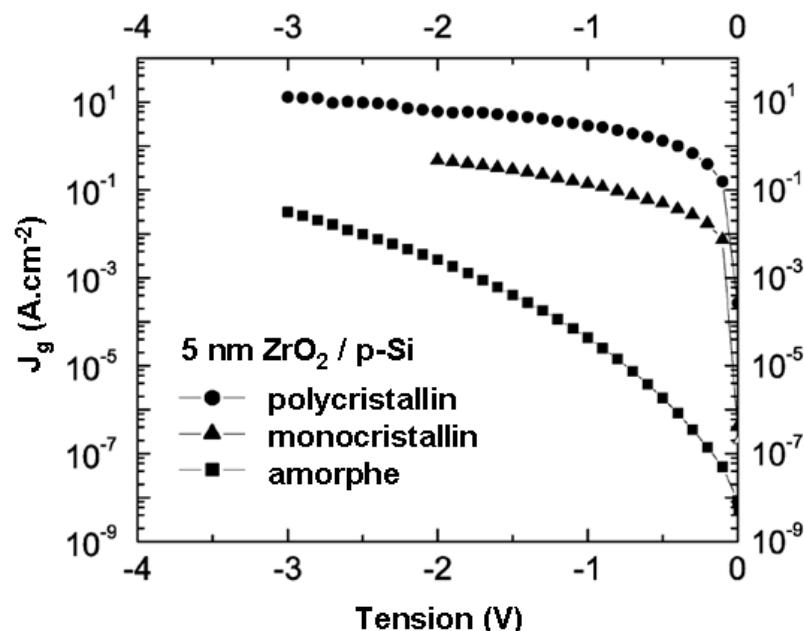


Figure 2-5 : influence de l'état de cristallisation sur la densité de courant de fuite J_g dans un film mince ZrO₂ déposé sur Si [Kwo2003].

I-C Constante diélectrique (permittivité) κ et phase cristallographique

Les valeurs théoriques et expérimentales des permittivités de ZrO_2 , HfO_2 , La_2O_3 et Lu_2O_3 sont reportées dans le Tableau 2-2. Calculs et expériences sont en assez bon accord. Il ressort de ces valeurs que la permittivité est très dépendante de la phase dans laquelle cristallise l'oxyde. En particulier, elles sont plus élevées pour les phases cubique et tétragonale de HfO_2 et ZrO_2 (celle de ZrO_2 étant supérieure à celles de HfO_2) et dans la phase hexagonale de La_2O_3 .

	Structure M_xO_y	théorie	expérience
ZrO_2	amorphe	22 [Zhao2005]	-
	monoclinique	20 [Zhao2002]	16 [Feinberg1981] 25 [Rignagnese2001] 17-18 [Balog1977]
	tétragonal	47 [Zhao2002] 38 [Zhao2003] 30 [Rignanese2004]	35-50* [Feinberg1981] 35* [Lanagan1989] 40* [Dwivedi1990]
	cubique	37 [Zhao2002] 34 [Rignanese2004]	35-50* [Feinberg1981] 27* [Lanagan1989] 29* [Dwivedi1990]
	amorphe	20 [Fischer2008]	-
	monoclinique	16 [Vanderbilt2005]	22-25 [Balog1977] 16 [Kukli1996] 20 [Gusev2001]
HfO_2	tétragonal	70 [Vanderbilt2005] 29 [Rignanese2004]	-
	cubique	29 [Vanderbilt2005] 26 [Rignanese2004]	-
	cubique	-	17 [Scarel2007]
	hexagonal	26 [Scarel2007]	8-23 [Ohmi2003] 19 [Yamada2003] 27 [Scarel2007]
Lu_2O_3	cubique	12 [Bonera2005]	12 [Bonera2005] 11 [Ohmi2004] 12±1 [Scarel2004]

Tableau 2-2 : constantes diélectriques calculées et expérimentales de ZrO_2 , HfO_2 , La_2O_3 et Lu_2O_3 .

* phases cristallographiques stabilisées par dopage.

Cette dépendance est comprise et expliquée par les travaux de Fischetti [Fischetti2001], Delugas [Delugas2005] et Bonera [Bonera2005] qui expliquent que la grande permittivité des oxydes de métaux de transition et de terres rares résulte d'une liaison métal-oxygène très polarisable. Delugas [Delugas2005] et Bonera [Bonera2005] montrent aussi la relation directe qu'il y a entre la permittivité et la fréquence de vibration des modes phonons

associés à ces liaisons. Ainsi, une grande permittivité correspond à un mode phonon transverse optique actif en infrarouge de basse fréquence [Bonera2005]. Bonera annonce même que, compte-tenu de la valeur comparée de ces fréquences pour les phases hexagonale et cubique de sesquioxides, la phase hexagonale devrait avoir une constante diélectrique 1,5 à 2 fois supérieure à celle de la phase cubique. Ceci a été vérifié plus tard car La_2O_3 a la fréquence minimale de son mode phonon infrarouge actif autour de 198 cm^{-1} pour la phase hexagonale avec une constante diélectrique égale à 27 et autour de 235 cm^{-1} pour sa phase cubique de constante diélectrique 17 [Scarel2007].

Nous pouvons remarquer que les valeurs expérimentales présentent une dispersion importante. Ceci laisse supposer que la qualité structurale et chimique ainsi que l'épaisseur des films mesurés ne sont pas identiques et que, par conséquent, la méthode et les paramètres expérimentaux de préparation des films ont une grande importance (cf paragraphe II).

I-D Structure de bandes et courant de fuite

La structure de bandes permet de positionner en termes d'énergie les caractéristiques essentielles des niveaux d'énergie dans un matériau comme la largeur de bande interdite, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction dans le cas d'un matériau isolant.

I-D.1 Largeur de bande interdite et constante diélectrique

Dans la structure de bandes des matériaux diélectriques, la valeur de la largeur de bande interdite doit être la plus grande possible pour assurer le caractère isolant du diélectrique. Cependant, comme cette valeur a une relation inverse avec la constante diélectrique (Figure 2-6), un compromis entre ces deux grandeurs est à considérer. Les oxydes ZrO_2 , HfO_2 , La_2O_3 et Lu_2O_3 ont des valeurs de permittivité ($10 < \kappa < 40$) et des largeurs de bandes interdites ($E_g = 5,7\text{-}6,0 \text{ eV}$) qui respectent ce compromis (cf Chapitre 1, paragraphe III).

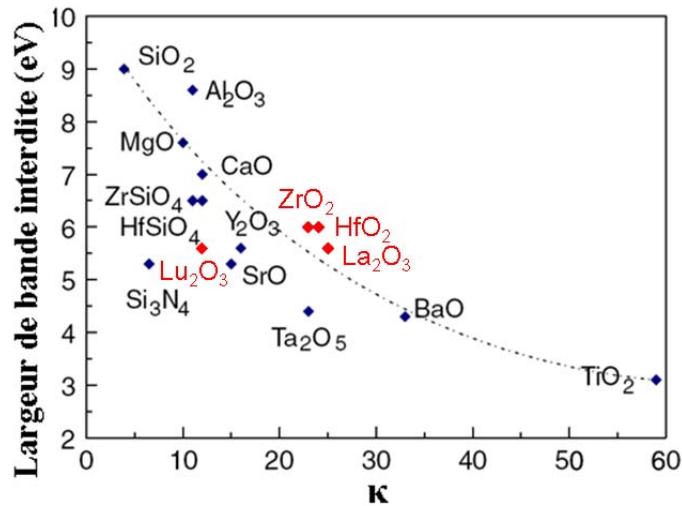


Figure 2-6 : largeur de la bande interdite en fonction de la constante diélectrique statique des oxydes de grille potentiels [Robertson2006].

I-D.2 Décalages des bandes de valence et de conduction par rapport à celles du substrat semi-conducteur et courant de fuite

Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre lors de la définition des critères de sélection des futurs diélectriques, les décalages de bandes de valence et de conduction par rapport au substrat semi-conducteur doivent être typiquement supérieurs à 1 eV.

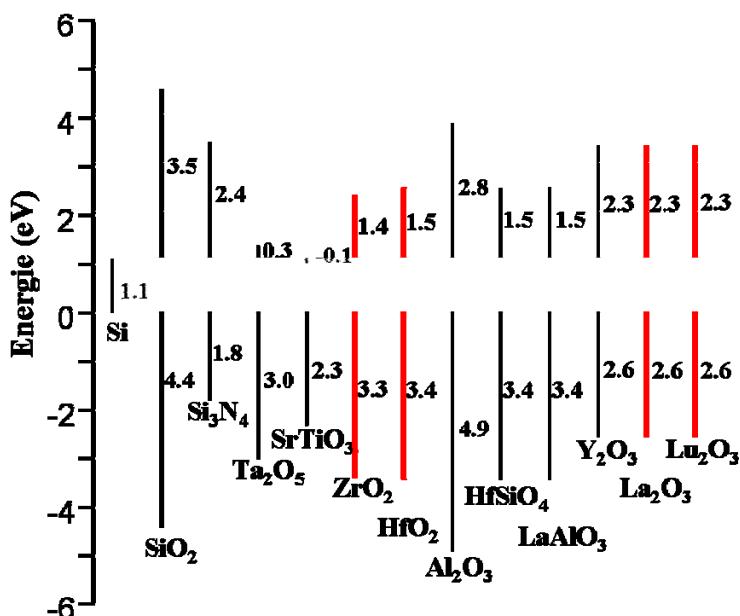


Figure 2-7 : structures de bandes des principaux matériaux à forte constante diélectrique par rapport au silicium [Robertson2006].

Les valeurs de ces décalages de bandes pour les oxydes ZrO_2 , HfO_2 , La_2O_3 et Lu_2O_3 sont repérées dans la Figure 2-7. Elles sont toutes supérieures à 1 eV.

Cependant, par rapport à SiO_2 , les largeurs de bandes interdites et en conséquence les décalages des bandes de conduction et de valence des oxydes ZrO_2 , HfO_2 , La_2O_3 et Lu_2O_3 sont plus faibles. Elles sont en partie responsables de l'augmentation des courants de fuites mis en évidence dans les empilements oxydes à grande permittivité/Si [Wong2006].

Ces valeurs plus faibles se comprennent si l'on compare les diagrammes de niveaux d'énergie de ces oxydes de métaux avec celui de la silice (Figure 2-8) [Ikarashi2003]. Ces diagrammes révèlent que les plus hauts états occupés de la bande de valence sont formés, pour tous les oxydes, des états $2p$ non liants de l'oxygène et que les plus bas états de la bande de conduction dans les oxydes de métaux de transition HfO_2 , ZrO_2 - les états d - sont de plus faible énergie que les états de conduction dans la silice - état $3s$ du Si.

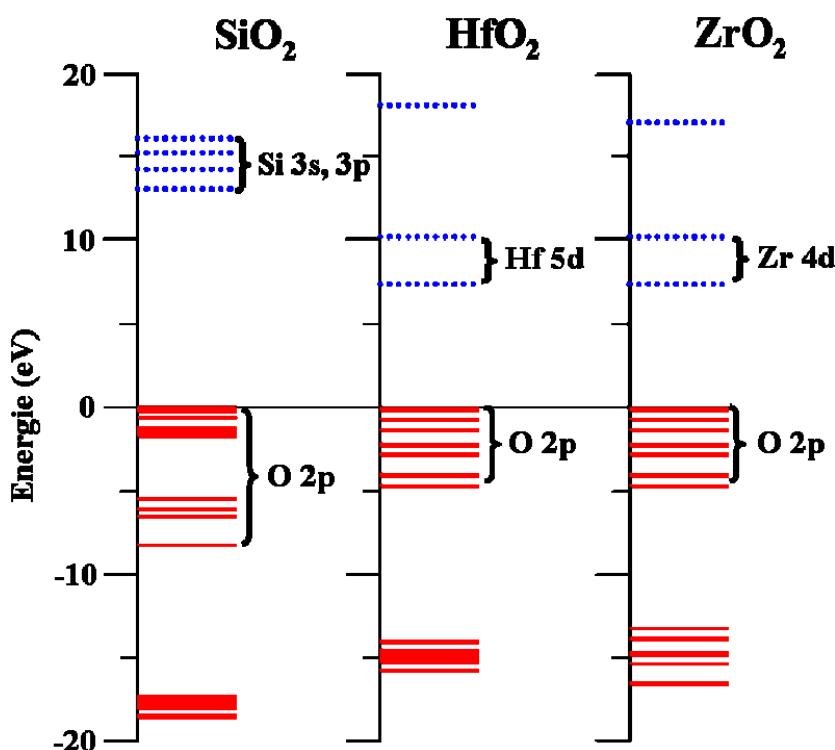


Figure 2-8 : diagramme des niveaux d'énergie de ZrO_2 et d' HfO_2 comparés à celui de SiO_2 [d'après Ikarashi2003].

D'après le schéma "universel" du diagramme de bandes d'énergie des oxydes de métaux de transition / terres rares proposé par Lim *et col.* (Figure 2-9) [Lim2002], les plus bas états de conduction des métaux de terres rares sont aussi les états d , d'énergie inférieure aux états $3s$ de la silice mais supérieure à ceux des métaux de transitions. De ce fait, les oxydes de

terres rares, tout en conservant des décalages de la bande de valence convenables, ont des décalages de la bande de conduction plus grands d'environ 1 eV que ceux des oxydes de métaux de transition et sont donc plus favorables pour limiter les courants de fuite.

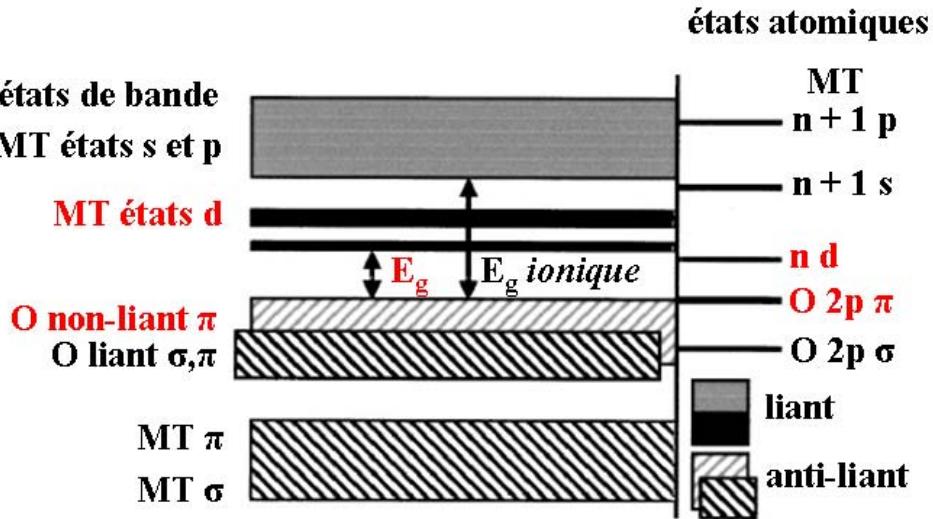


Figure 2-9 : schéma « universel » du diagramme de bandes d'énergie pour les oxydes de métaux de transition / terres rares [Lim2002].

L'influence de la nature du substrat sur les décalages de bande de conduction et de valence a été étudiée expérimentalement dans le cas de ZrO_2 [Wang2004], HfO_2 [Afanasev2004] et Lu_2O_3 [Seguini2006]. Il ressort de ces études que le décalage de la bande de conduction est indépendant du substrat utilisé (Si, SiGe, Ge, GaAs). Ce phénomène est expliqué par la similitude de l'affinité électronique (Si : 4,00 eV, Ge : 4,05 eV et GaAs : 4,07 eV) entre les différents substrats [Kamata2008]. Par conséquent, c'est le décalage de la bande de valence par rapport à celle du semiconducteur qui compense la différence de largeur de la bande interdite suivant le semiconducteur utilisé.

I-E Stabilité vis-à-vis du substrat et formation d'une couche interfaciale

En 2002, Schlom *et col.* [Schlom2002] ont étudié la stabilité thermodynamique des oxydes des éléments de la classification périodique vis-à-vis du silicium. Ce travail a abouti à l'identification, entre autres, des oxydes stables de certains éléments de transition (Zr, Hf) et des éléments de terres rares (excepté Pm). Au cours de cette étude, Schlom *et col.* avaient précisé que ces résultats ne rendaient pas compte de la possibilité d'autres réactions créées au

cours de traitements liés au procédé. Citons par exemple, la réaction d'oxydation du silicium du substrat à cause d'un environnement en excès d'oxygène qui peut diffuser dans l'oxyde jusqu'à l'interface avec le silicium et conduire à la formation de silice.

I-E.1 Cas du silicium

Cette réaction a été amplement illustrée dans la bibliographie. Citons des exemples qui relèvent de la mise en évidence directe de la formation d'une couche interfaciale à partir d'images de microscopie électronique en transmission obtenues sur des films minces recuits ou non de ZrO_2 [Yang2006] [Hong2003] [Copel2000] [Yamaguchi2002] [Stemmer2002], de HfO_2 [Wilk2003] [Agustin2006], de La_2O_3 [Yamada2002] [Ono2001] [Stemmer2001] et de Lu_2O_3 [Schamm2006].

En particulier, Ono *et col.* [Ono2001] ont mené une étude systématique de la réactivité vis-à-vis du silicium d'oxydes de la série des métaux de terres rares. Ils ont analysé l'absorption infrarouge des liaisons Si-O-Métaux de terres rares dans des films (20 à 30 nm) préparés par pyrolyse sur substrat hydrolysé de Si (traité HF) puis recuits 1h à 400°C (Figure 2-10). Après recuit à 900°C pendant 30 minutes sous O_2 ou N_2 , une importante augmentation du nombre de liaisons Si-O-Métaux est observée. Il apparaît clairement que la réactivité des oxydes de terres rares augmente quand le numéro atomique du métal de terre rare diminue, donc quand son rayon ionique croît. Ceci est principalement expliqué par l'augmentation de l'espace entre atomes qui autorise la diffusion du silicium du substrat dans le film. L'observation en microscopie électronique en transmission des films à base de La_2O_3 (lanthanide léger) et Er_2O_3 (lanthanide lourd) a montré la présence d'une couche interfaciale constituée de deux sous-couches entre le polycristal Ln_2O_3 ($Ln = La, Er$) et le substrat de silicium : près du substrat, une couche amorphe de contraste clair et d'épaisseur identique pour les deux oxydes (3 nm) est assimilée à de la silice et une couche amorphe de contraste plus sombre de 4 nm d'épaisseur pour l'empilement Er_2O_3/Si et de 7 nm d'épaisseur pour l'empilement La_2O_3/Si est assimilée à un silicate.

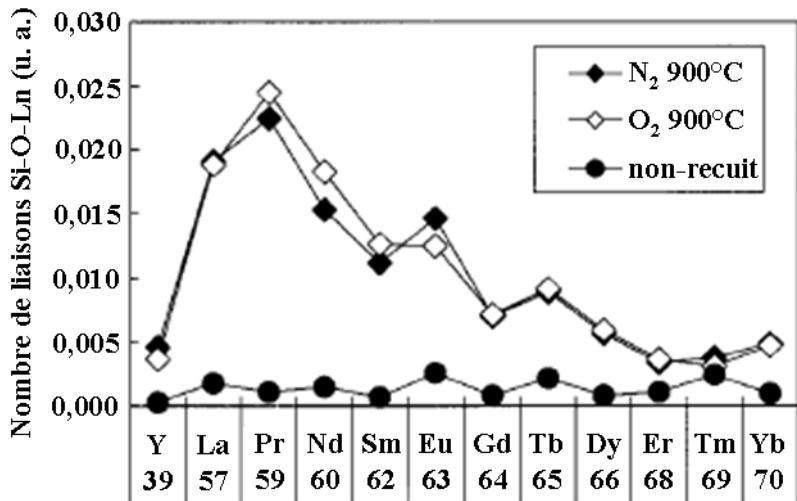


Figure 2-10 : nombre de liaison Si-O-Ln pour différents oxydes de terre rare déposés sur du silicium [Ono2001].

De l'ensemble des travaux expérimentaux cités ci-dessus, il ressort que, dans le cas des métaux de transition ZrO_2 et HfO_2 , la couche interfaciale est une couche amorphe plutôt riche en silice tandis que dans le cas de La_2O_3 et Lu_2O_3 , une couche interfaciale amorphe de nature plutôt silicate est présente. Par ailleurs, ZrO_2 et HfO_2 sont susceptibles de former des siliciures dans des conditions réductrices.

Enfin d'autres auteurs ont apporté des éléments d'explication pour comprendre le mécanisme mis en jeu dans cette réactivité. Ces réactions sont certainement dues à un excès d'oxygène qui pourrait provenir de groupes hydroxyles incorporés dans le film pendant ou au cours du recuit, ou encore d'oxygène présent dans l'atmosphère d'un recuit. Notons, comme nous le verrons plus loin, que les oxydes de métaux de terres rares sont connus pour leur grande hygroscopité, c'est-à-dire leur facilité à incorporer des groupes hydroxyles. Dans ce cas, on peut penser comme cela a été commenté [Ho2005] que lors d'une opération de recuit, des molécules d'eau tendent de s'échapper du film. Cependant, comme elles sont trop grandes pour diffuser, c'est seulement l'hydrogène sous forme H_2 qui dégaze, laissant l'oxyde avec un excès d'oxygène. Dans le cas de l'incorporation d'oxygène moléculaire, il a été proposé que les terres rares interagissent avec l'oxygène moléculaire de façon catalytique en le dissociant en oxygène atomique qui diffuse rapidement dans l'oxyde ionique [Narayanan2002]. L'excès d'oxygène étant introduit dans le film, on peut penser que plusieurs mécanismes compétitifs ont lieu : la diffusion de l'oxygène dans le diélectrique jusqu'au substrat, l'oxydation du substrat de silicium et la réaction de la silice ainsi formée avec l'oxyde diélectrique pour créer un silicate. Les énergies libres des réactions de formation de silicates de métaux de transition

et de terres rares sont respectivement d'environ -1 à -10 kJ/mol et -100 kJ/mol [Stemmer2004]. Cette différence d'énergie, montrant que les silicates de métaux de terres rares se forment plus facilement que les silicates de métaux de transition, permet de comprendre la différence de réactivité de ces deux types d'oxydes, les premiers conduisant essentiellement à la formation de silice et les seconds à la formation de silicate.

Nous verrons dans les chapitres 4 et 5 la stabilité des oxydes La_2O_3 et $\text{La}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ vis-à-vis du silicium. En particulier, nous allons confirmer que La_2O_3 tend à former une couche interfaciale riche en silicates, tandis que ZrO_2 induit plutôt une couche interfaciale riche en silice.

I-E.2 Cas du germanium

La passivation de la surface de germanium (élimination par traitement HF, nitruration avec GeON, traitement au soufre, couche interfaciale de silicium) fait l'objet d'un gros effort de recherche [Delabie2008] car l'oxyde GeO_2 n'est pas stable thermiquement. Il réagit avec le germanium pour former la phase GeO solide et/ou gazeuse dès 400°C. Par ailleurs, GeO_2 forme avec le germanium une interface contenant une grande quantité de défauts contrairement au cas de l'interface SiO_2/Si .

Les résultats expérimentaux sur les films minces d'oxydes de métaux de transition / terres rares sont plus récents et ne sont pas aussi nombreux que ceux qui concernent le silicium. Cependant, il apparaît tout de suite que le cas du germanium est très différent. Contrairement aux dépôts sur silicium, dans la majorité des expériences reportées sur des films très minces (≤ 5 nm), il y a soit absence de couche interfaciale, soit formation d'une couche interfaciale très fine (inférieure à 0,5 nm) pour ZrO_2 [Kim2003] [Kamata2005] [Chui2005], HfO_2 [Delabie2005] et La_2O_3 [Mavrou2008]. Au-delà de cette similitude, les résultats diffèrent pour des méthodes de préparation différentes sur des substrats de germanium tous traités par HF (cf II-E.3). Par exemple, un film de ZrO_2 préparé par pulvérisation conduit à un état amorphe avec une très fine couche interfaciale d'environ 0,3 nm d'épaisseur contenant la liaison Ge-Zr-O et la présence de gemanium au sein de la couche [Chui2005] [Kamata2005]. Un film de ZrO_2 préparé par dépôt chimique de couches atomiques (ALD) est cristallin avec une interface abrupte sans phase GeO_x ou ZrGeO_x [Kim2003]. Ce résultat sera confirmé dans le chapitre 6 avec le dépôt ALD de ZrO_2 dopé au lanthane sur substrat de germanium. En revanche, les films HfO_2 préparés par pulvérisation et ALD sont similaires avec un état amorphe, une couche interfaciale de type GeO_x et l'absence

de germanium au sein de la couche [Delabie2005] [Kamata2005]. Enfin, dans le cas de La_2O_3 , aucune couche interfaciale n'est visible et le film amorphe a une composition de type germanate La-Ge-O dans toute son épaisseur à cause d'une forte interaction entre La_2O_3 et Ge [Mavrou2008].

On retrouve donc pour l'oxyde de métal de terre rare une réactivité plus marquée comme dans le cas du silicium.

I-E.3 Avantages et inconvénients d'une couche interfaciale

La présence d'une couche interfaciale entre le substrat semiconducteur et le diélectrique de grande permittivité peut être à la fois nuisible et bénéfique au dispositif. D'une part, à cause de sa faible constante diélectrique, une couche interfaciale diminue la permittivité totale du film et, en conséquence, augmente l'EOT. D'autre part, une couche interfaciale peut améliorer la qualité électrique de l'interface en diminuant la rugosité et en minimisant le nombre de défauts. Elle peut aussi limiter la réduction de mobilité des porteurs de charges du canal, conséquence du couplage des modes phonons optiques du diélectrique avec les porteurs, en espaçant le canal du diélectrique à grande permittivité [Fischetti2001] [Robertson2006]. Finalement, si on peut contrôler la formation, la qualité et l'épaisseur, il est possible de tirer profit d'une couche interfaciale.

I-F Cas particulier des lanthanides : hygroscopicité et incorporation du carbone

En préambule, il est important de souligner que bien que les composés d'éléments de terres rares les plus stables soient les oxydes, ils restent très réactifs vis-à-vis de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone à pression et température ambiantes. De nombreuses études ont été menées par rapport à ce problème.

Dans son travail de revue sur les métaux, hydrures et oxydes de terres rares, en 1980, Gasgnier [Gasgnier1980] souligne bien le fait que les hydrures et les oxydes de terres rares sont très stables thermiquement. À cause de cela, des films minces d'hydrures et d'oxydes étaient préparés au lieu de films minces de métaux de terres rares et étaient parfois confondus avec le métal. Gasgnier ne fait pas de commentaire détaillé en ce qui concerne la réactivité

chimique des oxydes de terres rares. Il précise cependant qu'en chauffant à haute température dans un microscope électronique à transmission des films minces de métaux, d'hydrures et d'hydroxydes de terres rares, il a obtenu les phases cubique, monoclinique, voire même hexagonale des sesquioxides correspondants.

I-F.1 Etat massif

La réactivité chimique des oxydes binaires de terres rares a été plus spécifiquement étudiée à la fin des années 1980 au cours de divers travaux qui sont résumés, 15 ans plus tard, dans les synthèses de Bernal *et col.* [Bernal2004] [Bernal2006]. Parmi les oxydes binaires, les sesquioxides de terres rares sont décrits comme des oxydes ioniques, basiques constitués de cations de grande taille. Leur réactivité est principalement déterminée par leurs propriétés acido-basiques. A l'air ($T = 298\text{ K}$, $P_{\text{CO}_2} \approx 0,25\text{ Torr}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 20\text{ Torr}$), tous les sesquioxides de terres rares sont instables vis-à-vis de H_2O et CO_2 : ils s'hydratent et se carbonatent. Des analyses thermodynamiques suggèrent que les échantillons vieillis à l'air sont composés d'hydrocarbures. Cependant, des expériences menées sur un grand nombre de sesquioxides de terres rares montrent un comportement beaucoup plus complexe. Il peut être résumé de la façon suivante. Le phénomène de vieillissement est beaucoup moins marqué pour les oxydes des éléments les plus lourds de la série des lanthanides. L'intensité de l'hydratation varie avec beaucoup plus d'amplitude que celle de la carbonatation. La carbonatation est toujours un phénomène de surface, tandis que l'hydratation des éléments légers de la série semble être indépendante de leur surface développée. Sur la base d'analyses thermiques, de diffraction de rayons X (XRD) et de spectroscopie infrarouge (IR) des phases vieillies, on distingue trois groupes de sesquioxides correspondant à des comportements différents.

Le groupe I inclut les sesquioxides de phase hexagonale et la phase monoclinique Sm_2O_3 . Bien que la vitesse de vieillissement décroisse du La_2O_3 (stabilisation en 24 heures) à Sm_2O_3 (stabilisation après plusieurs mois), l'intensité du vieillissement reste importante, impliquant la disparition de l'oxyde de départ. Les échantillons vieillis consistent en quelques couches de surface d'hydroxycarbonate ($\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$, $x < 1$) très désordonné entourant un noyau d'hydroxyde cristallin. En accord avec l'analyse thermogravimétrique (Figure 2-11), un schéma réactionnel à trois étapes a été proposé (Figure 2-12).

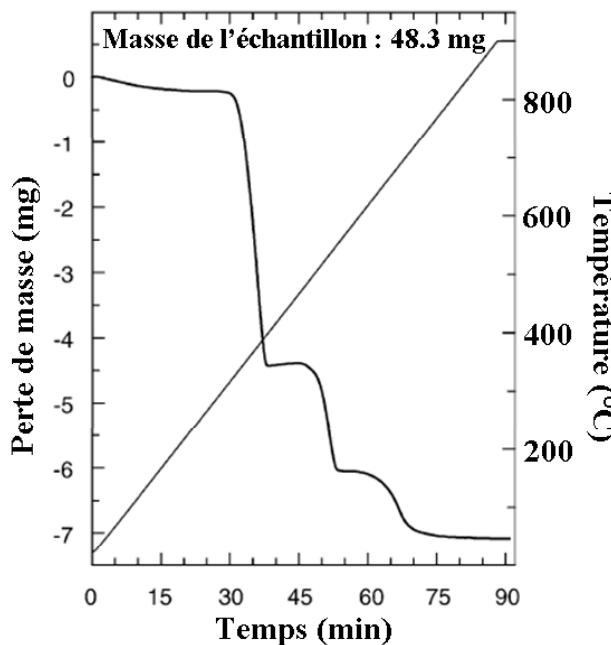


Figure 2-11 : Diagramme d'analyse thermogravimétrique pour La_2O_3 .

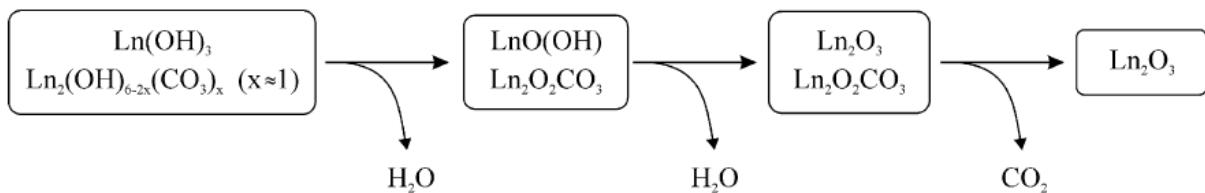


Figure 2-12 : schéma réactionnel aboutissant au sesquioxide Ln_2O_3 .

Les deux premières étapes consistent en une déshydratation, vers 230-330°C et 400-500°C, tandis que la dernière implique l'élimination du CO_2 sous forme de gaz entre 500 et 800°C.

Le groupe II inclut les sesquioxides des éléments les plus légers de phase cubique (Nd, Sm, Eu). Dans les échantillons vieillis, on observe essentiellement une phase cristalline d'hydroxycarbonate décrite par la formule $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dans le seul cas de Nd_2O_3 , la phase $\text{Nd}(\text{OH})_3$ est aussi observée.

Le groupe III inclut les sesquioxides des éléments de la série les plus lourds. L'effet du vieillissement est moins intense. Les spectres IR et l'absence de pics de diffraction en rayons X autres que celles de l'oxyde suggèrent que ces phases consistent en quelques couches de carbonate hydraté amorphe coexistant avec un noyau d'oxyde.

L'ensemble de ces études expérimentales montre que le vieillissement à l'air est très important dans la chimie des sesquioxides de lanthanides. Par ailleurs, il est apparu que l'intensité du procédé et la nature des phases formées sont contrôlées par la cinétique.

Bernal suggère qu'un chauffage sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 700 et 800°C devrait convenir pour nettoyer les oxydes vieillis de La et Nd. Chauffer sous un flux d'hydrogène devrait permettre d'éliminer la phase contenant du carbone à des températures plus basses, environ 600°C.

Les résultats des travaux de Bernal sont en bon accord avec les études similaires de Fedorov et Neumann basés sur des analyses thermogravimétriques et de rayons X de matériau pulvérulent. Les poudres étaient soit l'oxyde La_2O_3 chimiquement pur devenu l'hydroxyde hexagonal $\text{La}(\text{OH})_3$ après une exposition très longue à l'air ambiant (plus de 20 ans) [Fedorov2002], soit l'hydroxyde commercial $\text{La}(\text{OH})_3$ chimiquement pur [Neumann2006].

I-F.2 Cas de films minces

Au début des années 2000, alors que les oxydes de terres rares sous forme de films minces sont pressentis en tant qu'alternative de diélectrique de grille des futures générations de la technologie CMOS, leur hygroscopicité a été prise en considération par quelques auteurs. Le comportement des films minces élaborés par dépôt physique en phase vapeur par faisceau d'électrons (e-beam) ou par pulvérisation cathodique du métal (sputtering) suivie d'oxydation et par dépôt chimique en phase vapeur de couches atomiques (ALD) a été étudié en fonction des conditions d'élaboration. Tous ces travaux mettent aussi en évidence l'hygroscopicité des terres rares.

Jeon [Jeon2003] a comparé la nature hygroscopique des sesquioxides de Pr, Sm, Gd et Dy par spectroscopie de photoélectrons (XPS) et spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) ainsi que ses effets sur les caractéristiques électriques des condensateurs correspondants. L'oxyde de plus faible électronégativité et de plus grand rayon ionique, Pr_2O_3 , est le plus réactif vis-à-vis de H_2O , c'est-à-dire il présente la plus grande concentration de liaisons hydroxyles (résultats XPS). Cette réactivité décroît le long de la série des autres éléments (donc avec le rayon ionique qui décroît et l'électronégativité qui croît). Du point de vue électrique, après des recuits à hautes températures, les EOT des films de Pr_2O_3 et Sm_2O_3

les plus réactifs sont les plus élevées à cause de la formation en plus grande quantité de liaison Si-O (résultats FTIR) à l'interface avec le substrat et de l'augmentation de la densité du film.

Les études de Nieminen, Gougousi et Zhao [Nieminen2001] [Gougousi2004] [Zhao2006] concernent plus particulièrement le sesquioxoyle de La. Dans les films déposés par ALD à des températures supérieures à 300°C, La_2O_3 est cubique. Si ces films sont recuits au-delà de 800°C sous atmosphère d'azote, ils sont de structure hexagonale. Ces films déposés (cubique) et recuits (hexagonal) sont instables à l'air et se transforment respectivement en LaO(OH) monoclinique (après quelques jours dans un dessicateur) et La(OH)_3 hexagonal (au-delà de quelques heures d'exposition à l'air). Des impuretés de type carbonate sont présentes dans tous les films avec un taux de carbone d'environ 3% atomique dans les films préparés à des températures supérieures à 400°C. Elles sont associées à la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ dans ce travail. Les films à base de La préparés par oxydation de films métalliques sous une atmosphère de N_2O aux températures de 600°C et de 900°C ont des stabilités différentes vis-à-vis de l'air ambiant [Gougousi2004]. Les films oxydés à 600°C sont plus réactifs (visible dès 10 min après la sortie du four) que les films oxydés à 900°C (après 10 jours). Les quantités de liaisons OH et CO détectées par FTIR pour les films oxydés à 900°C sont seulement respectivement 20% et 30% de celles observées pour les films oxydés à 600°C pour la même période d'exposition (1 an). Les phases carbonées, considérées comme le résultat de la réaction du film avec le dioxyde de carbone atmosphérique, correspondent à l'oxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et surtout à l'hydroxycarbonate $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$.

A partir de l'étude du comportement électrique de films minces de La_2O_3 préparés par pulvérisation cathodique, Zhao [Zhao2006] a mis en évidence une diminution de la valeur de la constante diélectrique des films après exposition à l'air pour des temps croissants (plusieurs heures). Il a attribué cette diminution mais aussi la dispersion des valeurs de constantes diélectriques rapportées dans la littérature à l'absorption d'humidité ambiante. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué, la phase hexagonale La(OH)_3 qui résulte de la réaction de La_2O_3 avec H_2O a une plus faible constante diélectrique que La_2O_3 ($\kappa \sim 10$ contre 17/27). Il en a conclu la nécessité de déposer *in situ* l'électrode de grille pour une application CMOS de La_2O_3 . Un an plus tard, Zhao [Zhao2007] a proposé une méthode pour éliminer les courants de fuite associés à l'absorption d'humidité dans des films La_2O_3 basée sur un traitement oxydant à partir d'ozone produit par rayonnement ultraviolet (UV ozone). L'effet de suppression est considéré comme le résultat de l'élimination de sites vacants d'oxygène dans les films La_2O_3 car il est similaire à celui que provoque l'oxygène ambiant. Par rapport au

recuit oxydant avec O_2 , le traitement par ozone a l'avantage de pouvoir être réalisé à basse température, ce qui limite la formation de la couche interfaciale.

En conclusion, dans le cas particulier de La_2O_3 que nous avons étudié dans ce travail de thèse, la réactivité à l'air ambiant avec H_2O et CO_2 conduit à une hydratation et une carbonatation avec $LaO(OH)$ et $La(OH)_3$ comme produits d'hydrolyse et $La_2O_2CO_3$ et $La_2(OH)_{6-2x}(CO_3)_x$ ($x < 1$) comme produits de carbonatation. L'hydroxyoxyde et le dioxomonocarbonate sont des intermédiaires réactionnels. Les cinétiques de réaction sont très dépendantes des conditions de préparation et de recuit des films. Les temps cités pour La_2O_3 vont de 10 minutes à quelques heures pour le début de la mise en évidence de la réaction à un jour voire plusieurs jours ou mois pour atteindre une stabilisation. Il semblerait que des films minces de La_2O_3 qui cristallisent dans la phase cubique réagissent moins vite que ceux qui cristallisent dans la phase hexagonale [Nieminen2001] en accord avec la classification structurale proposée par Bernal.

L'apparition dans les films minces de La_2O_3 de différentes phases hydratées et carbonatées dues à la réactivité à l'air ambiant est très nuisible pour l'utilisation de ces films dans la technologie CMOS. En effet, ces phases ont des constantes diélectriques plus faibles que celle de La_2O_3 et elles modifient la structure de bande de l'oxyde de grille et la stabilité chimique du film par rapport au substrat semiconducteur.

II Méthodes de préparation

Contrairement à SiO_2 qui croît naturellement sur le silicium par oxydation thermique, les oxydes à grande permittivité nécessitent d'être déposés sur le substrat semiconducteur. Les exemples de films minces que nous avons cités dans la première partie de ce chapitre montrent que le choix de la méthode de préparation du film mince est important car il conditionne la structure et la chimie du film. La méthode de préparation devra être adaptée au dépôt de matériaux de composition complexe, comme les oxydes binaires et ternaires, sur des substrats semiconducteurs plans ou d'architecture plus élaborée (trois dimensions), tout en

étant transposable au niveau industriel. Parmi les nombreuses méthodes physiques et chimiques citées dans la littérature, plusieurs sont particulièrement prometteuses, cependant avec un degré de maturité variable. Nous expliquons ici rapidement les avantages et les inconvénients de l'épitaxie par jets moléculaires (EJM), des méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD) et des méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD = Chemical Vapor Deposition). Nous justifions le choix du dépôt chimique en phase vapeur de couches atomiques (ALD) pour les dépôts que nous avons étudiés dans ce travail.

II-A Epitaxie par jets moléculaires

Cette technique est basée sur la sublimation par chauffage des éléments à déposer et leur condensation à la surface d'un substrat, sans interaction entre les précurseurs ailleurs que sur le substrat. Bien que cette méthode soit apte à déposer des films monocristallins en relation d'épitaxie avec le substrat avec un excellent contrôle de l'épaisseur, elle présente les inconvénients d'imposer un vide très poussé (10^{-12} bar) et d'être très lente (environ une monocouche par seconde). Les films déposés sont très sensibles à la qualité du substrat qui peut être générateur de défauts indésirables. A ces derniers s'ajoutent ceux créés par le désaccord de paramètre de maille entre le cristal déposé et le substrat semiconducteur.

II-B Dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur produit des espèces gazeuses qui sont diffusées dans l'enceinte et se condensent sur toutes les surfaces rencontrées. La pression de travail est plus importante que dans l'épitaxie par jets moléculaire (10^{-6} bar). Ses avantages et inconvénients dépendent des moyens physiques utilisés pour produire les précurseurs gazeux. Considérons les deux méthodes principales :

- **l'évaporation**, par chauffage ou par faisceau d'électrons. Cette méthode rend difficile le contrôle de la composition des couches à cause des différences de vitesses d'évaporation des précurseurs. Dans le cas de l'évaporation avec faisceau d'électrons, les rayons X générés peuvent en plus provoquer des dommages dans la couche ;

- **la pulvérisation**, induite par l'arrachage de l'élément à déposer par un bombardement d'ions à haute énergie. Cette méthode est moins rapide que l'évaporation mais le contrôle de la composition de la couche est meilleur. Cependant, les ions énergétiques dégradent le dépôt et augmentent la densité d'états d'interface.

Le dépôt physique en phase vapeur reste plus accessible que l'épitaxie par jets moléculaires et permet d'obtenir des films d'une grande pureté, monocristallins à polycristallins, avec cependant une couverture du substrat semiconducteur limitée aux parties en regard avec la source de précurseurs. Une alternative pour diminuer les dommages et produire des films d'épaisseur très faible consiste à déposer sur le substrat semiconducteur le métal pur puis de l'oxyder par une atmosphère riche en ozone ou par un traitement UV. Cependant, cette oxydation doit être contrôlée pour ne pas induire la croissance d'une couche interfaciale par oxydation du substrat.

II-C Dépôt chimique en phase vapeur

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre le substrat en présence de précurseurs volatils contenant les éléments à déposer qui, à la suite d'une ou plusieurs réactions chimiques, vont créer la phase solide recherchée sur le substrat.

Les deux méthodes déjà matures pour le transfert industriel sont :

- **le dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques** (MOCVD = Metal Organic Chemical Vapor Deposition). Ce dépôt est généralement réalisé entre 400 et 600°C avec un taux de croissance variable, généralement de l'ordre de quelques nanomètres par minute [Houssa2006]. Un inconvénient important de cette méthode est qu'elle introduit des impuretés (H, C, Cl) qui proviennent des produits secondaires de la réaction chimique des précurseurs organiques ;
- **le dépôt chimique de couches atomiques** (ALD). Dans ce cas, chaque précurseur gazeux du métal et de l'oxygène est injecté à tour de rôle dans l'enceinte. Il sature et fonctionnalise la surface. Entre chaque injection, les éléments résiduels sont éliminés dans une phase de purge par gaz naturel. Le dépôt se fait généralement à température plus basse que celle de la méthode MOCVD, entre 100 et 500°C avec une vitesse de

croissance plus faible. Par ailleurs, cette méthode peut dans certains cas s'affranchir des précurseurs carbonés propres à la MOCVD.

Ces configurations permettent l'obtention de films avec un bon contrôle de l'épaisseur. La méthode ALD permet le dépôt des couches les plus fines avec une bonne uniformité locale et un taux de couverture important. Ces qualités sont nécessaires pour des dépôts dans des tranchées ou dans des configurations 3D. Les performances de l'ALD dans ce domaine restent supérieures à celles de la MOCVD. Par rapport aux méthodes physiques, le vide n'est pas obligatoirement poussé (compris entre 10^{-6} bar et la pression atmosphérique) mais la température du substrat est nécessairement plus élevée. Un inconvénient important de ces méthodes de dépôt chimique réside dans la présence d'impuretés. Pour pallier à cela, un recuit thermique peut s'avérer utile. Outre l'élimination des impuretés, il permet la densification de l'oxyde. Dans le cas particulier de l'ALD utilisée avec l'eau comme précurseur oxydant, cette densification entraîne une difficulté stérique pour la molécule H_2O de s'échapper du film. C'est donc l'hydrogène sous forme d'ion H^+ ou de molécule H_2 , qui diffuse et laisse le film avec un excès d'oxygène. Cet oxygène réagit avec le substrat pour former une couche interfaciale de faible permittivité (type SiO_2), même lorsque le substrat n'est pas oxydé chimiquement avant dépôt [Ho2005].

II-D Comparaison des différentes méthodes

Le Tableau 2-3 regroupe les avantages et inconvénients des différentes méthodes de dépôt dans le cas des diélectriques à grande permittivité.

Le dépôt chimique en phase vapeur de couches atomiques s'impose comme la technique la plus convaincante pour une prochaine introduction dans l'industrie de la nanoélectronique, dans le cadre des dépôts de films minces de matériaux à grande permittivité. Cependant, deux problèmes majeurs subsistent et nécessitent une résolution à court terme :

- **le contrôle des impuretés**, notamment du carbone, si on veut conserver les qualités du diélectrique. Comme nous venons de le discuter, un moyen de les éliminer est de procéder à un recuit mais la sur-stoechiométrie en oxygène présente dans le film a

tendance à oxyder le substrat, donc à former une couche interfaciale de faible permittivité ;

- **le contrôle de la couche interfaciale.** Sa croissance est provoquée par la surstoechiométrie en oxygène dans le film qui apparaît au cours du recuit thermique, comme souligné dans le cas du précurseur H_2O . De plus, elle peut être volontairement introduite préalablement au dépôt pour passiver le substrat, notamment pour éviter les effets de nucléation dans le cas des films ultramince [Copel2000].

	EJM	PVD évaporation	pulvérisation	CVD MOCVD	ALD
Morphologie	monocristallin	monocristallin/polycristallin		polycristallin/amorphe	
Pureté	👍👍👍	👍👍	👍👍	👍	👍
Densité d'états d'interface	👍	👍	👍	👍👍	👍👍
Contrôle de l'épaisseur	👍👍👍	👍👍	👍👍	👍	👍
Taux de couverture	👍	👍	👍	👍👍	👍👍👍
Coût	👎👎👎	👎👎	👎👎	👎	👎

Tableau 2-3 : comparaison des différentes méthodes de dépôt.

II-E Dépôt chimique de couches atomiques : principe et paramètres

Nous rappelons et discutons succinctement le principe et les différents paramètres de la méthode ALD qui doivent être optimisés pour chaque matériau que l'on souhaite déposer. Dans le cas particulier des films que nous avons étudiés, les paramètres d'élaboration sont résumés en annexe 1 et discutés au fil de la présentation des résultats expérimentaux.

II-E.1 Principe

Le principe est basé sur l'introduction séquentielle des précurseurs de métal et d'oxygène dans l'enceinte du réacteur ALD. La Figure 2-13 représente les différentes étapes du dépôt.

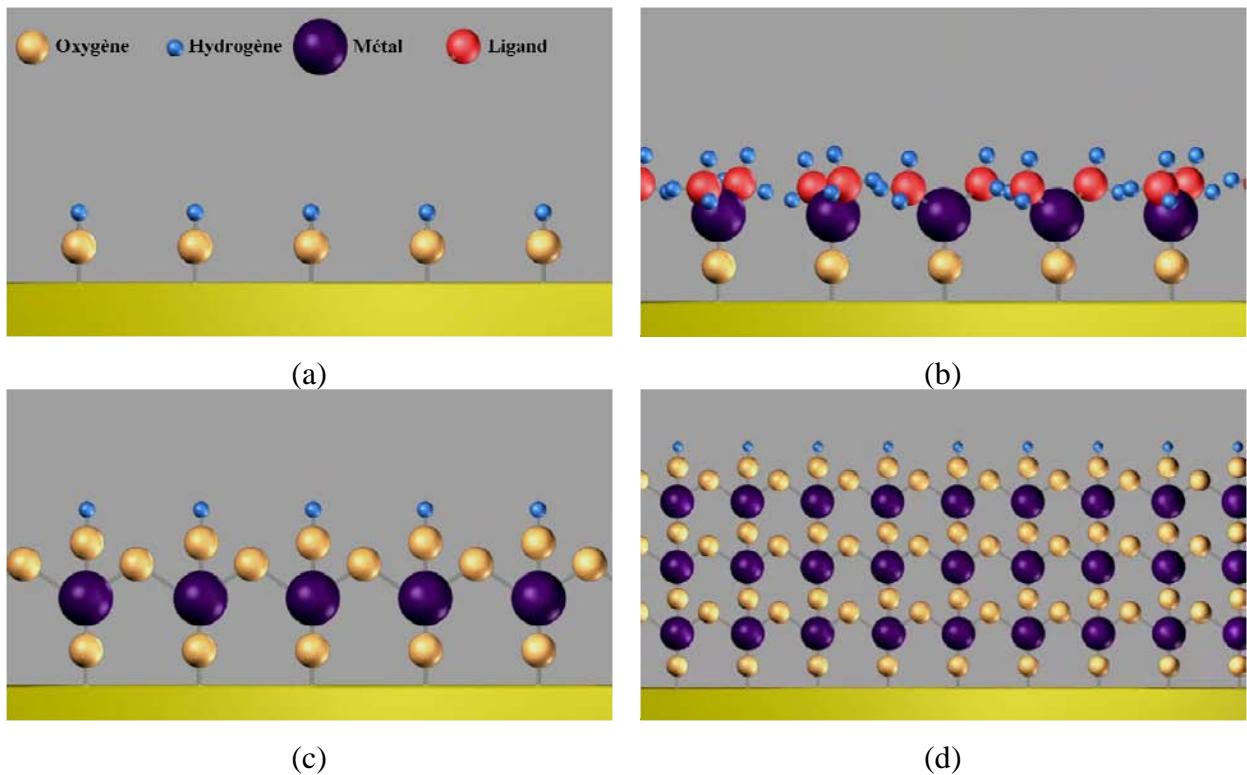


Figure 2-13 : procédé d'élaboration de couches minces par ALD sur une surface hydroxylée.
[CambridgeNanoTech].

Le substrat présente en surface des liaisons Si-OH ou Si-H selon la méthode de préparation choisie, respectivement hydroxylé ou hydruré (cf II-E-3). Dans le cas de la figure 13 (a), la surface a été préalablement hydroxylée. Un précurseur en phase vapeur, contenant l'élément lourd, est introduit dans l'enceinte et fonctionnalise la surface (Figure 2-13 (b)). Après un cycle de purge qui évacue les résidus de la première étape, la source d'oxygène est introduite pour se lier aux éléments lourds, réalisant ainsi le dépôt d'une couche atomique (Figure 2-13 (c)). Le cycle est répété autant de fois que nécessaire pour obtenir l'épaisseur désirée (Figure 2-13 (d)).

En réalité, chaque cycle ne donne pas lieu au dépôt exact d'une couche atomique. En particulier, la formation de la première couche n'a lieu qu'après plusieurs cycles.

II-E.2 Précurseurs

Pour réaliser un dépôt de qualité, le choix des précurseurs de l'élément lourd et de la source en oxygène est essentiel. Ils doivent être volatils, réactifs et stables [Robertson2006] pour permettre une bonne croissance et donner naissance à des films d'épaisseurs homogènes. Les précurseurs utilisés dans nos dépôts sont les suivants :

- **La** : parmi le grand nombre de précurseurs de lanthane existants, les La-amidinates ont montré une faible stabilité thermique, tout comme les alkoxydes qui se décomposent en poudres pendant le chauffage et qui se redéposent dans le réacteur. Les β -dicétones nécessitent des conditions de dépôt trop agressives (ozone et haute température) pour permettre des dépôts exempts de carbone. Les précurseurs à base de cyclopentadiényl Cp-La font partie des plus prometteurs. Nous avons dans ce travail de thèse analysé des films à base de cyclopentadiényl de lanthane $\text{La}(\text{Cp})_3$, complexe polymérique avec une faible volatilité, et ceux à base de tris(isopropylcyclopentadiényl) de lanthane $\text{La}(\text{iPrCp})_3$ de meilleure volatilité (SAFC Hitech) ;
- **Zr** : le composé $[(\text{MeCp})_2\text{ZrMe}(\text{OMe})]$, ou ZrD-04, a été choisi car il permet d'atteindre une température de croissance élevée, donc des films de bonne qualité car plus denses et plus purs ;
- **O** : le choix de l'agent oxydant se fait généralement entre l'eau (H_2O) et l'ozone (O_3). Il influence la stabilité thermique de l'oxyde à grande permittivité sur le substrat. L'utilisation de l'ozone est intéressante car elle n'ajoute pas de groupements hydroxyles $-\text{OH}$ dans le film, difficiles à éliminer. Dans le cas du substrat de germanium, il permet de passiver efficacement l'interface grâce à la création d'une couche de GeO_x [Spiga2005]. Cependant, il a tendance à modifier la structure et la stoechiométrie du film.

II-E.3 Etat de surface du substrat

Le choix de l'état de surface est essentiel et influence directement la qualité du substrat. Il existe trois types de préparation de substrat :

- **avec oxyde natif en surface.** Le dépôt est réalisé sur le substrat sans préparation préalable du substrat. Une couche de silice de 1,8-2,0 nm est donc présente en surface. Ce type de substrat n'est utilisé que pour des études préliminaires, avant le dépôt ALD définitif. Les groupes chimiques présents en surface sont Si-O-H ;
- **oxydé chimiquement.** Avant le dépôt, le substrat suit le traitement suivant : $(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 @ 90^\circ\text{C}) + \text{rinçage}^* + (\text{HF } 1:50 @ 20^\circ\text{C}) + \text{rinçage}^* + (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 @ 90^\circ\text{C}) + \text{rinçage}^*$.

Cette procédure nettoie la surface de son oxyde natif puis provoque la formation contrôlée d'une couche de silice de 1,0-1,2 nm de haute qualité. Cette préparation est préférée à la précédente pour les caractérisations du film, notamment les mesures électriques. Les groupes chimiques présents en surface sont Si-O-H ;

- **hydruré.** Dans ce cas de figure, la silice est complètement éliminée de la surface par la procédure suivante :

(H₂O₂ + HCl + H₂O₂ @ 90°C) + rinçage* + (HF 1:50 @ 20°C) + rinçage*.

Quand cela était possible, nous avons privilégié cette passivation du substrat car la diminution de l'EOT est une nécessité, notamment dans le cas des transistors CMOS. Les liaisons chimiques présentes en surface sont Si-H (hydrophobe).

*le rinçage est effectué avec de l'eau déionisée et est suivi d'une étape de séchage (N₂).

II-E.4 Températures de croissance et d'évaporation

La température du substrat est choisie dans le but d'optimiser la réactivité du précurseur métallique. Elle est comprise dans nos dépôts entre 200 et 300°C. L'évaporation des précurseurs métalliques a lieu entre 110 et 195°C, celle des précurseurs oxydants à température ambiante.

II-E.5 Cycles

Les cycles définissent l'ordre et le temps de passage de chaque précurseur dans l'enceinte. Typiquement, chaque réactif reste dans l'enceinte quelques secondes. Les cas particuliers des cycles des oxydes binaire et ternaire sont présentés sur la Figure 2-14. Il est répété autant de fois que nécessaire pour obtenir l'épaisseur désirée. Notons l'importance de réaliser une évacuation efficace des espèces chimiques résiduelles à la fin de chaque réaction pour limiter la pollution du film, d'où l'étape de purge.

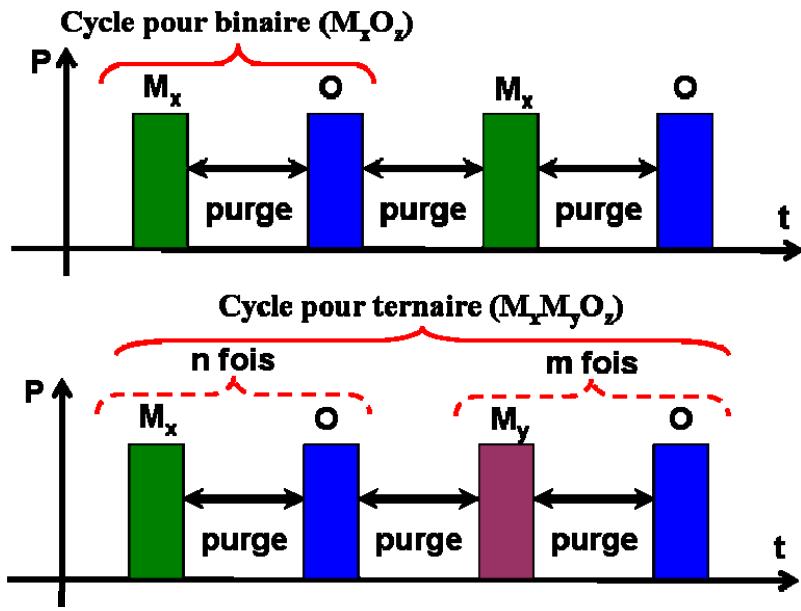


Figure 2-14 : cycles réalisés en ALD pour le dépôt d'oxydes binaire et ternaire.

Conclusion

La contraction lanthanidique permet de comprendre les propriétés comparées des oxydes ZrO_2 , HfO_2 , La_2O_3 et Lu_2O_3 , notamment la grande similitude des propriétés des deux oxydes de métaux de transition. Tous ces oxydes sont stables mais la réactivité des oxydes de lanthanides, hygroscopiques et incorporant facilement du carbone, est accrue.

Parmi les polymorphes de ces différents oxydes, les phases de grande permittivité sont les phases tétragonale/cubique de ZrO_2 et HfO_2 ainsi que la phase hexagonale de La_2O_3 .

Malgré des largeurs de bande interdite inférieures à celles de la silice, les oxydes de métaux de transition / terres rares ont des décalages de bandes de conduction et de valence convenablement positionnés par rapport au silicium et au germanium.

L'optimisation de la qualité de l'interface avec le substrat semiconducteur reste un problème qui n'est pas encore résolu. Dans le cas du silicium, une couche interfaciale riche en silice se forme inévitablement. Elle doit être maîtrisée dans sa qualité et son épaisseur. Dans le cas du germanium, la passivation de sa surface est encore discutée.

Parmi les méthodes d'élaboration, le dépôt chimique en phase vapeur de couches atomiques (ALD) est la plus prometteuse.

Références

- [Aarik2002] J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar, T. Uustare, V. Sammelselg, *Thin Solid Films* **408**, 97 (2002)
- [Adachi1998] G. Adachi and Nobuhito Imanaka, *Chem. Rev.* **98**, 1479 (1998)
- [Afanasev2004] V. V. Afanasev and A. Stesmans, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2319 (2004)
- [Agustin2006] M. P. Agustin, G. Bersuker, B. Foran, L. A. Boatner, S. Stemmer, *J. Appl. Phys.* **100**, 024103 (2006)
- [Balog1977] M. Balog, M. Schieber, M. Michman, and S. Patai, *Thin Solid Films* **47**, 109 (1977)
- [Bernal2004] S. Bernal, G. Blanco, J. M. Gatica, J. A. Pérez Omil, J. M. Pintado, H. Vidal, in G.A. Adachi, N. Imanaka, Z. Kang (Eds.), *Binary Rare Earth Oxides*, Kluwer/Academic/Plenum Press, chapter 2, p9 (2004)
- [Bernal2006] S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, *J. All. Comp.* **408-412**, 496 (2006)
- [Bonera2005] E. Bonera, G. Scarel, M. Fanciulli, P. Delugas and V. Fiorentini, *Phys. Rev. Lett.* **94**(2), 027602 (2005)
- [CambridgeNanoTech] <http://www.cambridgenanotech.com/ald/flashdemo.php>
- [Cho2002] M.-H. Cho, Y. S. Roh, C. N. Whang, K. Jeong, S. W. Nahm D.-H. Ko, J. H. Lee, N. I. Lee et K. Fujihara, *Appl. Phys. Lett.* **81**(3), 472 (2002)
- [Chui2005] C. O. Chui, D.-I. Lee, A. A. Singh, P. A. Pianetta, K. C. Saraswat, *J. Appl. Phys.* **97**, 113518 (2005)
- [Copel2000] M. Copel, M. Gribelyuk, E. Gusev, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 436 (2000)
- [Delabie2005] A. Delabie, R. L. Puurunen, B. Brijs, M. Caymax, T. Conard, B. Onsia, O. Richard, W. Vandervorst, C. Zhao, M. M. Heyns, M. Meuris, M. M. Viitanen, H. H. Brongersma, M. de Ridder, L. V. Goncharova, E. Garfunkel, T. Gustafsson, W. Tsai, *J. Appl. Phys.* **97**, 064105 (2005)
- [Delabie2008] A. Delabie, D. P. Bruno, T. Conard, P. Favia, H. Bender, A. Franquet, S. Sioncke, W. Vandervorst, S. Van Elshocht et M. Heyns, *J. Electrochem. Soc.* **155**(12), H937 (2008)
- [Delugas2005] P. Delugas, V. Fiorentini, *Microelec. Reliab.* **45**, 831 (2005)
- [Dwivedi1990] A. Dwivedi et A. N. Cormack, *Philos. Mag. A* **61**, 1 (1990)

- [Fedorov2002] P. P. Fedorov, M. V. Nazarkin, and R. M. Zakalyukin, *Cryst. Reports* **47**(2), 281 (2002)
- [Feinberg1981] A. Feinberg, C.H. Perry, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 513 (1981)
- [Filipovich1965] V. Filipovich et A. Kalinina, *Struct. Glass* **5**, 34 (1965)
- [Fischer2008] D. Fischer and A. Kersch, *Appl. Phys. Lett.* **92**(1), 012908 (2008)
- [Fischetti2001] M. V. Fischetti, D. A. Neumayer, and E. A. Cartier, *J. Appl. Phys.* **90**(9), 4587 (2001)
- [Garvie1965] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **69**, 1238 (1965)
- [Garvie1978] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **82**(2), 218 (1978)
- [Gasgnier1980] M. Gasgnier, *Phys. Stat. Sol. (a)* **57**, 11 (1980)
- [Gougousi2004] T. Gougousi, G. N. Parsons, *J. Appl. Phys.* **95**(3), 1391 (2004)
- [Gusev2001] E. P. Gusev, E. Cartier, D. A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, C. D'Emic, *Microelectron. Eng.* **59**, 341 (2001)
- [Ho2005] M.-T. Ho, Y. Wang, R. T. Brewer, L. S. Wielunski, Y. J. Chabal, N. Moumen, M. Boleslawski, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 133103 (2005)
- [Hong2003] J. H. Hong, W. J. Choi, J. M. Myoung, *Microelectron. Eng.* **70**, 35 (2003)
- [Houssa2006] M. Houssa, L. Pantisano, L.A. Ragnarsson, R. Degraeve, T. Schram, G. Poutois, S. De Gendt, G. Groeseneken et M.M. Heyns, *Mat. Sci. Eng. R* **51**, 37 (2006)
- [Ikarashi2003] N. Ikarashi, K. Manabe, *J. Appl. Phys.* **94**(1), 480 (2003)
- [Jeon2003] S. Jeon et H. Hwang, *J. Appl. Phys.* **93**, 6393 (2003)
- [Kamata2005] Y. Kamata, Y. Kamimuta, T. Ino et A. Nishiyama, *Jap. J. Appl. Phys.* **44**(4B), 2323 (2005)
- [Kamata2008] Y. Kamata, *Materials Today* **11**(1-2), 30 (2008)
- [Kang2002] S. W. Kang, S. W. Rhee, *J. Electrochem. Soc.* **149**(6), C345 (2002)
- [Kim2003] H. Kim, C. O. Chui, K. C. Saraswat, P. C. McIntyre, *Appl. Phys. Lett.* **83**(13), 2647 (2003)
- [Kim2008] H. J. Kim, J. H. Jun, D. J. Choi, *Ceram. Int.* **34**, 953 (2008)
- [Kingon2000] A. Kingon, J.P. Maria et S.K. Streiffer, *Nature* **406**, 1032 (2000)

- [Kita2005] K. Kita, K. Kyuno, and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.* **86**(10), 102906 (2005)
- [Kukli1996] K. Kukli, J. Ihanus, M. Ritala, M. Leskela, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3737 (1996)
- [Kwo2003] J. Kwo, M. Hong, B. Busch, D. A. Muller, Y. J. Chabal, A. R. Kortan, J. P. Mannaerts, B. Yang, P. Ye, H. Gossmann, A. M. Sergent, K. K. Ng, J. Bude, W. H. Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson, *J. Cr. Growth* **251**, 645 (2003)
- [Lanagan1989] M. T. Lanagan, J. K. Yamamoto, A. Bhalla et S. G. Sankar, *Mater. Lett.* **7**, 437 (1989)
- [Lee2008] C.-K. Lee, E. Cho, H.-S. Lee, C. S. Hwang et S. Han, *Phys. Rev. B* **78**, 012102 (2008)
- [Li1994] P. Li, I. W. Chen, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**(1), 118 (1994)
- [Lim2002] S.-G. Lim, S. Kriventsov, T. N. Jackson, J. H. Haeni, D. G. Schlom, A. M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J. L. Freeouf, G. Lucovsky, *J. Appl. Phys.* **91**(7), 4500 (2002)
- [Ma2007] C.Y. Ma, F. Lapostolle, P. Briois, Q.Y. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 8718 (2007)
- [Mavrou2008] G. Mavrou, S. Galata, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, Y. Panayiotatos, A. Dimoulas, E. K. Evangelou, J. W. Seo et Ch. Dieker, *J. Appl. Phys.* **103**, 014506 (2008)
- [Narayanan2002] V. Narayanan, S. Guha, M. Copel, N. A. Bojarczuk, P. L. Flaitz et M. Gribelyuk, *Appl. Phys. Lett.* **81**(22), 4183 (2002)
- [Neumann2006] A. Neumann, D. Walter, *Thermochimica Acta* **445**, 200 (2006)
- [Nieminen2001] M. Nieminen, M. Putkonen, L. Niinisto, *Appl. Surf. Sci.* **174**, 155 (2001)
- [Ohmi2003] S. Ohmi, C. Kobayashi, I. Kashiwagi, C. Ohshima, H. Ishiwara, and H. Iwai, *J. Electrochem. Soc.* **150**, F134 (2003)
- [Ohmi2004] S. Ohmi, M. Takeda, H. Ishiwara, H. Iwai, *J. Electrochem. Soc.* **151**, G279 (2004)
- [Ono2001] H. Ono, T. Katsumata, *Appl. Phys. Lett.* **78**(13), 1832 (2001)
- [Petit2005] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, *Phys. Rev. B* **72**, 205118 (2005)

- [Qin2007] W. Qin, C. Nam, H. L. Li, J. A. Szpunar, *J. All. Comp.* **437**, 280 (2007)
- [Rignanese2001] G.-M. Rignanese, F. Detraux, X. Gonze, A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **64**, 134301 (2001)
- [Rignanese2004] G. M. Rignanese, X. Gonze, G. Jun, K. Cho, A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **69**, 184301 (2004)
- [Robertson2006] J. Robertson, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 327 (2006)
- [Ross2004] I. Ross, W. Rainforth, A. Scott, A. Brown, R. Brydson et D. McComb, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 2023 (2004)
- [Samsonov1974] G. V. Samsonov, I. Y. Gil'man, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **13**, 925 (1974)
- [Scarel2004] G. Scarel, E. Bonera, C. Wiemer, G. Tallarida, S. Spiga, M. Fanciulli, I. Fedushkin, H. Schumann, Y. Lebedinskii, and A. Zenkevich, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 630 (2004)
- [Scarel2006] G. Scarel in *Rare Earth Oxide Thin Films: Growth, Characterization, and Applications*, M. Fanciulli and G. Scarel, Editors, Topics in Applied Physics vol. 106, p269, Springer-Verlag (2006)
- [Scarel2007] G. Scarel, A. Debernardi, D. Tsoutsou, S. Spiga, S. C. Capelli, L. Lamagna, S. N. Volkos, M. Alia, and M. Fanciulli, *Appl. Phys. Lett.* **91**(10), 102901 (2007)
- [Schaeffer2003] J. Schaeffer, N. V. Edwards, R. Liu, D. Roan, B. Hradsky, R. Gregory, J. Kulik, E. Duda, L. Contreras, J. Christiansen, S. Zollner, P. Tobin, B.-Y. Nguyen, R. Nieh, M. Ramon, R. Rao, R. Hegde, R. Rai, J. Baker et S. Voight, *J. Electroch. Soc.* **150**(4), F67 (2003)
- [Schamm2006] S. Schamm, G. Scarel, et M. Fanciulli, in *Rare Earth Oxide Thin Films: Growth, Characterization, and Applications*, M. Fanciulli and G. Scarel, Editors, Topics in Applied Physics vol. 106, p153, Springer-Verlag (2006)
- [Schlom2002] D. G. Schlom and J. H. Haeni, *MRS Bull.* **27**, 198 (2002)
- [Seguini2006] G. Seguini, M. Perego, and M. Fanciulli, in *Rare Earth Oxide Thin Films: Growth, Characterization, and Applications*, M. Fanciulli and G. Scarel, Editors, Topics in Applied Physics vol. 106, p269, Springer-Verlag (2006)
- [Shaposhnikov2006] A. V. Shaposhnikov, D. V. Gritsenko, I. P. Petrenko, O. P. Pchelyakov, V. A. Gritsenko, S. B. Érenburg, N. V. Bausk, A. M.

- Badalyan, Yu. V. Shubin, T. P. Smirnova, H. Wong et C. W. Kim, *J. Exp. Theor. Phys.* **102**(5), 799 (2006)
- [Silinskas2006] M. Silinskas, M. Lisker, S. Matichyn, B. Kalkofen, E.P. Burte, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **9**, 1037 (2006)
- [Spiga2005] S. Spiga, C. Wiemer, G. Tallarida, G. Scarel, S. Ferrari, G. Seguini et M. Fanciulli, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 112904 (2005)
- [Stemmer2001] S. Stemmer, J.-P. Maria, A. I. Kingon, *Appl. Phys. Lett.* **79**(1), 102 (2001)
- [Stemmer2002] S. Stemmer, Z. Chen, R. Keding, J.-P. Maria, D. Wicaksana et A. I. Kingon, *J. Appl. Phys.* **92**, 82 (2002)
- [Stemmer2004] S. Stemmer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**(2), 791 (2004)
- [Tomida2006] K. Tomida, K. Kita, and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.* **89**(14), 142902 (2006)
- [Tsunekawa2003] S. Tsunekawa, S. Ito, Y. Kawazoe, J. T. Wang, *Nano Lett.* **3**(7), 871 (2003)
- [Ushakov2004] S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Y. Yang, S. Stemmer, K. Kukli, M. Ritala, M. A. Leskelä, P. Fejes, A. Demkov, C. Wang, B.-Y. Nguyen, D. Triyoso et P. Tobin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**(10), 2268 (2004)
- [Vanderbilt2005] D. Vanderbilt, X. Zhao, D. Ceresoli, *Thin Solid Films* **486**, 125 (2005)
- [Wang2001] H. C. Wang, K. L. Lin, *J. Mater. Sci.* **26**, 2501 (2001)
- [Wang1992] J. Wang, H.P. Li et R. Stevens *J. Mater. Sci.* **27**, 5397 (1992)
- [Wang2004] S. J. Wang, A. C. H. Huan, Y. L. Foo, J. W. Chai, J. S. Pan, Q. Li, Y. F. Dong, Y. P. Feng, C. K. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **85**(19), 4418 (2004)
- [Wilk2001] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**(10), 5243 (2001)
- [Wilk2003] G. D. Wilk, D. A. Muller, *Appl. Phys. Lett.* **83**(19), 3984 (2003)
- [Wong2006] H. Wong et H. Iwai, *Microelec. Eng.* **83**, 1867 (2006)
- [Yamada2002] H. Yamada, T. Shimizu et E. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L368 (2002)
- [Yamada2003] H. Yamada, T. Shimizu, A. Kurokawa, K. Ishii, and E. Suzuki, *J.*

Electrochem. Soc. **150**, G429 (2003)

- [Yamaguchi2002] T. Yamaguchi, H. Satake, N. Fukushima, A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.* **80**(11), 1987 (2002)
- [Yang2006] J. M. Yang, J. J. Kim, K. S. Kim, W. G. Lee and M. Kawasaki, *J. Electron Microsc.* **55**(1), 1 (2006)
- [Zhao2002] X. Zhao et D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **65**, 075105 (2002)
- [Zhao2003] X. Zhao et D. Vanderbilt, in Novel Materials and Processes for Advanced CMOS, edited by M.I. Gardner, J.-P. Maria, S. Stemmer, S. De Gendt, Proceeding of the 2002 MRS Fall Meeting, Volume 745, p. N7.2.1 (2003)
- [Zhao2005] X. Zhao, D. Ceresoli and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **71**, 085107 (2005)
- [Zhao2006] Y. Zhao, M. Toyama, K. Kita, K. Kyuno and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072904 (2006)
- [Zhao2007] Y. Zhao, K. Kita, K. Kyuno, A. Toriumi, *Jap. J. Appl. Phys.* **46**(7A), 4189 (2007)
- [Zinkevich2007] M. Zinkevich, *Prog. Mat. Sci.* **52**, 597 (2007)

Chapitre 3

Méthodologie : mesure des paramètres structuraux et chimiques et des propriétés électriques

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les caractéristiques d'un condensateur en nanoélectronique ne vont pas seulement dépendre des paramètres intrinsèques du diélectrique et des armatures mais aussi des paramètres extrinsèques qui résultent de leur association et de la façon de les préparer. Il apparaît donc très important de développer à la fois des outils de mesure de ces caractéristiques et des outils qui permettent de les comprendre. Dans le cas du condensateur, les premiers vont concerter essentiellement les propriétés électriques relatives à l'emploi du diélectrique en nanoélectronique et les seconds vont renseigner sur l'architecture et l'organisation structurale et chimique du condensateur, dont dépendent ses propriétés. Bien sûr, ces outils doivent être adaptés à la taille du système à étudier.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord le contexte de ce travail et la méthodologie mise en œuvre. Les méthodes d'analyse structurale, chimique et électrique des films minces sont ensuite présentées en même temps que les grandeurs qu'elles mesurent.

I Contexte de l'étude

Comme présenté dans l'introduction générale, ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration qui avait démarré en 2004 entre le laboratoire italien MDM (Materials and Devices for Microelectronics) et notre laboratoire, le CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales).

Les films qui présentent un intérêt technologique sont élaborés à MDM par ALD. La qualité structurale des dépôts est systématiquement vérifiée par diverses études, comme l'ellipsométrie spectroscopique (SE) et la diffraction de rayons X (XRD). La qualité électrique des films est ensuite déterminée par la mesure de l'épaisseur équivalente d'oxyde EOT et la densité d'états d'interface D_{it} . Selon les cas et pour des films choisis en fonction de leurs performances, des méthodes d'analyse chimique sont investies comme la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie de photoélectrons (XPS) et la spectroscopie de masse d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS). Parallèlement, après concertation avec MDM, nous abordons l'étude d'échantillons choisis en déterminant la topographie, la structure atomique et la composition chimique à l'échelle nanométrique par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MEHR) associée à la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS).

II Qualification structurale, chimique et électrique

La qualité structurale, chimique et électrique des films est étudiée à partir des méthodes citées dans ce paragraphe.

II-A Qualité structurale

II-A.1 Ellipsométrie spectroscopique : épaisseur du film

L'ellipsométrie spectroscopique (SE = Spectroscopic Ellipsometry) est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane (Figure 3-1 (a)) [Tompkins2005]. Elle permet de remonter, via l'utilisation d'un modèle structural adapté, à l'épaisseur et à l'indice optique des différentes couches qui constituent un empilement comme nos films minces, qui souvent comportent une couche interfaciale étendue entre le substrat semiconducteur et le diélectrique à grande permittivité.

Cette technique non-destructive permet une mesure de l'épaisseur du film en différents points du substrat. Dans notre cas 5 mesures sont réalisées pour chaque dépôt pour vérifier son homogénéité sur l'ensemble de la plaque (4 pouces) mais aussi au niveau de chaque petit morceau découpé et destiné à une mesure (électrique, structurale et chimique). Le diamètre du faisceau est 5 mm, ce qui rend cette technique relativement globale comparée aux mesures d'épaisseurs de microscopie électronique en transmission. Cette différence sera particulièrement importante pour des films très hétérogènes en épaisseur.

Cette technique a également été intégrée dans le réacteur ALD, de sorte qu'il est possible de contrôler *in situ* la croissance du film injection après injection et ceci dès les premières étapes de la croissance sans casser le vide ni arrêter le dépôt ALD (Figure 3-1 (b)). La vitesse de croissance ainsi que la modification d'indice optique en cours de croissance peuvent être mesurées, aidant de cette façon à la compréhension de l'architecture locale du film. A plus long terme, nous envisageons de réaliser un rapprochement entre cette mesure locale d'indice de réfraction avec celle que l'on peut effectuer à partir d'expériences de faibles

pertes d'énergie d'électrons [Schamm2001] [Schamm2003] [epsilon], les deux méthodes apportant des informations dans des domaines d'énergie complémentaires, de 1 à 5 eV pour l'ellipsométrie et au-delà de quelques eV pour l'EELS.

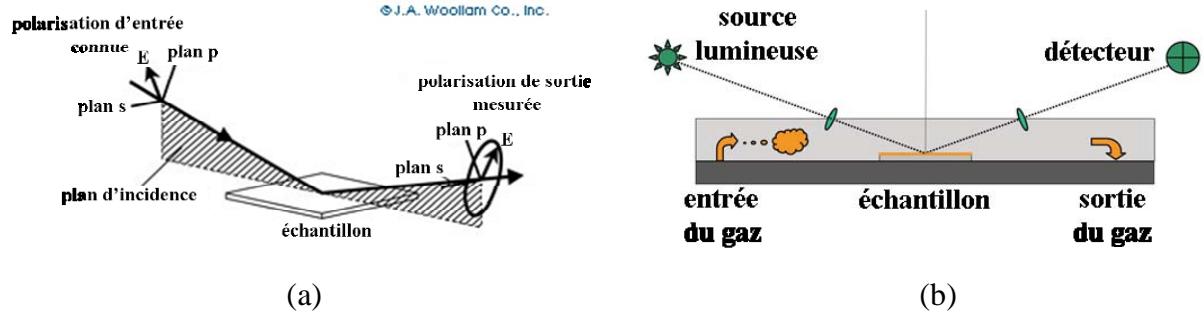


Figure 3-1 : (a) principe de l'ellipsométrie spectroscopique [Woollam] et (b) utilisation dans la chambre ALD (in situ) [Lamagna2008].

II-A.2 Diffraction de rayons X en incidence rasante : état de cristallisation et structure cristallographique

Le schéma de principe de la diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXRD = Grazing Incidence X-Ray Diffraction) est présenté sur la Figure 3-2 (a). L'angle d'incidence du rayonnement Cu K α est généralement inférieur à 1°. Le détecteur est mobile et permet de tracer l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle de diffraction (Figure 3-2 (b)) [Cullity1978].

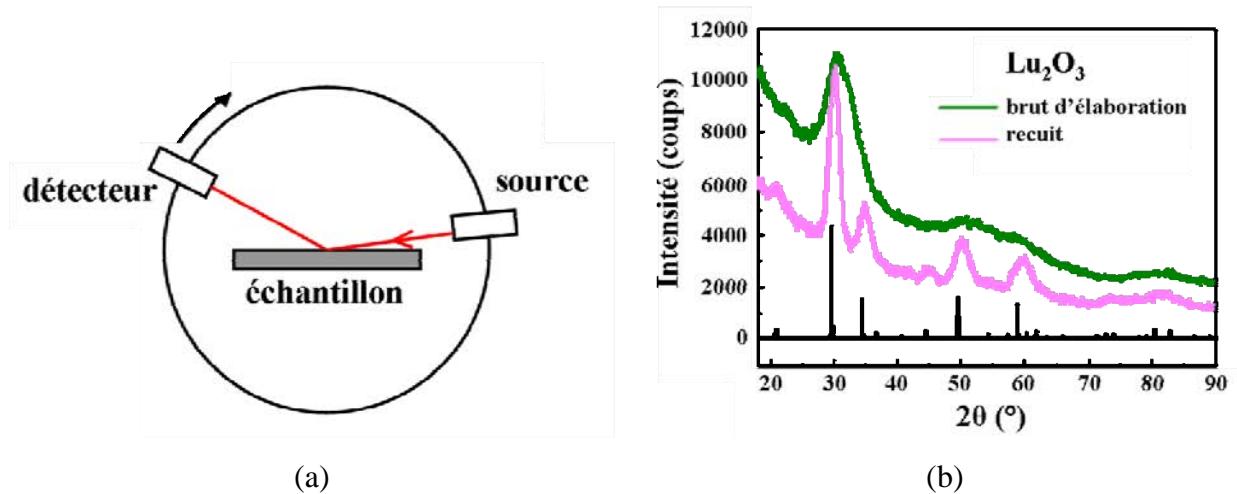


Figure 3-2 : (a) principe de l'XRD et (b) profil de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction. Cas de Lu_2O_3 brut d'élaboration et recuit [Scarel2004].

La présence de pics de diffraction étroits ou non renseigne sur l'état cristallin ou plutôt amorphe du film. Par comparaison de la position et de l'intensité des pics de diffraction à des

données de structures cristallographiques de référence issues de bases de données (ICSD, JCPDS) et affinement par la méthode de Rietveld, il est possible de déterminer la ou les phases cristallines présentes dans l'échantillon.

De l'expérience que nous avons eue, l'analyse comparée avec les résultats obtenus en microscopie électronique en transmission montre que la limite de détection de l'état de cristallisation par cette méthode correspond à une taille de nanocristaux d'environ 10 nm.

II-A.3 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier : liaisons chimiques

Le spectre infrarouge d'un matériau est porteur d'informations concernant la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau. En particulier, il permet d'identifier des phases cristallographiques ou de suivre l'évolution d'un matériau comme un changement de phase au cours d'un recuit par exemple.

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR = Fourier Transform InfraRed) utilise un système à base d'interféromètre de Michelson, qui permet d'accéder à la courbe de l'absorbance (définie comme la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse) en fonction du nombre d'onde sur l'intervalle 100-4000 cm^{-1} , donc à la fréquence de vibration des liaisons chimiques (Figure 3-3) [Tolstoy2003]. Cette technique n'est pas destructive et est quantitative. Utilisée sous vide (~ 3 mbar), elle a permis l'identification des phases cubique et hexagonale de La_2O_3 , matériau particulièrement hygroscopique.

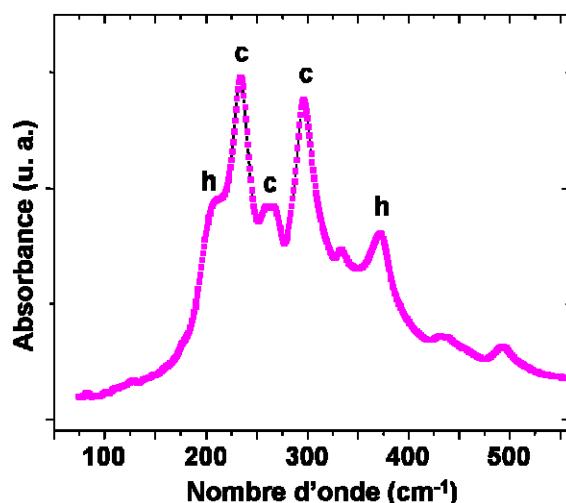


Figure 3-3 : profil de l'absorbance en fonction du nombre d'onde obtenu par FTIR. Dans ce cas de figure, La_2O_3 cubique (c) et hexagonal (h) sont présents dans le même film (données MDM).

II-B Qualification chimique

II-B.1 Spectroscopie de photoélectrons : topographie des liaisons chimiques

La spectroscopie de photoélectrons (XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur l'émission d'un faisceau de rayons X monoénergétique (énergie $h\nu$) en direction des couches minces (Figure 3-4) [Briggs1990], ce qui excite les électrons du matériau dont l'énergie cinétique peut alors s'exprimer par :

$$E_{\text{cinétique}} = h\nu - E_{\text{liaison}} - \phi_{\text{spectro}} \quad (3.01)$$

avec E_{liaison} l'énergie de liaison de l'électron et ϕ_{spectro} la différence de travail de sortie entre l'échantillon et l'analyseur d'énergie.

Cette énergie permet de connaître les éléments présents et la nature des liaisons interatomiques proches de la surface, typiquement entre 1 et 10 nm de profondeur suivant l'angle de sortie. La résolution spatiale est de l'ordre de quelques dizaines de microns. Cette technique nous a particulièrement été utile pour déterminer la modification de la nature de la liaison Ge-O dans les films à base de germanium.

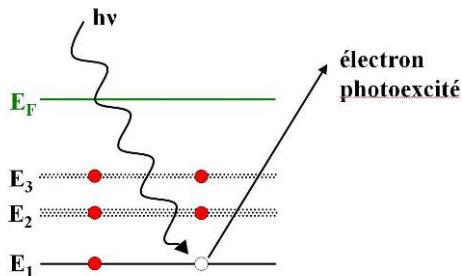


Figure 3-4 : schéma de principe de l'XPS.

II-B.2 La spectroscopie de masse d'ions secondaires par temps de vol : profils élémentaires

La spectroscopie de masse d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS = Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) fonctionne sous ultraviole. Un faisceau d'ions lourds bombarde la surface à analyser, ce qui projette des ions secondaires de l'échantillon (atomes, molécules) vers un spectromètre de masse [Benninghoven1987] [Gnaser1998]. Ce

processus provoque l'érosion de la surface et permet donc l'analyse des différentes couches situées à des profondeurs variables. La vitesse d'érosion étant dépendante du matériau, il n'est pas possible d'avoir une calibration spatiale précise. Ceci peut aussi induire des difficultés d'interprétation du signal notamment près des interfaces (film/substrat). Cet effet peut être amplifié dans le cas de films présentant une rugosité non négligeable. En utilisant un faisceau accéléré à une tension de quelques kilovolts et de faible courant, la zone sondée peut être réduite à 2-3 couches atomiques.

Au final, une information qualitative sur la structure chimique (liaisons et groupements de surface) est obtenue. Il est possible par cette méthode de déterminer avec une excellente sensibilité (comprise typiquement entre 0,01 et 1%) la présence d'éléments chimiques dans l'échantillon. En particulier, cette sensibilité nous a permis d'étudier la diffusion du germanium dans la couche, la sensibilité de détection du germanium dans nos expériences EELS étant limitée.

II-C Qualité électrique

Les caractérisations électriques capacité-tension C-V et conductance-tension G_p-V permettent de déterminer [Nicollian1982] :

- le CET (épaisseur équivalente de capacité) du condensateur;
- la constante diélectrique du film high-κ;
- la densité d'états d'interface oxyde/semiconducteur D_{it}.

Pour réaliser ces mesures électriques, l'architecture nMOS est reconstituée par évaporation d'une grille en aluminium à travers un masque constitué de trous circulaires de surface comprise entre $7,6 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$. Lorsque cela est nécessaire, notamment dans le cas de l'étude d'un matériau hygroscopique, cette opération est réalisée dans un système cryomanipulateur sous vide.

II-C.1 Courbe C-V : mesure de CET, κ et D_{it}

Nous définissons ici les tensions de bande plate et de seuil qui sont les caractéristiques importantes du mode de fonctionnement du transistor et qui nous permettent de décrire

ensuite les différents domaines observés dans une courbe C-V. Puis nous montrons comment les paramètres CET, κ et D_{it} peuvent être déterminés à partir de la courbe C-V.

DEFINITIONS DES TENSIONS DE BANDE PLATE V_{FB} ET DE SEUIL V_{TH}

Sans apport de tension externe, le potentiel électrostatique entre la grille métallique et le substrat semi-conducteur de la capacité MOS n'est pas neutre. Ceci est dû à la différence entre le travail de sortie du métal (défini par l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi jusqu'à un point situé à l'infini) et celui du semiconducteur dopé. De plus, la présence de charges parasites d'origines diverses, dans l'oxyde (charges fixes dues aux défauts structuraux dans l'oxyde, trous et électrons piégés dans l'oxyde, charges mobiles dues à des impuretés ioniques) et aux interfaces oxyde de grille / semiconducteur et grille/oxyde de grille induit un ancrage du niveau de Fermi, c'est-à-dire une modification de ce dernier vers celui des défauts.

La tension de bande plate V_{FB} est définie comme étant la tension qu'il faut appliquer au transistor pour neutraliser les potentiels électrostatiques du métal et du semiconducteur, c'est-à-dire mettre à la même énergie leurs niveaux de Fermi (Figure 3-5).

La tension de seuil V_{th} est la tension qu'il faut appliquer entre la grille et la source pour que le canal devienne conducteur. Cette tension est espérée faible, pour diminuer la consommation du composant.

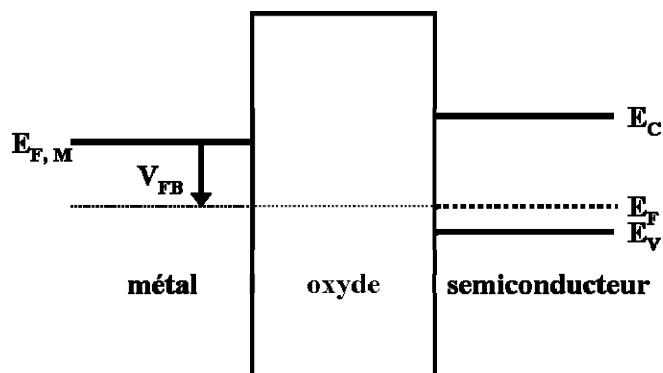


Figure 3-5 : mise en évidence de la tension de bande plate V_{FB} à appliquer au dispositif pour mettre au même niveau les énergies de Fermi du métal (grille) et du substrat (semiconducteur).

ALLURE DE LA COURBE C-V

La Figure 3-6 montre l'exemple d'une courbe capacité-tension C-V, obtenue à haute fréquence, dans le cas d'un substrat dopé p. Elle peut être décomposée en trois zones distinctes (Figure 3-7) :

- **la zone d'accumulation**, qui correspond à une tension de grille inférieure à la tension de bande plate V_{FB} . Elle est caractérisée par une accumulation de trous dans le canal due à la tension négative appliquée au niveau de la grille ;
- **la zone de déplétion**, obtenue lorsque la tension appliquée est supérieure à la tension de bande plate V_{FB} mais inférieure à la tension de seuil V_{th} de la grille. Le canal n'est pas conducteur ;
- **la zone d'inversion**, qui apparaît lorsqu'une tension supérieure à la tension de seuil V_{th} est appliquée. Les électrons se trouvent alors en quantité suffisante dans le canal pour mettre le transistor dans l'état ON.

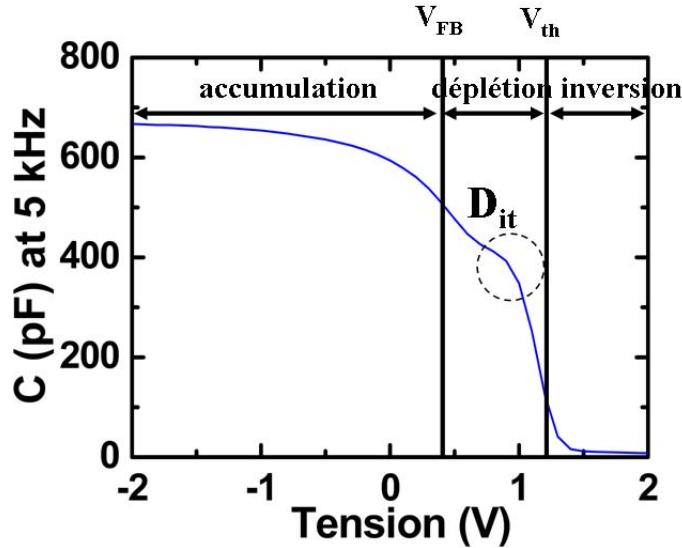


Figure 3-6 : profil capacité-tension C-V (d'après données MDM).

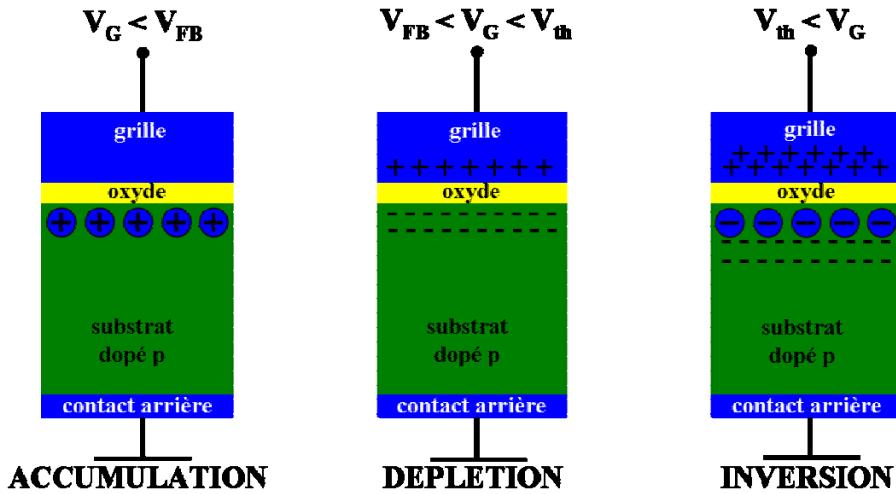


Figure 3-7 : explication physique des différentes zones de la courbe C-V.

DETERMINATION DE CET

La capacité nMOS peut être modélisée par trois capacités en série [Robertson2006] :

- la capacité de l'oxyde de grille C_{oxyde} ;
- la capacité de déplétion de l'électrode de grille C_{grille} ;
- la capacité associée aux porteurs du canal C_{canal} .

La capacité totale C peut ainsi s'écrire :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{oxyde}} + \frac{1}{C_{grille}} + \frac{1}{C_{canal}} \quad (3.02)$$

comme la capacité C varie selon l'inverse de l'épaisseur t , cela revient à écrire :

$$CET = EOT + t_{grille} + t_{canal} \quad (3.03)$$

avec CET (Capacitance Equivalent Thickness) l'épaisseur équivalente de la capacité, EOT l'épaisseur équivalente de l'oxyde de grille, et t_{grille} et t_{canal} les épaisseurs équivalentes associées respectivement à la grille et au canal, non nulles, car les porteurs de la grille et du canal se trouvent à quelques Angströms des interfaces avec l'oxyde de grille.

Compte-tenu de la valeur de $t_{grille} + t_{canal}$ limitée à quelques Angströms, le CET peut être en première approximation assimilé à l'EOT dans le cas de films d'épaisseurs supérieures à quelques nanomètres. Ce sera le cas des films étudiés dans ce travail.

La courbe C-V permet de déterminer la capacité en accumulation C_{acc} , définie comme la capacité maximale dans la zone d'accumulation. Le CET s'exprime par :

$$CET = \frac{\epsilon_0 \kappa_{SiO_2} S}{C_{acc}} \quad (3.04)$$

avec S la surface en contact entre le substrat et l'oxyde de grille et entre l'oxyde de grille et la grille.

DETERMINATION DE κ

La constante diélectrique du film high- κ peut se déduire en mesurant le CET pour différentes épaisseurs de films déposés dans les mêmes conditions. Les valeurs du CET sont tracées en fonction de l'épaisseur mesurée par ellipsométrie spectroscopique ou microscopie électronique en transmission. Si ces points suivent une droite dont l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle, cela signifie que la couche mince peut être modélisée par une bicouche : une couche interfaciale, nommée low- κ (silice, silicates...), et une seconde de grande permittivité, nommée high- κ :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{acc}} = \frac{1}{C_{low-\kappa}} + \frac{1}{C_{high-\kappa}} = \frac{t_{low-\kappa}}{\epsilon_0 \kappa_{low-\kappa} S} + \frac{t_{high-\kappa}}{\epsilon_0 \kappa_{high-\kappa} S} \quad (3.05)$$

Comme nous l'avons discuté pour la relation 3.03, dans le cas de nos films d'épaisseur supérieure à quelques nanomètres, nous négligeons dans cette relation les effets de la grille et du canal.

En combinant la relation 3.05 avec la relation 3.04, l'équation de la droite qui définit le CET est :

$$CET = \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{low-\kappa}} t_{low-\kappa} + \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{high-\kappa}} t_{high-\kappa} \quad (3.06)$$

L'ordonnée à l'origine définit l'épaisseur équivalente de la couche interfaciale et la pente de la droite détermine la constante diélectrique du film high- κ (Figure 3-8).

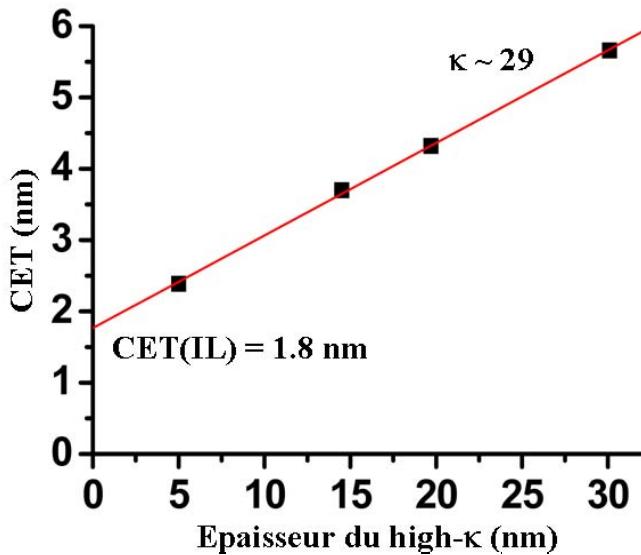


Figure 3-8 : tracé du CET pour différentes épaisseurs de high- κ (données MDM).

Les points sont alignés lorsque les propriétés de la couche interfaciale et du film ne dépendent pas de l'épaisseur totale du film. En particulier, si la composition chimique de la couche ou la nature de la phase cristallisée dans le film change avec l'épaisseur, la permittivité correspondante sera modifiée et les points ne seront plus alignés, ce qui rend la modélisation par un système bicouche insuffisant.

DETERMINATION QUALITATIVE DE D_{it}

La courbe C-V permet de révéler qualitativement la présence de défauts à l'interface oxyde/semiconducteur s'il apparaît un épaulement à la fin de la zone de déplétion (Figure 3-6). La détermination quantitative de D_{it} peut être réalisée soit à partir de l'enregistrement de courbes C-V à haute et basse fréquences, soit à partir de la courbe conductance-tension G_p -V. Nous décrivons la seconde méthode qui a été utilisée dans ce travail.

II-C.2 Courbe G_p -V : mesure quantitative de D_{it}

La conductance est l'inverse de la résistance. Son tracé en fonction de la tension de grille (Figure 3-9) permet d'accéder quantitativement à la densité d'états d'interface D_{it} , en utilisant la méthode de Hill-Coleman [Hill1980]. D_{it} dépend de la fréquence d'excitation ω :

$$D_{it} = \frac{(2/qS)(G_{max}/\omega)}{[(G_{max}/\omega C_{acc})^2 + (1 - \frac{C_m}{C_{acc}})^2]} \quad (3.07)$$

avec q la charge de l'électron, S la surface en contact entre le substrat et l'oxyde de grille et entre l'oxyde de grille et la grille, G_{max} la valeur maximale de la conductance à la fréquence d'excitation ω et C_m la capacité mesurée sur la courbe C-V à la même tension que G_{max} .

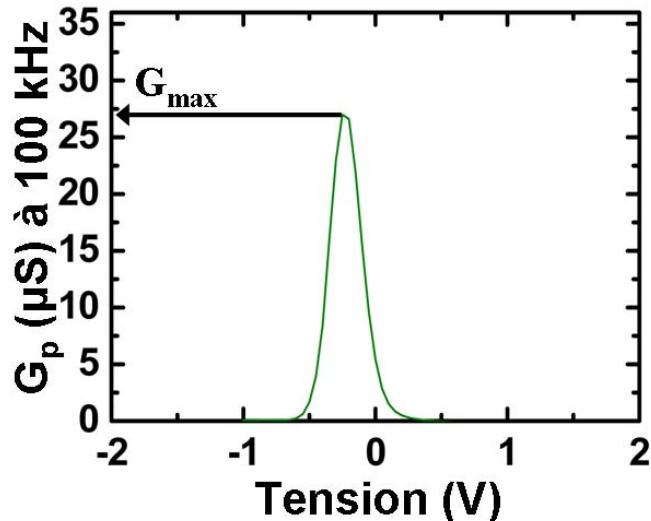


Figure 3-9 : profil conductance-tension G_p -V (données MDM).

La densité d'états d'interface des oxydes de grille high- κ est très supérieure à celle du système SiO₂/Si ($D_{it} \sim 10^{10}$ eV⁻¹.cm⁻²). En particulier, l'interface directe high- κ /Si présente une densité de défauts qui atteint 10¹² eV⁻¹.cm⁻². L'interface Ge/GeO_x n'a pas la qualité de l'interface Si/SiO₂ du point de vue électrique. La densité d'états d'interface est élevée [Caymax2008] [Baldovino2008]. De même, l'interface Ge/high- κ a une forte densité d'états d'interface [Dimoulas2005].

Les défauts à l'interface sont liés à la configuration de la liaison chimique. On peut citer :

- dans le cas du Si, les liaisons pendantes appelées centres Pb [Poindexter1981] qui sont les plus importantes, et sont notamment augmentées par la rugosité d'interface ;
- les liaisons contraintes.

Nous essaierons, lorsque le cas s'y prête, de proposer des éléments de discussion des valeurs de D_{it} (rugosité d'interface, nature chimique de la couche interfaciale).

III Structure atomique et analyse élémentaire à l'échelle nanométrique

La microscopie électronique en transmission (MET) et la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) sont mises en œuvre pour l'étude de la structure atomique et l'analyse élémentaire à l'échelle nanométrique. La MET couplée à l'EELS offre l'avantage unique de permettre, dans une même expérience, de repérer dans l'objet la zone d'intérêt, avec sa topographie (image en champ clair), son état de cristallisation (image en champ sombre et diffraction électronique) puis d'imager plus précisément la structure atomique (image haute résolution) et enfin d'enregistrer, toujours sur la même zone, en différents points qui la décriront, le spectre de pertes d'énergie d'électrons qui nous renseignera sur la composition élémentaire et les liaisons chimiques locales.

La qualité des résultats de ces expériences dépend de la qualité des échantillons de microscopie et des performances du microscope électronique en transmission et des équipements associés.

L'objectif de la préparation d'échantillons est de créer des zones suffisamment fines au niveau du film pour être transparentes aux électrons. Suivant la nature des informations recherchées, les échantillons sont préparés en vue plane ou en section transverse (Annexe 2). La vue plane implique que le faisceau d'électrons traverse simultanément le film et le substrat dans une direction perpendiculaire à l'interface. La section transverse est préparée de telle sorte que le faisceau d'électrons traverse séparément le substrat, l'interface ou le film dans une direction parallèle à l'interface (Figure 3-10). La préparation suit les étapes successives de polissage mécanique, de polissage avec la meuleuse concave et de bombardement ionique (Ar^+) de durée minimale, ce qui a permis l'obtention de zones fines sur des plages étendues. Dans le cas particulier des films hygroscopiques (La_2O_3), une préparation sans eau a été réalisée et le temps d'exposition à l'air entre les différentes étapes a été minimisé.

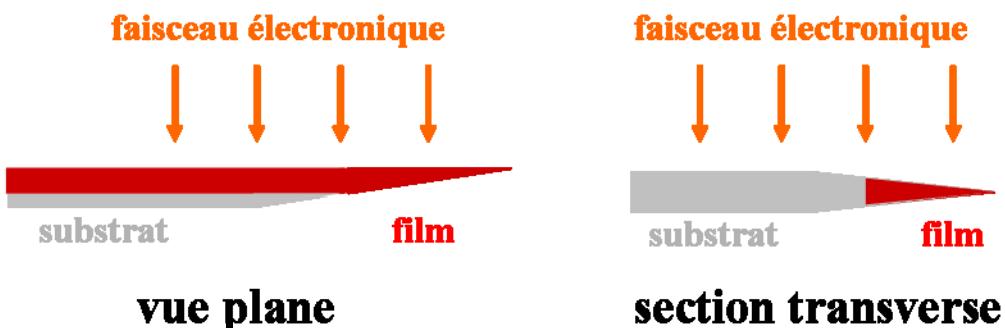


Figure 3-10 : orientation du film par rapport au faisceau électronique dans le cas d'une préparation en vue plane et en section transverse.

Le microscope utilisé systématiquement pendant ce travail de thèse est le microscope FEI TecnaiTM F20, que nous dénommerons par la suite SACTEM (Spherical Aberration Corrected Transmission Electron Microscope). Les électrons extraits de la pointe d'un filament de tungstène, émis par effet de champ, sont focalisés grâce à l'optique du microscope en une sonde qui atteint au niveau de l'objet une taille nanométrique. La tension d'accélération est 200 kV. Le microscope est équipé d'un correcteur d'aberration de sphéricité permettant d'atteindre une résolution point par point dans l'image de 0,12 nm et surtout l'observation des surfaces et interfaces présentes dans la zone imagée sans perturbation du contraste due à des effets de délocalisation (Annexe 3), ce qui est indispensable dans le cas de notre étude des interfaces film/substrat. Le microscope est aussi équipé d'un système de balayage de la sonde électronique, et de détecteurs champ clair et champ sombre. L'acquisition de ces images précède l'enregistrement de séries de spectres EELS en différents points choisis sur la zone d'intérêt, grâce au filtre en énergie de dernière génération (Gatan Tridiem). En l'occurrence, l'échantillon est préparé de telle sorte que l'interface Si/diélectrique puisse être orientée parallèlement au faisceau d'électrons incident du microscope, ce qui permet à la sonde électronique de balayer la couche depuis le substrat semi-conducteur jusqu'à la surface du film d'oxyde en passant par l'interface semi-conducteur/oxyde. Les microscopes Philips CM20 et CM30 fonctionnant respectivement à 200 et 300 kV avec une source d'électrons LaB₆ ont aussi été utilisés, en particulier pour l'observation de vues planes en diffraction électronique et en champ sombre.

Nous décrivons maintenant l'ensemble de ces expériences avec les informations qu'elles nous apportent dans le cadre particulier de notre étude et les simulations et modélisations qui sont parfois nécessaires pour aboutir à une interprétation de l'expérience.

III-A Analyses structurales sur vue plane

III-A.1 Diffraction électronique d'aire sélectionnée : état de cristallisation, structure cristallographique

PRINCIPE

La diffraction électronique d'aire sélectionnée représente la distribution en intensité du faisceau d'électrons incidents diffracté (diffusé élastiquement) par la matière. Selon l'organisation des atomes qui diffractent le faisceau, en phase amorphe, polycristalline ou monocristalline, le diagramme de diffraction électronique sera représenté respectivement par une succession d'anneaux diffus, d'anneaux fins de points ou par une distribution de taches de diffraction (Figure 3-11). Si la matière est cristalline, la mesure de la position des anneaux ou des taches de diffraction permet de déterminer les paramètres cristallins de la phase cristallisée.

Dans le cas de nos films, la diffraction électronique a été utilisée sur des préparations en vue plane, le faisceau d'électrons traversant simultanément le film et le substrat. Dans ce cas, les diagrammes de diffraction relatifs au substrat et au film se trouvent simultanément sur le cliché de diffraction. Le diagramme de diffraction du substrat qui est connu permet de calibrer le cliché expérimental (Figure 3-11 (c)) donc de déterminer de façon précise les paramètres cristallins du film et d'en indexer le cliché (Figure 3-11 (b)).

La diffraction électronique ne dépend pas de la taille des cristaux (pourvu qu'elle soit supérieure à ~1 nm) mais plutôt de leur orientation par rapport au faisceau d'électrons incidents. Seuls les cristaux en orientation de Bragg, c'est-à-dire avec des plans cristallographiques parallèles au faisceau d'électrons incidents, donnent lieu à un maximum d'intensité dans le diagramme de diffraction électronique. Cette technique se différencie de la diffraction de rayons X par son aptitude à obtenir des anneaux de diffraction indexables pour des tailles de nanocristaux plus faibles, typiquement jusqu'à 5 nm.

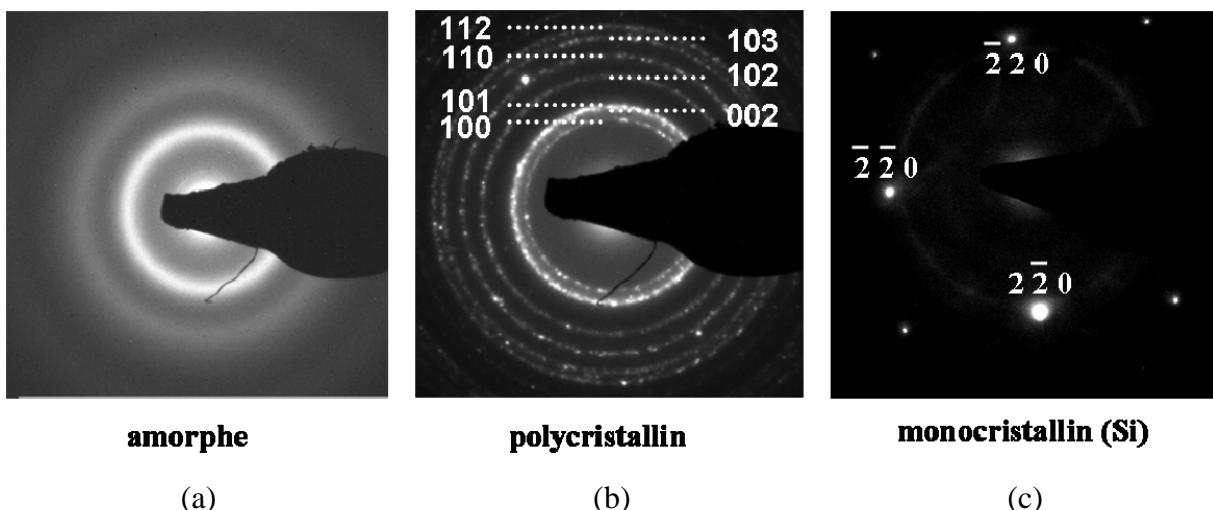


Figure 3-11 : clichés de diffraction électronique d'un film (a) amorphe, (b) polycristallin (cas de la structure hexagonale de La_2O_3 (fiche ICSD 28555)) indexé et (c) d'un substrat de Si monocristallin en axe de zone [100].

Afin de préparer l'observation expérimentale, des diagrammes de diffraction de l'ensemble des composés susceptibles d'être observés dans les films ont été simulés à partir de références issues de tabulations cristallographiques ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) et/ou JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Cela a aussi été fait pour des phases dont la présence a été suggérée à partir de résultats d'analyse EELS.

PHASES ETUDIEES ET RESULTATS

Les films que nous avons étudiés concernent les phases de **La₂O₃** et **ZrO₂** ainsi que d'éventuelles phases issues de la réactivité de **La₂O₃** avec l'air ambiant (H₂O et C) et avec le silicium, présentées au chapitre 2 ou, résultat inattendu, avec le F.

Comme nous l'avons vu, il existe deux phases cristallographiques potentielles de l'oxyde de métal de terre rare **La₂O₃** (cubique Ia-3 (206) ICSD 96201 et hexagonale P63/mmc (194) ICSD 28555). La₂O₃ s'hydrolyse à l'air pour former de façon intermédiaire l'oxyhydroxyde **LaO(OH)** (monoclinique P21/m (11) ICSD 60675) puis finalement l'hydroxyde **La(OH)₃** (hexagonal P63/m (176) ICSD 200090). En même temps, La₂O₃ réagit avec le dioxyde de carbone de l'air pour former comme produit intermédiaire le dioxymonocarbonate **La₂O₂CO₃**, qui peut être présent sous trois phases cristallographiques (hexagonale P63/mmc (194) ICSD 51467, monoclinique JCPDS 00-048-1113 et tétragonale I4/mmm (139) JCPDS 00-023-0320) et comme produit final l'hydroxycarbonate **La₂(OH)_{6-2x}(CO₃)_x** ($x < 1$) (par exemple La₂(CO₃)₂(OH)₂ orthorhombique Pmcn (62) ICSD 4242). De

plus, **La₂O₃** déposé sur silicium forme des liaisons Si-O [Ono2001]. C'est la raison pour laquelle les diagrammes de diffractions disponibles ont été simulés pour les silicates **La₂SiO₅** (monoclinique P21/c (14) JCPDS 00-040-0234) et **La₂Si₂O₇** (monoclinique P21/c (14) ICSD 71807 et tétragonal P41 (76) ICSD 20775). Enfin, une contamination au fluor a été mise en évidence en EELS. Par conséquent, nous avons envisagé **LaOF** (tétragonal P4/nmm (129) ICSD 76427, trigonal R-3m (166) ICSD 30622 et cubique Fm-3m (225) ICSD 38238) et **LaFCO₃** (hexagonal P-62m (189) ICSD 26678). Le diagramme d'anneaux de LaOF, quelle que soit sa structure, est semblable à celui de La₂O₃ cubique.

L'oxyde de métal de transition **ZrO₂** peut se présenter sous la forme de trois phases principales (monoclinique P21/c (14) JCPDS 00-036-0420, tétragonale P42/nmc (137) JCPDS 00-042-1164 et cubique Fm-3m (225) JCPDS 00-027-0997). Aucune contamination n'a été observée sur ces films.

Compte tenu de l'épaisseur des films que nous avons étudiés, typiquement de 5 à plusieurs dizaines de nanomètres avec une taille des grains toujours inférieure ou égale à l'épaisseur du film, les diagrammes de diffraction électronique auxquels nous avons été confrontés sont ceux d'anneaux diffus ou d'anneaux fins de point. Les diffractions annulaires de l'ensemble des composés cités ci-dessus ont été simulées à l'aide d'un programme écrit sous DigitalMicrograph. La totalité des diffractions simulées est présentée en annexe 4. La Figure 3-12 présente les diffractions simulées dans le cas des oxydes à base de lanthane qui nous intéressent spécialement (La(OH)₃, La₂O₃ cubique et hexagonal) ainsi que les trois phases de ZrO₂ (monoclinique, tétragonale et cubique). Notons la grande similitude entre les diagrammes de ZrO₂ tétragonal et cubique. Le dédoublement de certains anneaux comme l'anneau secondaire dans le cas de la phase tétragonale (002 et 110 tétragonal plutôt que 200 cubique) n'a pu être observé ni en diffraction électronique ni en diffraction de rayons X.

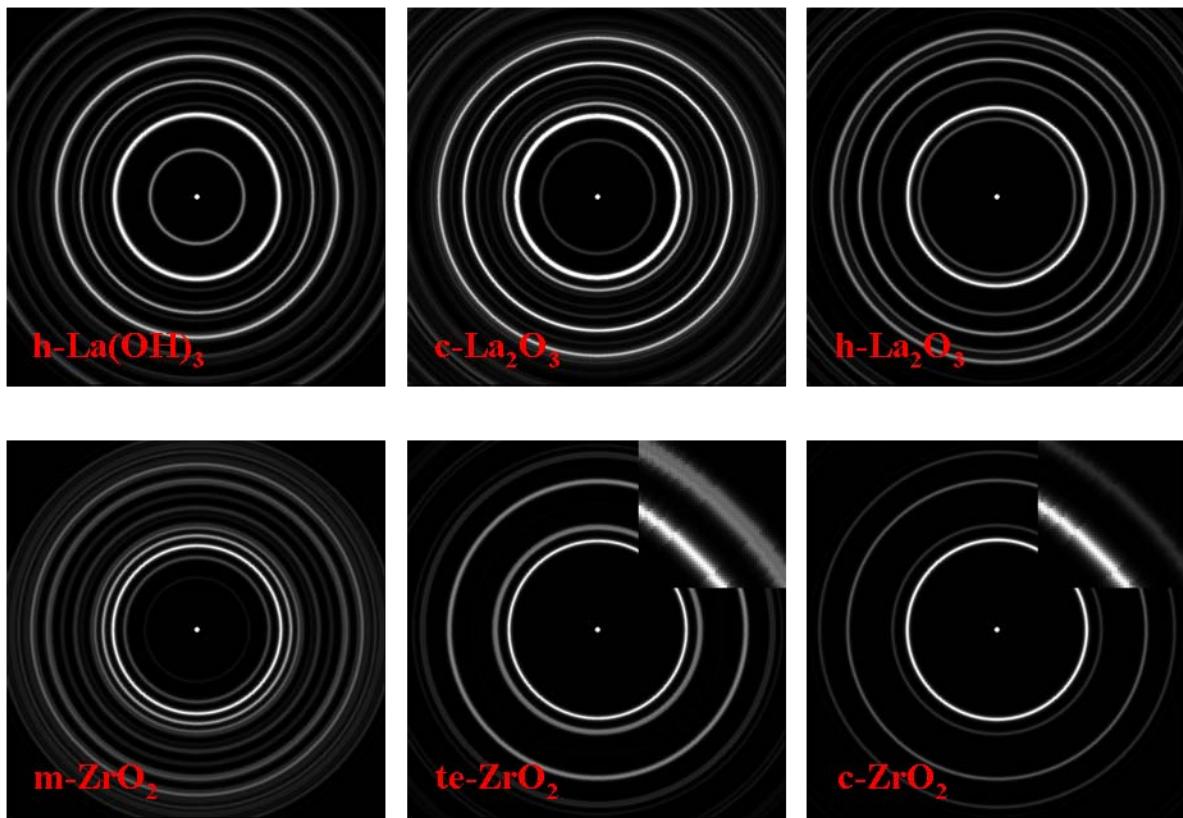


Figure 3-12 : diffractions électroniques simulées. En haut : $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{c-La}_2\text{O}_3$ et $\text{h-La}_2\text{O}_3$ et en bas : m-ZrO_2 , te-ZrO_2 et c-ZrO_2 .

III-A.2 Champ clair/Champ sombre : état de cristallisation, taille des nanocristaux

Le contraste d'une image en champ clair (Figure 3-13) est formé par les seuls électrons du faisceau non diffractés. Par conséquent, les cristaux qui diffractent une partie des électrons incidents apparaissent en contraste sombre sur l'image.

Le contraste d'une image en champ sombre (Figure 3-13) est formé par les électrons diffractés dans une tache de diffraction sélectionnée au cours de l'expérience (ou plusieurs taches dans le cas particulier d'un diagramme d'anneaux) en introduisant un diaphragme qui obture tous les autres faisceaux d'électrons. Le contraste clair vient cette fois-ci des cristaux qui ont diffracté les électrons incidents dans la (les) tache(s) sélectionnée(s). A partir de ce type d'images très contrastées, il est possible de mesurer la taille des cristaux et puisque le champ de la zone imagée est grand par rapport à la taille du cristal, d'obtenir une statistique sur cette taille avec l'utilisation d'un logiciel adapté (dans notre cas DigitalMicrograph).

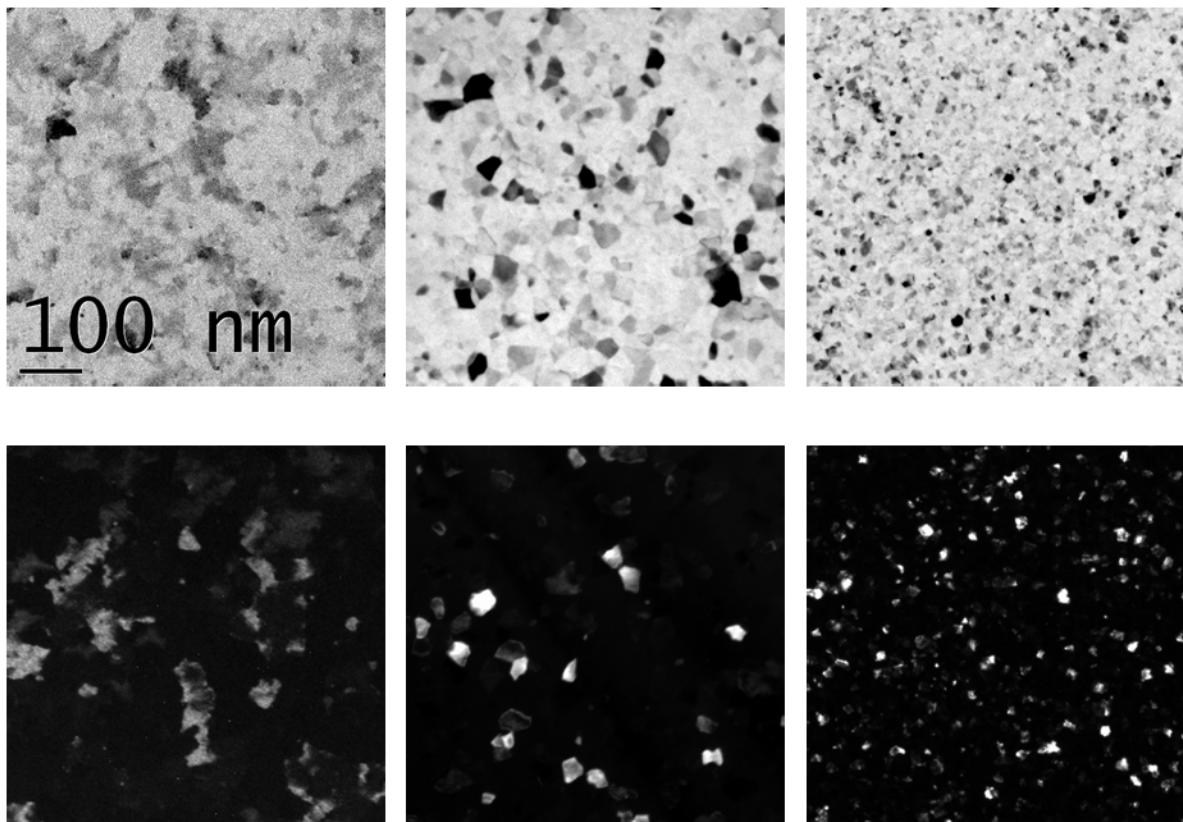


Figure 3-13 : images prises en champ clair (en haut) et en champ sombre (en bas) dans le cas de films ZrO_2 . Le champ sombre permet la détermination statistique de la taille des nanocristaux sur une surface étendue.

III-B Analyses structurales et chimiques sur section transverse

Les analyses structurales et chimiques sur section transverse ont été réalisées sur le SACTEM.

III-B.1 Microscopie électronique en transmission à haute-résolution (MEHR) : mesures d'épaisseur, état de cristallisation, structure cristallographique

Avant d'aborder l'expérience de microscopie électronique à très haute résolution, les films sont observés à des grossissements de microscope intermédiaires, typiquement 145.000. L'utilisation de la caméra 2k x 2k installée sur le SACTEM permet d'apprécier l'homogénéité en épaisseur du film sur une centaine de nanomètres tout en gardant la résolution atomique, ce qui permet de calibrer de façon absolue l'image à partir de la projection de la structure atomique du substrat (Si ou Ge) (Figure 3-14).

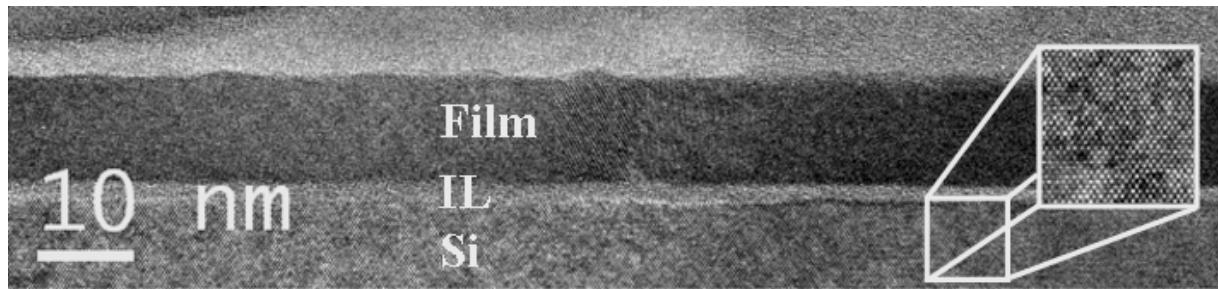
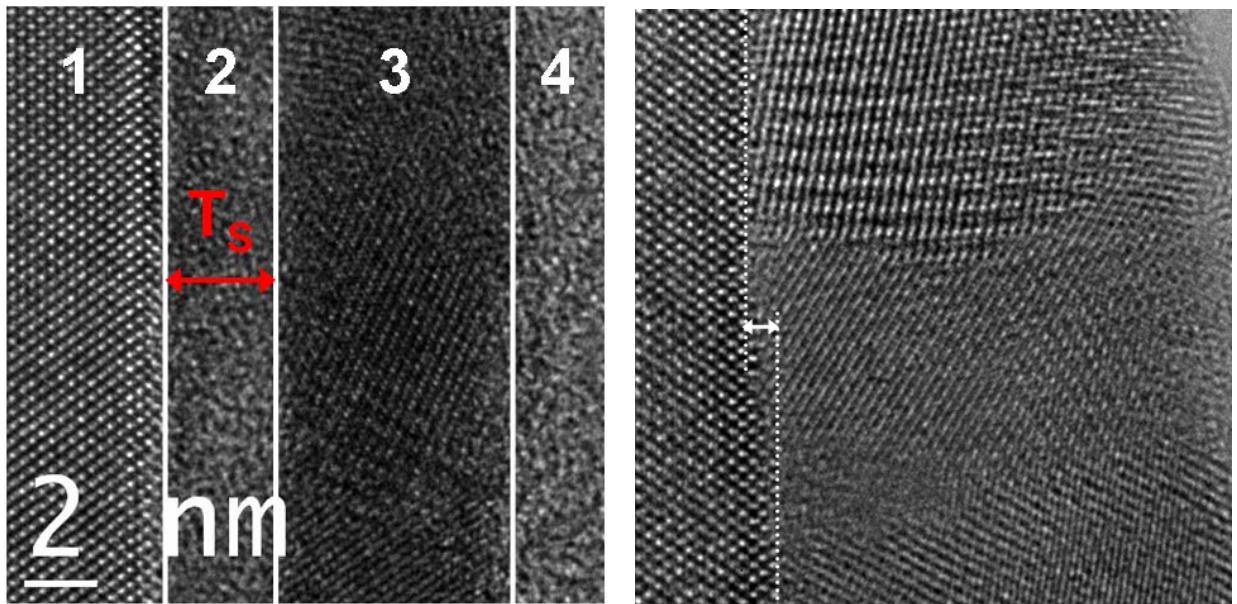


Figure 3-14 : image (x145.000) permettant d'apprécier l'homogénéité du film et de mesurer les épaisseurs des couches qui le constituent.

Le contraste d'une image haute résolution résulte de la superposition cohérente des faisceaux transmis et diffractés (diffusés élastiquement). Pour une zone suffisamment fine, il est directement relié à la structure atomique projetée des cristaux en orientation de Bragg par rapport au faisceau d'électrons incidents.

La microscopie électronique en transmission à haute résolution réalisée sur des sections transverses donne accès à plusieurs informations sur le film et sur son interface avec le substrat comme :

- **l'état de cristallisation** (Figure 3-15 (a) et (b)) ;
- **l'épaisseur des différentes couches qui le composent**, en particulier l'épaisseur de la couche interfaciale amorphe entre les projections des colonnes atomiques du substrat et les plans des cristaux de métaux de transition/terres rares. Dans la suite de ce mémoire, cette épaisseur sera appelée épaisseur structurale et sera notée T_S (Figure 3-15 (a)) ;
- **la mesure de la rugosité aux interfaces** (Figure 3-15 (b)). L'utilisation d'une caméra 2k x 2k permet de garder la résolution atomique pour des images de 100 nm de côté ;



(a) T_s
2 nm
(b)

Figure 3-15 : images haute résolution mettant en évidence
(a) l'existence de plusieurs couches structurales.
1 = projection des colonnes atomiques du silicium selon la direction [110],
2 = couche interfaciale amorphe d'épaisseur structurale T_s ,
3 = projection des plans atomiques d'une couche polycristalline de Lu_2O_3 ,
4 = couche amorphe de colle venant de la préparation MET ;
(b) l'importance de la rugosité, marche de 3 plans atomiques (001) à la surface d'un substrat de germanium.

- **la détermination de la phase cristallisée** dans le film lorsque des plans cristallographiques, et plus rarement des projections de colonnes atomiques, sont observés. Dans ce cas, il est possible de mesurer le paramètre cristallin projeté soit dans l'espace direct en utilisant la calibration absolue de l'image possible grâce à la structure atomique projetée et connue du substrat (Si ou Ge), soit dans l'espace réciproque par une transformée de Fourier rapide (FFT) (Figure 3-16), aussi calibrée à partir des paramètres cristallographiques du substrat. La correction d'aberration sphérique, qui permet d'atteindre une résolution sur l'image de 1,2 Å, permet d'augmenter la précision de la FFT. Nous avons également utilisé le logiciel GPA (Geometrical Phase Analysis) [Hÿtch1998] qui donne une meilleure précision de mesure à partir de la détermination de l'image de phase géométrique. Ces méthodes présentent l'avantage de pouvoir localiser la phase dans la couche, dans le cas où différentes phases cristallographiques sont présentes dans le film. Cependant, il est difficile de faire une étude statistique car le nombre d'images contenant des plans cristallographiques est limité par la quantité de zones fines de l'échantillon.

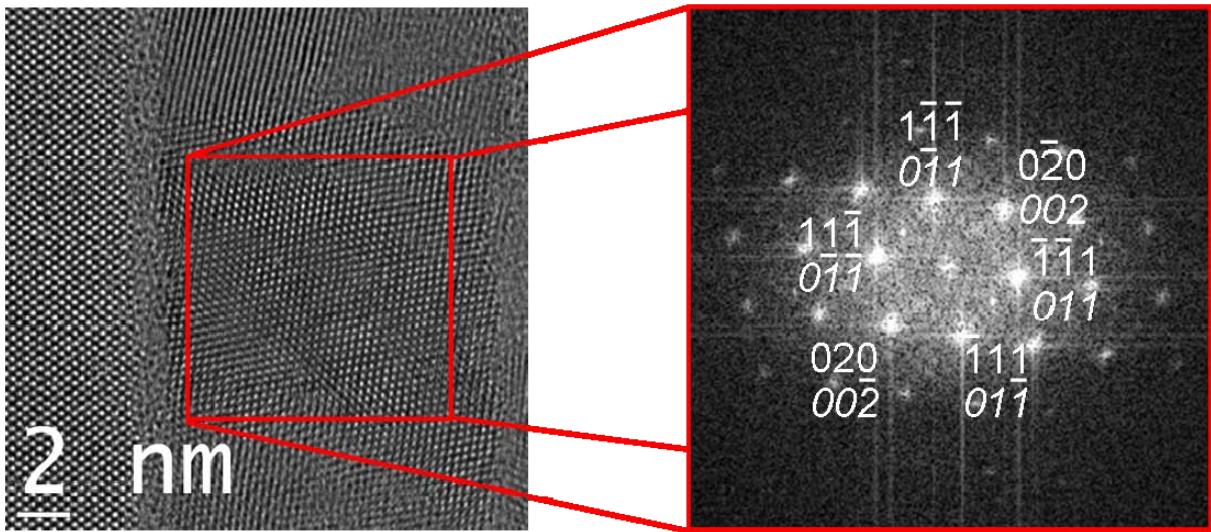


Figure 3-16 : FFT d'une projection cristallographique. Dans ce cas de figure précis, l'indexation peut se faire avec $c\text{-ZrO}_2 [101]$ (normal) et $te\text{-ZrO}_2 [100]$ (italique).

III-B.2 Microscopie électronique en mode balayage et détection annulaire en champ sombre : repérage et préparation de l'expérience EELS en mode balayage

Le mode balayage couplé à la détection annulaire en champ sombre, présent sur le SACTEM, est une étape préalable à la mise en œuvre de la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons le long d'une trajectoire choisie. Dans notre cas, il s'agira de la traversée du film depuis le substrat jusqu'à sa surface.

Pratiquement, cette étape consiste à former un faisceau d'électrons de taille nanométrique (nanosonde). Cette taille définira la résolution spatiale de l'expérience EELS. Nous avons choisi un diamètre de 1 nm, fruit du compromis entre l'optimisation de la résolution spatiale et la limitation des dommages occasionnés par une sonde trop ponctuelle (cf partie III-B.4). Les déflectrices installées en amont et en aval de l'échantillon permettent de balayer la sonde d'électrons sur celui-ci et dans le même temps de balayer l'image fixe de la zone d'intérêt, point par point, sur les détecteurs champ clair et champ sombre. L'image est reconstituée sur un écran vidéo relié aux détecteurs dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons sur l'échantillon. Nous avons utilisé essentiellement la détection champ sombre car bien que le contraste dans l'image soit essentiellement un contraste de diffraction, une diffusion incohérente de Rutherford, sensible au numéro atomique de l'élément imagé, s'y superpose. L'image finale reste contrastée entre le substrat et le film (Figure 3-17 (b)) surtout dans le cas du silicium. Cette image est calibrée par comparaison

avec l'image haute résolution associée (Figure 3-17 (a)). Couplée à cette image, l'image en champ sombre annulaire permet de contrôler que le contraste de la zone qui va être analysée en EELS est homogène dans la direction parallèle à l'interface.

Comme l'image en champ sombre annulaire a été reconstituée point par point par le déplacement de la sonde à la surface de l'objet, de la même façon, l'analyse chimique élémentaire en EELS pourra être réalisée point par point le long d'une trajectoire dont le tracé peut être défini préalablement à l'expérience. Dans notre cas, il s'agit d'un segment qui traverse l'ensemble de l'empilement substrat-film. Avec un pas de déplacement constant de 1 nm de la sonde de diamètre 1 nm, le recouvrement des zones analysées par la sonde le long de la trajectoire est quasi inexistant. Ceci est important dans le cas de zones potentiellement endommagées par la sonde. De plus, nous avons choisi une trajectoire faisant un angle de 30° par rapport à l'interface pour que le pas effectif rapporté à la perpendiculaire à la couche devienne 0,5 nm.

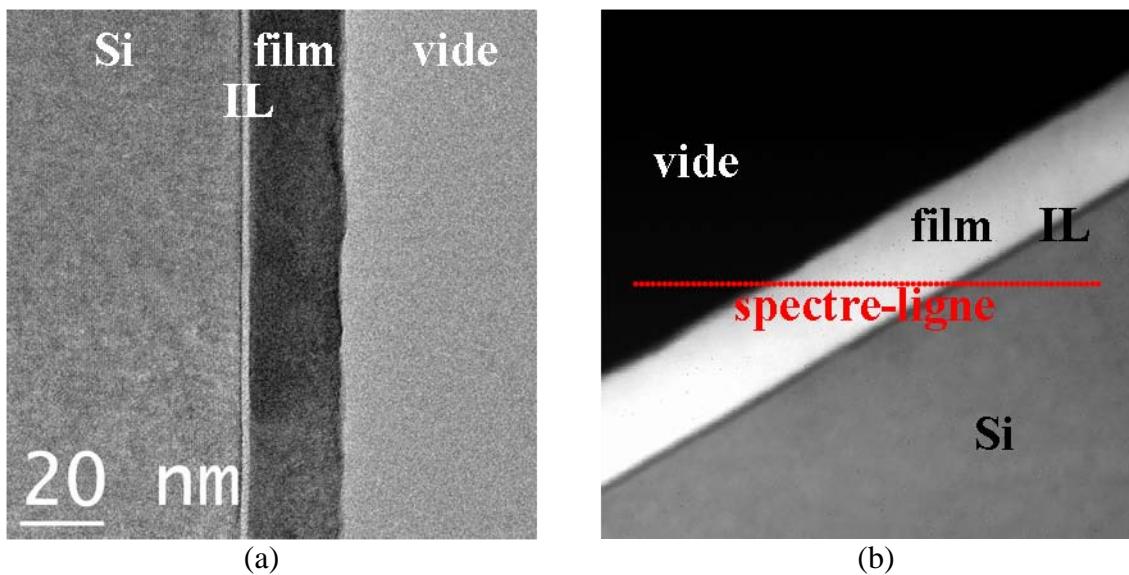


Figure 3-17 : (a) image haute résolution associée au (b) champ sombre STEM.

III-B.3 Spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons : analyse élémentaire

L'intérêt principal de la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons est de connaître la composition chimique locale de la couche mince sur une zone imagée préalablement en MEHR. La confrontation des résultats de ces deux techniques permet de mieux comprendre l'architecture du film.

LE SPECTRE EELS

Dans l'expérience EELS (cf annexe 3), les électrons qui ont traversé la zone analysée (sonde nanométrique) sont collectés en fonction de la perte d'énergie qu'ils ont subie en interagissant avec les électrons atomiques. Par exemple, le spectre typique de La_2O_3 est représenté sur la Figure 3-18. Il est caractérisé par un fond continu fortement décroissant sur lequel se superposent des signatures, visibles par des sauts d'intensité du signal à des énergies caractéristiques de la phase (pertes proches) ou de l'élément analysé (La-N, O-K et La-M).

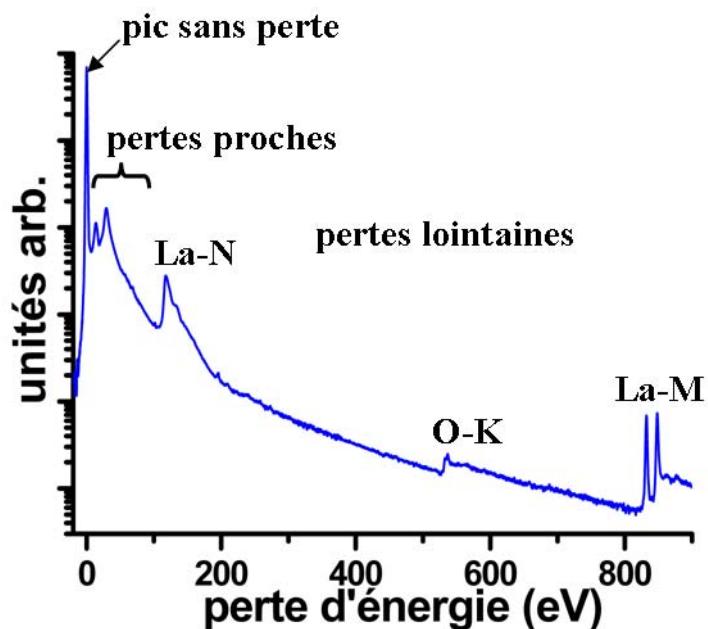


Figure 3-18 : spectre EELS de La_2O_3 dans la fenêtre d'énergie [0-900] eV. L'échelle d'intensité est logarithmique pour permettre la vision globale du spectre dont la dynamique est très importante.

Le SACTEM possède un filtre en énergie de troisième génération, qui combine une correction d'aberration du spectromètre de troisième ordre avec une caméra CCD multi-port, haute vitesse et haute sensibilité. Elle possède 2048 canaux, ce qui permet d'avoir, à dispersion en énergie égale, un intervalle d'énergie deux fois plus étendu qu'une caméra 1024 canaux de génération antérieure. Ainsi, plusieurs signatures venant d'éléments différents peuvent être enregistrées dans une même fenêtre avec une résolution en énergie de l'ordre de l'électronvolt permettant, à partir d'une seule acquisition, une analyse élémentaire quantitative et une analyse des structures fines aux seuils des distributions caractéristiques (cf ELNES).

DISTRIBUTIONS CARACTERISTIQUES ETUDIEES

L'utilisation d'une détection CCD très sensible avec 2048 canaux et d'une dispersion en énergie de 0,3 eV/canal permet d'acquérir un spectre sur un grand intervalle d'énergie, environ 600 eV. Les conditions expérimentales des acquisitions des spectres EELS sont regroupées dans le Tableau 3-1. Les données expérimentales sont collectées et traitées avec les logiciels DigitalMicrograph et FilterControl de Gatan.

tension	taille de sonde	angle de collection	angle de convergence	dispersion	résolution	t/λ^*
200 keV	1 nm	20 mrad	7 mrad	0,3 eV/canal	1,2 eV	0,2-0,5

Tableau 3-1 : principaux paramètres expérimentaux de l'analyse STEM-EELS.

*l'épaisseur relative t/λ est le rapport entre l'épaisseur physique t de la zone traversée par les électrons et leur libre parcours moyen λ .

Dans le Tableau 3-2 sont repérées les distributions caractéristiques étudiées, les fenêtres en énergie expérimentales utilisées pour leur acquisition et les temps d'acquisition typiques dans le cas des films La_2O_3 et LaZrO .

$\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaZrO}$ sur Si/Ge				
fenêtre d'intégration (eV)	[50-650]	[450-1050]	[700-1300]	[1750-2350]
temps d'acquisition (s)	0,5	3	5	10
Si-L (99 eV)*	2%	X		
La-N (99 eV)*	1%	X		
Zr-M (180 eV)*	5%	X		
O-K (532 eV)*	3%	X	X	
La-M (832 eV)	1%		X	X
Ge-L (1217 eV)*	5%			X
Si-K (1839 eV)	1%			X
Zr-L (2222 eV)	1%			X

Tableau 3-2 : distributions caractéristiques exploitées et fenêtres en énergie utilisées pour l'étude des films La_2O_3 et LaZrO sur Si et Ge. Le pourcentage indiqué en deuxième colonne correspond au seuil de détection estimé au cours de nos expériences.

*seuils utilisés pour les analyses quantitatives.

La grande dynamique en intensité entre les pertes proches et les pertes lointaines (Figure 3-18) implique des temps d'acquisition très différents suivant la position en énergie de la fenêtre d'analyse (Tableau 3-2). L'utilisation de temps d'acquisition trop longs (au-delà de quelques secondes) est préjudiciable aux films qui, dans certains cas, sont modifiés sous le faisceau d'électrons. Notamment, les lieux riches en silice (couche interfaciale pour les films La_2O_3 sur Si) ne sont pas stables sous le faisceau (cf III-B.4). Pour cette raison, l'utilisation

des seuils d'énergie modérée (< 550 eV), qui permettent de réduire les temps d'acquisition, a été privilégiée, notamment pour l'analyse quantitative. Cependant, l'utilisation du seuil L du germanium s'est avérée nécessaire car il n'existe pas de seuils exploitables à des énergies inférieures.

ARTEFACT : EMISSION DIFFUSE DU CANON

L'émission diffuse du canon est provoquée par les électrons qui sont émis latéralement par la pointe. Ces électrons interagissent avec le suppresseur ou avec l'anode extractrice du canon à émission de champ. Les électrons rétrodiffusés ou secondaires produits et qui participent au signal collecté par le spectromètre donnent lieu à des signatures caractéristiques dans le spectre :

- une bosse aux alentours de 450 eV qui induit une surévaluation de la stoechiométrie en oxygène ;
- un pic intense autour de 1100 eV qui empêche l'extraction du seuil L du germanium.

Pour nous affranchir de cet effet, nous avons soustrait du signal expérimental le signal obtenu dans le vide acquis au cours de chaque expérience. Pour cela, nous supposons que ce signal n'est pas modifié lorsque la sonde est balayée sur la zone de travail. Les résultats se sont avérés très convaincant, notamment dans le cas de Ge-L (Figure 3-19).

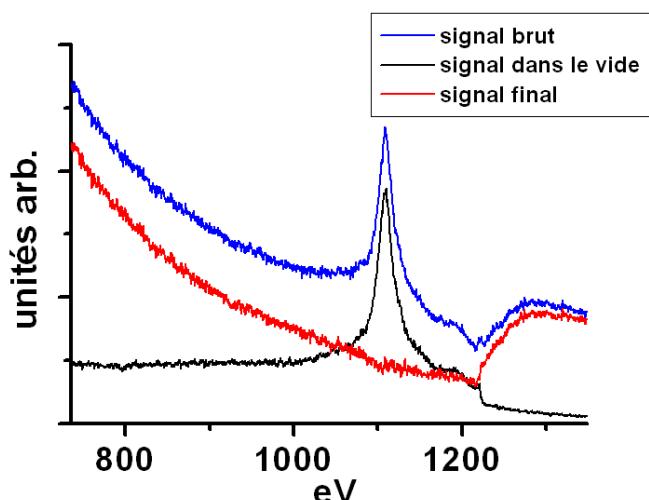
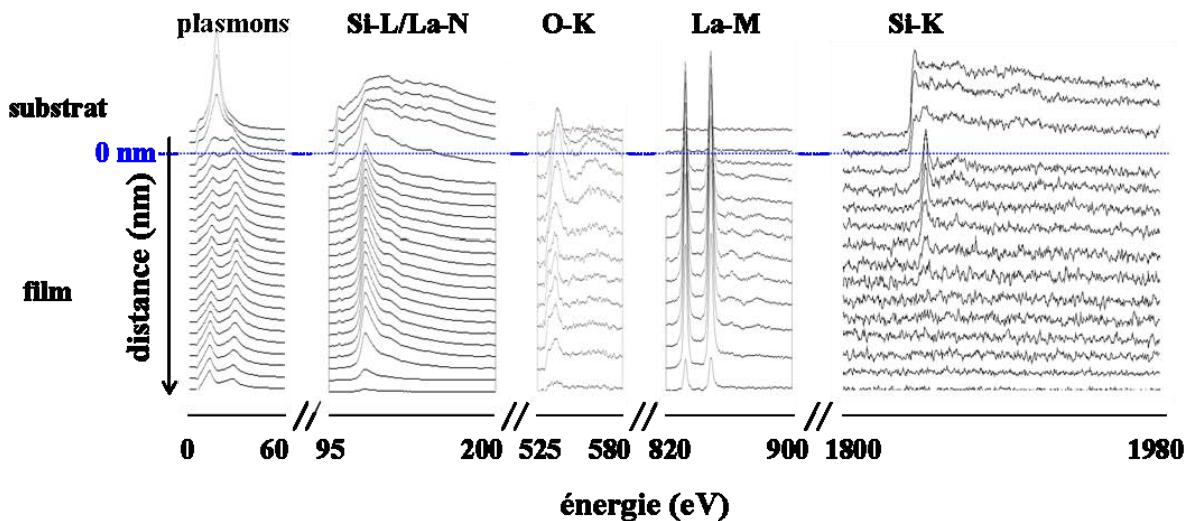


Figure 3-19 : soustraction du signal dans le vide au signal expérimental permettant la quantification du seuil L du germanium situé à 1217 eV.

SPECTRE-LIGNE

L'ensemble des spectres enregistrés le long d'une trajectoire pour une fenêtre en énergie donnée (cf Tableau 3-2) s'appelle spectre-ligne [Jeanguillaume1989]. La Figure 3-20 combine plusieurs spectres-lignes acquis à la traversée d'une interface Si/La₂O₃ où les distributions caractéristiques du silicium, du lanthane et de l'oxygène, accessibles à l'expérience, sont représentées.



*Figure 3-20 : ensemble des spectres-lignes acquis le long d'une trajectoire allant d'un substrat de Si vers un film La₂O₃. Les distributions caractéristiques enregistrées sont identifiées sur la figure.
"0 nm" indique la position de l'interface Si/film.*

QUANTIFICATION

L'analyse par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons est une méthode d'analyse élémentaire quantitative qui s'appuie sur l'exploitation des distributions caractéristiques. Notons que sa sensibilité de détection dépend de la forme, de l'intensité et de la position en énergie de la distribution caractéristique considérée (Tableau 3-2). Nous avons mis en œuvre deux méthodes d'analyse quantitative (appelée dans la suite classique et MLLS) selon que les seuils apparaissent seuls ou superposés dans le spectre. Elles sont détaillées dans l'annexe 3.

La méthode classique

L'extraction de données quantitatives utilise les distributions caractéristiques situées dans le domaine des pertes d'énergie lointaines (Figure 3-21).

En première approximation [Egerton1996], l'aire sous tendue par la distribution caractéristique dans la fenêtre d'énergie Δ , une fois que le fond continu sous la distribution a été éliminé, $I_k(\beta, \Delta)$, (Figure 3-21), peut s'écrire :

$$I_k(\beta, \Delta) \approx NI(\beta, \Delta)\sigma_k(\beta, \Delta) \quad (3.08)$$

où N est la concentration surfacique d'atomes (atomes par unité de surface) donnant lieu à la distribution caractéristique, $I(\beta, \Delta)$ est l'intensité intégrée des faibles pertes d'énergie jusqu'à l'énergie Δ , $\sigma_k(\beta, \Delta)$ est la section efficace d'ionisation partielle d'un électron du niveau profond correspondant à la distribution caractéristique étudiée et enfin β est l'angle de collection expérimental.

Souvent, c'est le rapport des concentrations atomiques de deux éléments qui est recherché, comme par exemple les rapports La/O ou Zr/O. Dans ce cas, pour deux espèces chimiques a et b , la relation précédente devient :

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_{ka}(\beta, \Delta)}{I_{jb}(\beta, \Delta)} \cdot \frac{\sigma_{jb}(\beta, \Delta)}{\sigma_{ka}(\beta, \Delta)} \quad (3.09)$$

Des approximations sur l'épaisseur de la zone traversée par le faisceau d'électrons et des approximations angulaires sont faites dans les équations précédentes. Nos conditions expérimentales nous ont permis de limiter leurs effets. D'une part, nous n'avons considéré que des zones d'épaisseur relative $t/\lambda < 0,5$ pour lesquelles les effets de diffusion multiple sont réduits. D'autre part, notre angle de collection est grand (20 mrad) et les échantillons sont en majorité des échantillons nanocristallisés sans effet d'orientation.

Le résultat de la relation 3.09 dépend à la fois de la façon dont le fond continu sous la distribution caractéristique est extrait, de la position et de la largeur de la fenêtre d'intégration en énergie Δ et de la précision sur le calcul théorique de la section efficace. Les paramètres A et r de la loi d'extraction du fond continu ($A.e^{-r}$) dépendent du choix de la fenêtre en énergie avant le seuil donc de l'appréciation de l'opérateur. Parce que des variations d'intensité dans les premiers 10 à 30 eV après le seuil des distributions caractéristiques, appelées structures fines, peuvent apparaître pour un même atome en fonction de la liaison chimique qu'il engage avec son environnement, il est préférable que la fenêtre d'intégration du signal soit placée dans ces cas après ces structures fines (Figure 3-21). La majorité des sections efficaces

partielles des seuils K est connue avec une précision inférieure à 5% tandis que celles des seuils L (précision 15%), M, N et O (très variables) sont plus difficiles à modéliser [Egerton1996].

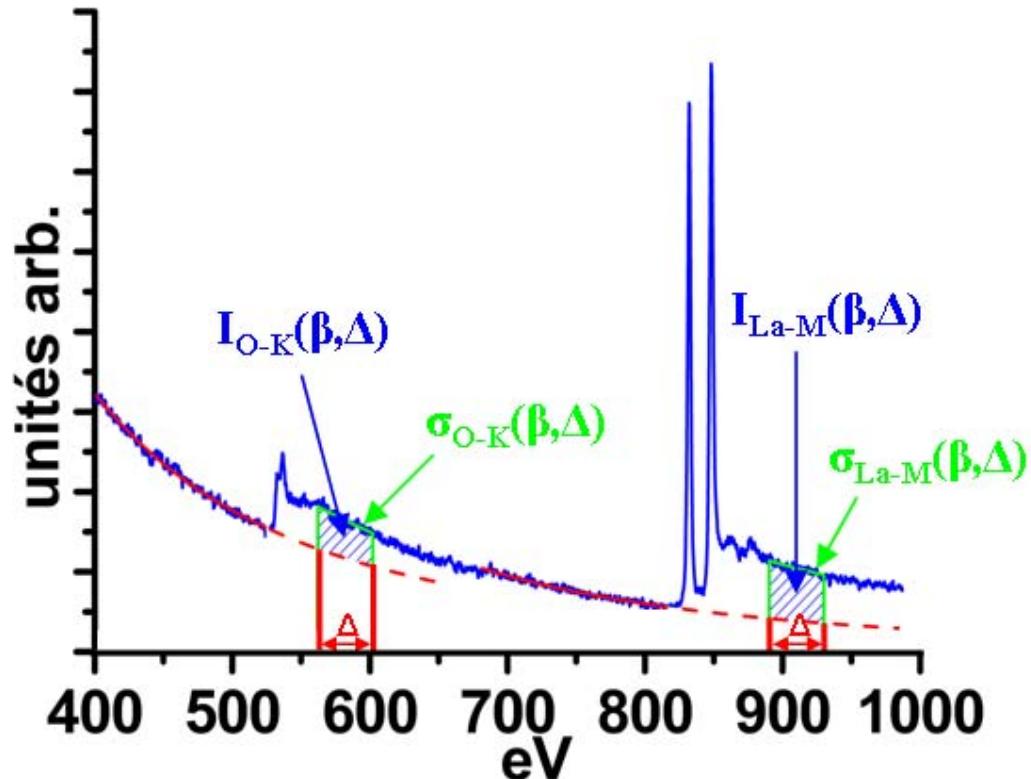


Figure 3-21 : Analyse quantitative classique des distributions caractéristiques : extraction du fond continu (rouge) et détermination de l'aire sous-tendue I dans la fenêtre d'intégration en énergie Δ divisée par la section efficace partielle σ correspondante (vert).

Pour s'affranchir de ces imprécisions qui conduisent à un écart entre expérience et théorie, nous appliquons tout d'abord le traitement quantitatif à des distributions caractéristiques d'échantillons de référence de stœchiométrie bien connue. Ceci permet de déterminer, pour des conditions expérimentales et une fenêtre d'intégration données, un facteur de correction multiplicatif, appelé k-facteur et défini par :

$$k = \frac{\left(\frac{N_a}{N_b}\right)^{\text{théorique}}}{\left(\frac{N_a}{N_b}\right)^{\text{expérimental}}} \quad (3.10)$$

Ce facteur pourra ensuite être utilisé pour déterminer la stœchiométrie d'échantillons inconnus contenant les mêmes éléments a et b.

Le k-facteur associé à la détermination des concentrations relatives par rapport à l'oxygène (O-K : fenêtre de 40 eV prise 30 eV après le seuil) dans les différents oxydes de Si, La et Zr que nous avons étudiés dans ce travail de thèse sont reportés dans le Tableau 3-3. Les références utilisées pour cette détermination sont toutes des films minces stoechiométriques. La quantification des éléments dont le k-facteur n'est pas connu (carbone, germanium) est réalisée *à priori* sans k-facteur (fenêtre de 40 eV positionnée au niveau du seuil).

référence	seuil	début de la fenêtre	amplitude de la fenêtre	k-facteur/O-K
SiO ₂	Si-K	1839 eV	40 eV	1,10 ± 0,10**
	Si-L	99 eV	40 eV	2,00 ± 0,10**
h-La ₂ O ₃ *	La-M	832 + 58 = 890 eV	40 eV	1,50 ± 0,10**
	La-N	99 eV	40 eV	0,36 ± 0,05**
m-ZrO ₂	Zr-L	2222 + 13 = 2235 eV	40 eV	1,10 ± 0,10**
	Zr-M	180 eV	40 eV	2,20 ± 0,15**

Tableau 3-3 : k-facteurs de Si-K, Si-L, La-M, La-N, Zr-L, Zr-M par rapport à O-K, déduits d'échantillons de référence.

*La détermination du k-facteur du lanthane n'est pas facile et peut être imprécise. En effet, il a été très difficile d'avoir un échantillon de référence contenant la phase La₂O₃ pure à cause de sa grande hygroscopité et de sa grande réactivité avec l'environnement. Cependant, nous avons réussi à l'observer sur un film épais de La₂O₃ hexagonal protégé en surface par une couche de SiO₂ (cf chapitre 4). Au centre de cette couche, la diffraction électronique et les profils chimiques ont démontré la présence de La₂O₃ seul, ce qui nous a permis de déduire les k-facteurs du lanthane sur oxygène.

**L'imprécision donnée dans ce tableau a été déduite de la dispersion des valeurs obtenues sur l'ensemble des expériences que nous avons réalisées.

Pour chaque seuil de chaque spectre, une quantification est effectuée et est tracée en fonction de l'avancée spatiale de la sonde. Pour cela, le choix d'un fond continu et d'une fenêtre d'intégration communs à un seuil donné sur l'ensemble du spectre-ligne est nécessaire. Ceci conduit à l'obtention de profils chimiques élémentaires. La calibration spatiale de ces profils correspond au pas du STEM corrigé des effets de la dérive thermique, mesurée entre les images champ sombre prises avant et après l'acquisition du spectre-ligne.

Finalement, les résultats sont présentés, après introduction des corrections dues aux k-facteurs, sous la forme de profils élémentaires quantifiés (Figure 3-22).

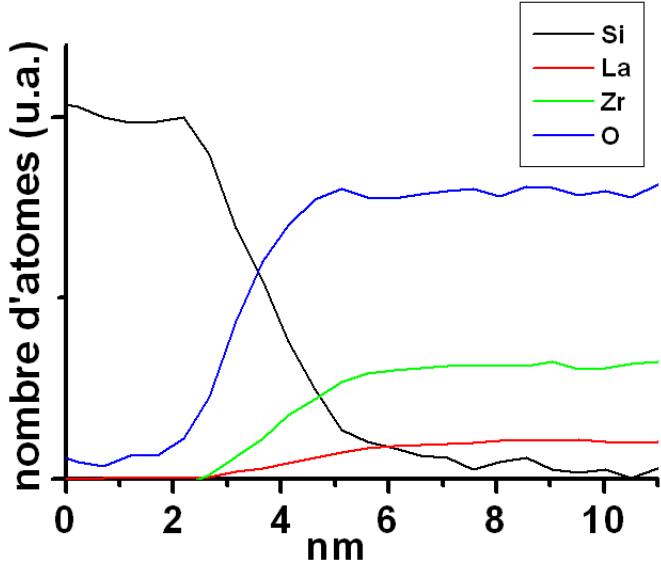


Figure 3-22 : profils élémentaires à la traversée d'une interface Si/ LaZrO.

La méthode MLLS

La quantification classique n'est pas possible lorsqu'au moins deux seuils se superposent. C'est par exemple le cas pour les seuils Si-L et La-N qui se situent à 99 eV (Tableau 3-3).

La méthode MLLS (Multiple Linear Least Squares), décrite pour la première fois par Shuman et Somlyo [Shuman1987], permet de résoudre ce problème. Elle repose sur la simulation du spectre expérimental, d'intensité $I(E_i)$ à la perte d'énergie E_i au canal i , à partir de combinaisons linéaires de spectres de référence (repérés par l'indice k) d'intensité $X_k(E_i)$ au canal i , grâce à la méthode des moindres carrés. Cette méthode minimise la valeur de χ^2 définie par [Leapman1991] :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{\left[I(E_i) - \sum_{k=1}^M a_k \times X_k(E_i) \right]^2}{[\sigma(E_i)]^2} \quad (3.11)$$

où a_k est le coefficient de pondération pour la référence k dans la combinaison linéaire et $\sigma(E_i)$ est l'estimation de l'écart-type du bruit qui affecte chaque mesure.

Plusieurs travaux ont été réalisés en utilisant comme spectres de référence des seuils calculés avec des résultats convaincants [Leapman1988] [Manoubi1990] [Hofer1993]. Cependant de meilleures simulations ont été obtenues avec les spectres de référence extraits directement de l'expérience [Tencé1995] [Craven2005]. C'est ce que nous avons constaté dans notre étude, où seuls les spectres références issus du spectre-ligne expérimental

conduisent à une reconstruction du signal satisfaisante. Par ailleurs, cette méthode est sensible aux structures fines des seuils pris en compte qui peuvent varier à cause de la diffusion multiple si les zones analysées ne sont pas suffisamment fines ou à cause de la nature de la liaison chimique qu'engage l'élément analysé.

Nous l'avons utilisée dans le cas des films La_2O_3 et LaZrO déposés sur silicium, à cause de la coexistence des distributions caractéristiques Si-L et La-N. En effet, l'utilisation de ces distributions caractéristiques s'est imposée puisque les autres distributions accessibles, Si-K (1839 eV) et La-M (832 eV), se situent à des pertes d'énergie élevées qui nécessitent des temps d'acquisition longs donc préjudiciables au film. Pour modéliser le signal expérimental, nous avons utilisé les distributions caractéristiques Si-L du silicium substrat et La-N de l'oxyde dans la couche loin de l'interface issues de la même expérience que le signal. Nous avons aussi introduit la distribution caractéristique Si-L de la silice issue de la même expérience lorsque cela était possible ou alors issu d'une autre expérience (Figure 3-23). La fenêtre en énergie utilisée pour la simulation MLLS est [95-150 eV], compromis entre la nécessité d'intégrer un signal comprenant le plus grand nombre de signatures caractéristiques (structures fines) possibles et la diminution de l'erreur relative à l'extraction du fond continu. L'intensité des profils est finalement obtenue en quantifiant de manière traditionnelle le silicium et le lanthane respectivement dans le substrat et en fin de couche (où le silicium est absent).

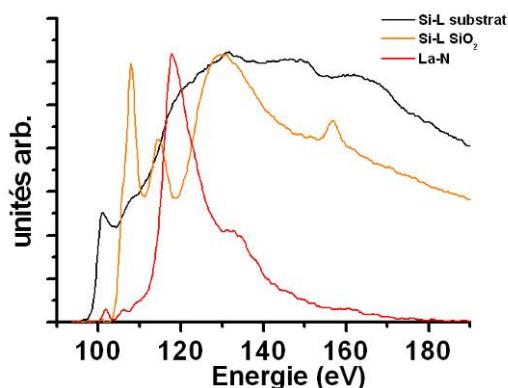


Figure 3-23 : distributions caractéristiques représentatives de Si-L dans le Si et dans la silice et La-N dans le film d'oxyde.

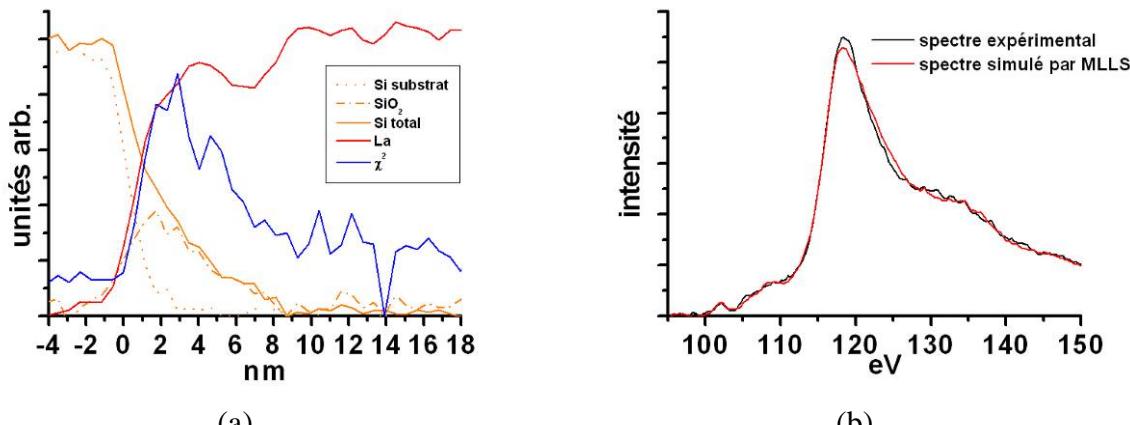


Figure 3-24 : (a) valeur de χ^2 obtenue en simulant les spectres expérimentaux par Si-L (substrat + silice) et La-N et (b) comparaison du signal expérimental au signal simulé en un endroit où silicium et lanthane coexistent (cas d'une interface Si/ La_2O_3).

La méthode MLLS a permis de mieux décrire la zone interfaciale. Bien que le signal ne soit pas correctement modélisé dans cette zone (Figure 3-24), notamment à cause de l'absence de signal de référence représentatif de Si-L dans les silicates, cette méthode nous permet de positionner avec plus de précision l'étendue spatiale de la zone interfaciale, c'est-à-dire de définir la fin de la présence du silicium dans le film et le début de la présence d'oxygène à partir des profils de concentrations élémentaires. Le positionnement de ces limites va être discuté maintenant en fonction de la taille de la sonde et de la forme des profils élémentaires.

POSITIONNEMENT DES INTERFACES ET RESOLUTION SPATIALE DES PROFILS ELEMENTAIRES

Pour extraire des profils élémentaires des informations sur les limites spatiales qui définissent la présence d'un élément chimique, il est nécessaire de définir les positions géométriques des interfaces chimiques. Leur détermination va dépendre de la nature de l'interface chimique, abrupte ou non, de la taille de sonde utilisée et du pas de déplacement.

Pour cela, comparons le comportement des profils chimiques que l'on peut simuler pour chaque élément d'un empilement par rapport à une position géométrique modèle des différentes couches de l'empilement, en tenant compte de la taille de la sonde et du pas de déplacement de la sonde. Par exemple, considérons l'empilement suivant constitué d'un substrat de silicium (Si) qui présente une interface abrupte avec une couche de silice (SiO_2), puis un gradient de concentration de type silicate $(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y$, y décroissant et x croissant,

et enfin une couche de stœchiométrie La_2O_3 (Figure 3-25). Cette situation a été souvent rencontrée dans les films que nous avons étudiés.

La taille de la sonde est 1 nm. Le pas de déplacement de la sonde est de 0,5 nm (pas effectif de notre expérience). L'intensité du profil pour chaque élément est simulée de telle façon qu'à une position géométrique donnée de la sonde correspond une contribution géométrique des différentes phases. Par exemple, une sonde centrée à l'interface Si/SiO_2 conduira dans le spectre à une intensité pour le signal du silicium égale à la 0,5 fois son intensité dans le silicium et 0,5 fois son intensité dans la silice soit $0,5 \times 1 + 0,5 \times 1/3 = 2/3$, ces intensités étant proportionnelles aux concentrations atomiques. **Précisons que ces profils tiennent compte de la densité atomique des différents composés, à savoir $5,02 \cdot 10^{22}$ at/cm³ pour le silicium, $6,60 \cdot 10^{22}$ at/cm³ pour la silice et $5,42 \cdot 10^{22}$ at/cm³ pour La_2O_3 (d'après ICSD 96201).**

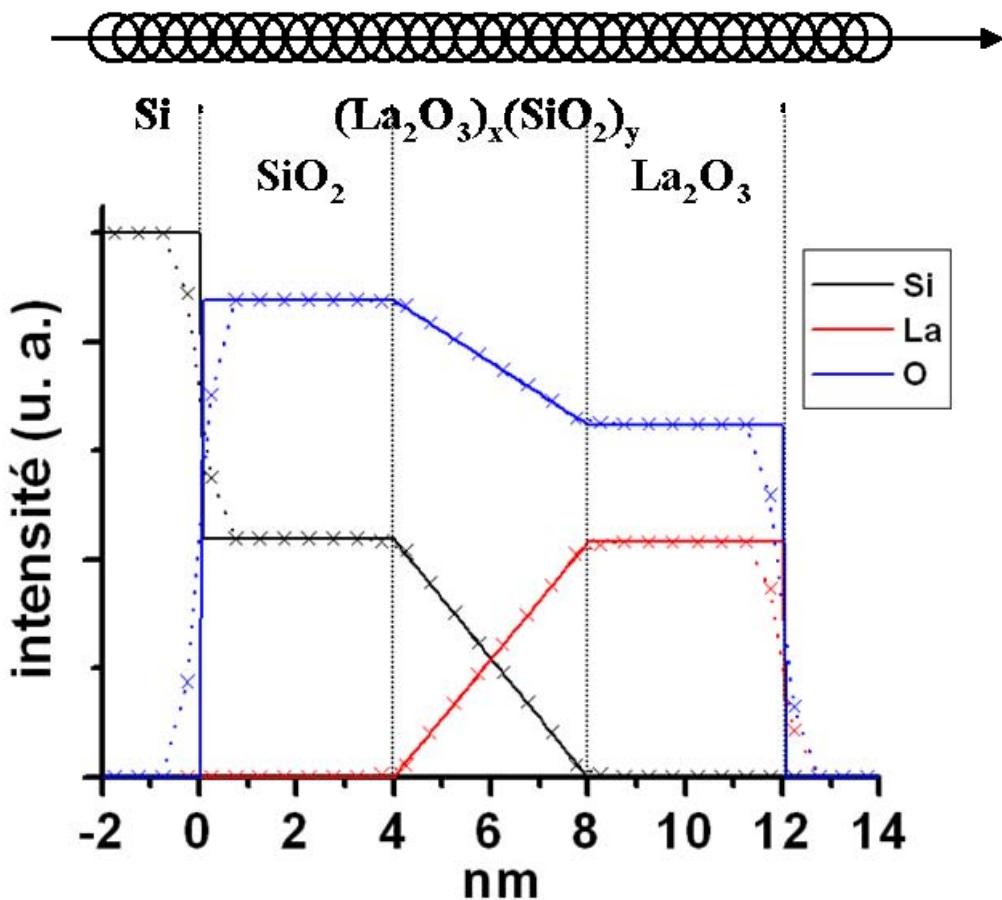


Figure 3-25 : positions géométriques des différentes couches de l'empilement $\text{Si}/\text{SiO}_2/(\text{La}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y/\text{La}_2\text{O}_3$ (traits continus) et profils chimiques simulés (pointillés, croix) dans le cas d'une sonde de 1 nm de diamètre et d'un pas de déplacement de 0,5 nm.

De la comparaison entre la position géométrique des couches et l'allure des profils élémentaires simulés, il ressort que dans le cas d'interfaces géométriquement et chimiquement abruptes (dans cet exemple Si/SiO₂), la position géométrique des interfaces se repère, sur les profils élémentaires, aux points d'inflexion. Pour les deux autres interfaces qui séparent un domaine de composition constante d'un domaine de composition graduelle, la position de la frontière géométrique correspond théoriquement au changement de pente du profil.

Ainsi, dans une situation réelle telle que l'interface Si/La₂O₃ imagée à la Figure 3-26, nous avons défini l'interface Si/film à partir du point d'inflexion mesuré sur le profil de l'oxygène, puis l'interface entre la couche interfaciale amorphe et la couche cristalline à partir du passage à 0 de l'intensité du profil du silicium. Nous appellerons la distance entre ces deux frontières chimiques, l'épaisseur chimique T_C, par comparaison à l'épaisseur structurale T_S déjà définie.

Nous verrons que l'épaisseur chimique est toujours supérieure à l'épaisseur structurale de quelques nanomètres. Ceci peut être expliqué par la rugosité au niveau de l'interface géométrique due à la nature nanocristalline du film. On peut penser que cette rugosité induit des domaines de coexistence de la phase cristalline sans silicium avec la phase amorphe contenant du silicium en plus des éléments lanthane et oxygène. Notons également que T_S est déduit d'un grand nombre d'images prises à des grossissements variés (typiquement entre 145.000 et 900.000x), tandis que T_C est une valeur moyenne sur 3 à 4 acquisitions STEM-EELS. La statistique autour de T_C est donc inférieure à celle de T_S.

Les paramètres T_S et T_C seront particulièrement utiles pour la détermination de la permittivité du film cristallin à grande constante diélectrique d'après l'équation :

$$\kappa_{high-\kappa} = \frac{\kappa_{SiO_2} t_{high-\kappa}}{CET - \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{low-\kappa}} t_{low-\kappa}} \quad (3.12)$$

qui modélise l'empilement des deux couches de faible (low-κ) et grande (high-κ) constante diélectrique par un système de deux capacités en série (cf relations 3.05 et 3.06).

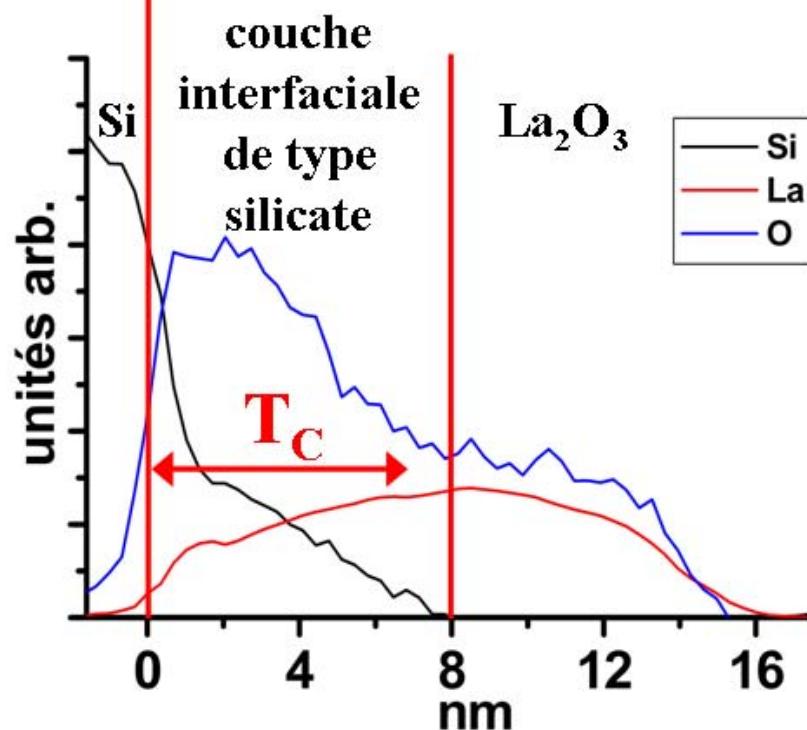
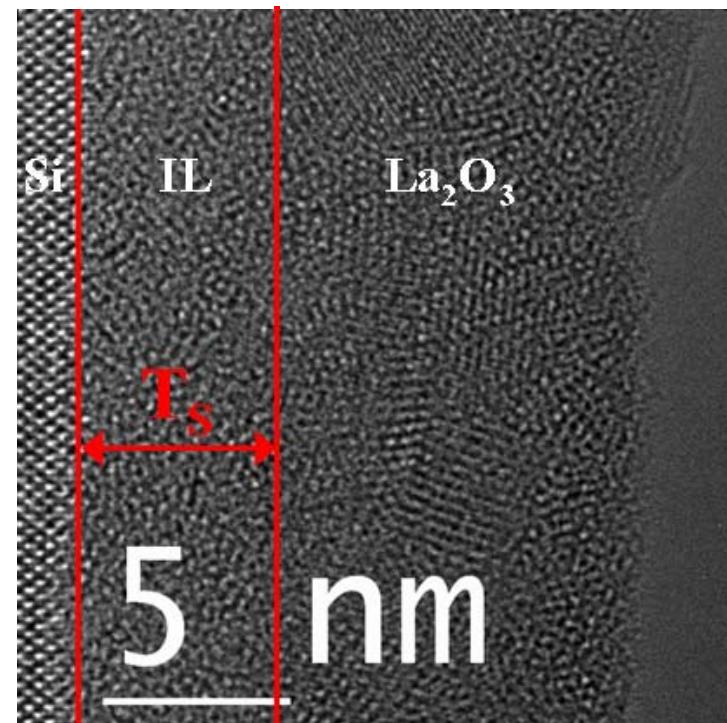


Figure 3-26 : détermination des épaisseurs structurale T_S et chimique T_C de la couche interfaciale dans le cas du système $\text{Si}/\text{La}_2\text{O}_3$.

Dans cette relation,

- l'épaisseur de la couche interfaciale $t_{low-\kappa}$ peut être considérée structuralement comme l'épaisseur de la partie amorphe située entre le substrat et les nanocristaux correspondant au film à grande permittivité, c'est-à-dire l'épaisseur structurale T_S . Elle

peut aussi être considérée chimiquement comme la partie du film de composition chimique variable, c'est-à-dire l'épaisseur chimique T_C ;

- par ailleurs, le CET résulte d'une mesure physique réalisée sur un film d'épaisseur connue (ellipsométrie spectroscopique ou MET) ;
- $\kappa(\text{SiO}_2) = 3,9$;
- l'épaisseur du film high- κ , $t_{high-\kappa}$, n'est autre que l'épaisseur totale du film à laquelle on soustrait l'épaisseur $t_{low-\kappa}$;
- la permittivité de la couche interfaciale $\kappa_{low-\kappa}$ peut être estimée en déterminant sa nature (silice ou silicates dans le cas du silicium). Cette information est accessible qualitativement à partir de l'image haute résolution (contraste clair pour la silice, sombre pour les silicates) et plus quantitativement sur les profils EELS.

STRUCTURES FINES AU SEUIL DES DISTRIBUTIONS CARACTERISTIQUES (ELNES = ENERGY LOSS NEAR-EDGE STRUCTURES)

Parallèlement à l'analyse des profils de concentration, nous avons considéré plus en détails les modifications de signatures (structures fines ELNES) au seuil K de l'oxygène, élément commun à toutes les phases présentes dans les films d'oxyde. Nous espérons, sur la base de l'analyse de ces structures fines, progresser dans l'identification des phases présentes avec un gain de temps d'analyse puisque cette méthode sera basée sur l'appréciation visuelle de signatures dans le spectre EELS.

Un électron du niveau de cœur $1s$ (seuil K) de l'oxygène est excité par interaction avec les électrons du faisceau incident vers les états vides de plus basse énergie et les états vides d'énergie supérieure. Ceci donne lieu dans le spectre EELS à une distribution caractéristique avec un seuil apparaissant à une énergie bien définie et dont les structures fines sont la signature de la densité des états vides au-dessus du niveau de Fermi, déterminée avec une bonne approximation par la matrice dipolaire entre l'état initial de l'électron atomique et l'état inoccupé final. L'état final dans le cas d'un état initial $1s$ est un état $2p$ pour satisfaire les règles de sélection dipolaire. Ces structures fines décrivent donc en première approximation la densité d'états inoccupés de caractère $2p$ de l'oxygène. Elles dépendent fortement de la liaison chimique qu'engage l'atome étudié avec ses voisins.

Nous avons décidé d'obtenir ces signatures par des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (approximation LDA) et sur la théorie des diffusions

multiples. Le code utilisé est le code FEFF8. Le spectre obtenu tient compte de la résolution expérimentale à l'aide d'une convolution par une lorentzienne. Le détail de la démarche est décrit en annexe 5. Ce travail a été réalisé sous la direction de Lionel Calmels, spécialiste des calculs de structure électronique au CEMES.

Pour les composés à base de lanthane, le calcul est très simple lorsqu'il n'y a qu'un seul type d'oxygène dans le cluster mais se complique lorsque des oxygènes inéquivalents décrivent le cluster. En effet, le code FEFF8 permet de calculer le spectre au seuil K de chacun de ces oxygènes, mais il faut ensuite les réaligner en énergie avant de les additionner avec leurs poids respectifs. Malheureusement, FEFF8 ne donne aucune information concernant les décalages qu'il faut appliquer pour réaligner les spectres. Dans ce cas, nous avons utilisé le code Wien2k (annexe5) pour déterminer les différences d'énergie entre les niveaux de cœur 1s des différents atomes d'oxygène et pour évaluer les différences d'énergie entre les bandes inoccupées faisant intervenir les orbitales atomiques *p* des divers oxygènes. Toutes ces informations nous ont permis d'évaluer le décalage à appliquer entre les spectres calculés par FEFF8.

Dans la bibliographie, de rares études expérimentales montrent le seuil O-K de La_2O_3 [Gao2000] [Brown1984] (Figure 3-27) mais aucune donnée, à notre connaissance, n'existe concernant le spectre EELS au seuil O-K des phases hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$ et oxyfluorure LaOF susceptibles d'être présentes dans les films que nous étudions.

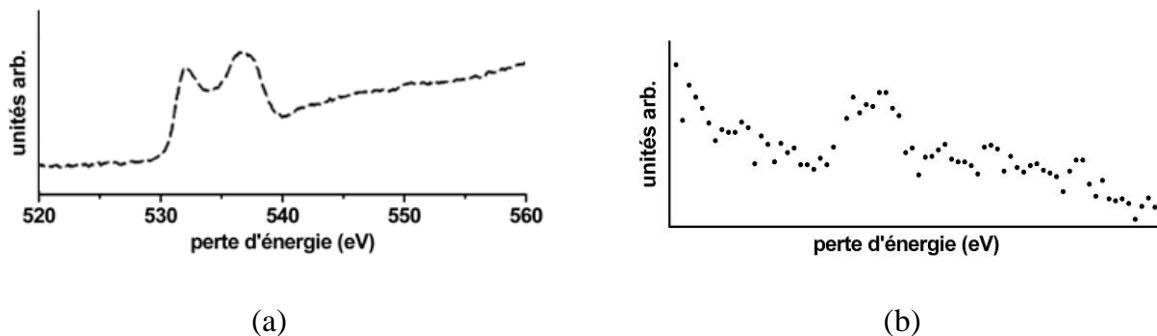


Figure 3-27 : ELNES de (a) $c\text{-}\text{La}_2\text{O}_3$ polycristallin [Gao2000] et (b) $h\text{-}\text{La}_2\text{O}_3$ polycristallin [Brown1984].

La Figure 3-28 montre les résultats des simulations pour $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 cubique et hexagonal, les trois composés que nous avons régulièrement rencontrés ou recherché. Nous pouvons noter que la signature de La_2O_3 cubique a la forme d'un doublet comme celle

obtenue par Gao *et col.*, tandis qu'il est plus difficile de comparer celle de La_2O_3 hexagonal à cause de la faible résolution énergétique du spectre expérimental.

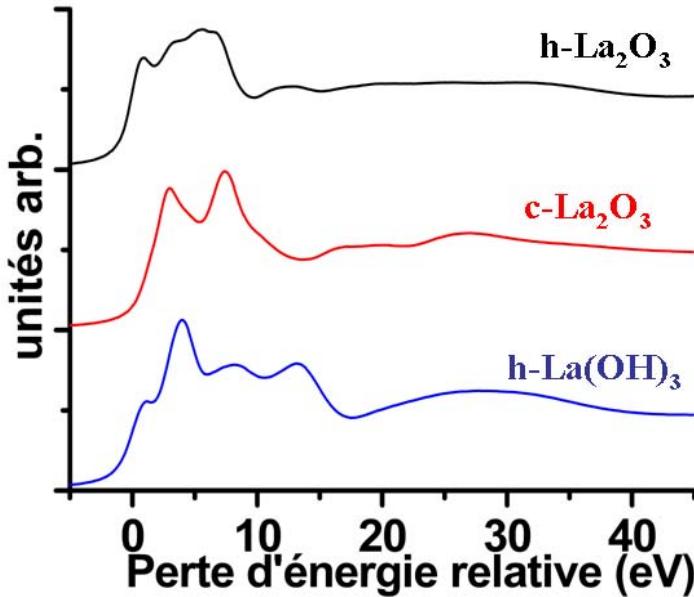


Figure 3-28 : ELNES calculée par la méthode FEFF8 au niveau du seuil K de l'oxygène pour différents composés à base de lanthane. Les spectres sont convolués par une lorentzienne de largeur à mi-hauteur 0,7 eV. Les distributions caractéristiques sont calibrées arbitrairement en positionnant le 0 en énergie au point d'inflexion de chaque distribution.

Comme on peut le voir, les signatures des phases étudiées présentent des structures très différentes. Elles devraient donc nous permettre de déterminer aisément la nature cristallographique de la phase rencontrée.

Nous avons également eu accès, via le calcul Wien2k, à la densité d'états électronique des composés $\text{c-La}_2\text{O}_3$ et $\text{h-La}_2\text{O}_3$ (Figure 3-29). La largeur de la bande interdite a été ajustée à la valeur expérimentale ($E_g \sim 6$ eV) car le formalisme de la densité locale sous-estime E_g . La bande de conduction et la bande de valence sont constituées respectivement et principalement par les états *d* du métal et les états *p* de l'oxygène respectivement. Ce résultat est en accord avec la littérature [Lim2002], notamment dans le cas de $\text{h-La}_2\text{O}_3$ [Robertson2006].

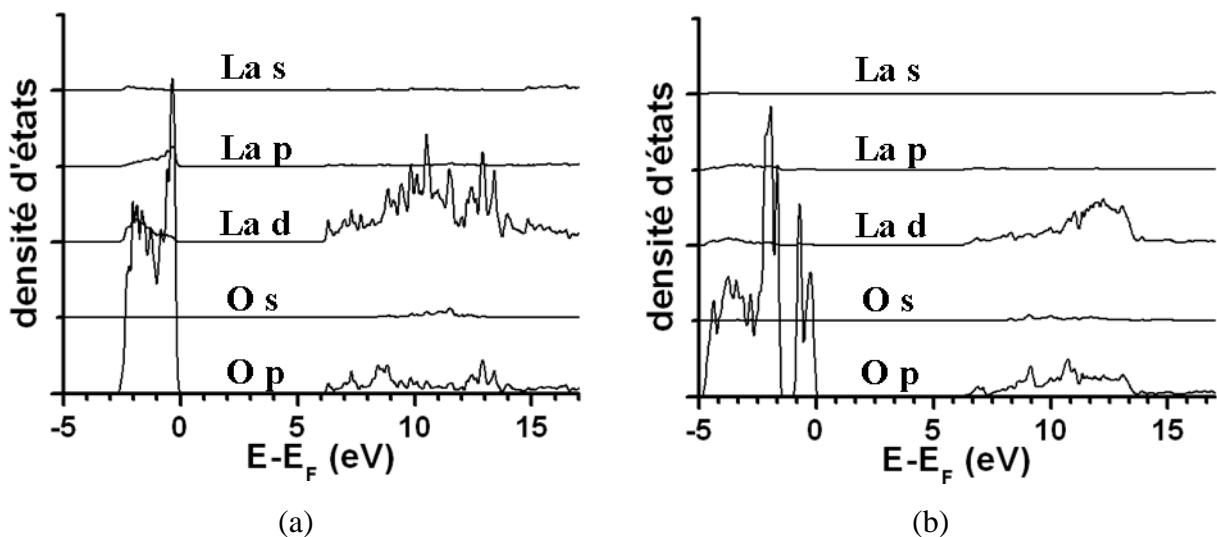


Figure 3-29 : densités d'états calculées par la méthode Wien2k des composés (a) $c\text{-La}_2\text{O}_3$ et (b) $h\text{-La}_2\text{O}_3$.

Dans le cas des oxydes de zirconium ZrO_2 , McComb *et col.* [McComb1996] [Ross2004] ont observé les différences des structures fines de ZrO_2 , dans les phases cubique (stabilisée avec 10% molaire de Y_2O_3), tétragonale (stabilisée avec 3% molaire de Y_2O_3) et monoclinique. Elles sont très peu différencierées (Figure 3-30). Ainsi, ni la diffraction électronique, ni les structures fines ELNES ne pourront nous aider pour la différentiation des phases cubique et tétragonale de ZrO_2 .

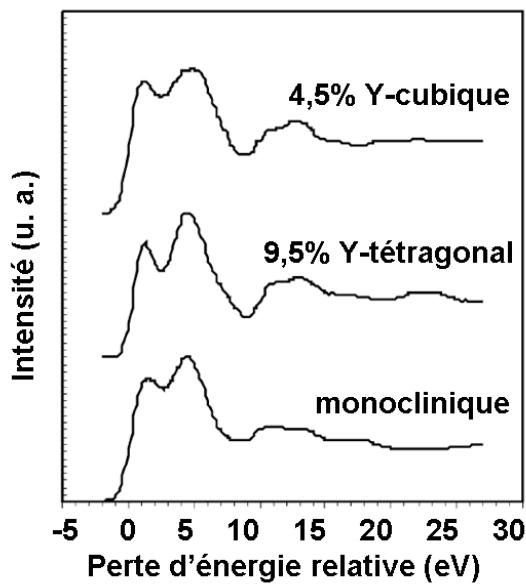


Figure 3-30 : ELNES des phases cubique, tétragonale et monoclinique de Y-ZrO_2 [McComb1996].

Dans ces structures ELNES d'oxydes au seuil O-K, la contribution au signal provient des états de conduction $2p$ de l'oxygène. Bien que ces états constituent l'essentiel de la bande de valence (chapitre 2, I-D-2, figure 9), ils ne sont pas complètement remplis puisque hybridés avec les états inoccupés nd du métal de transition ou de terre rare ($n = 4$ pour Zr, et 5 pour Hf et La) [Lucovsky2006] [Harvey2006]. De ce fait, le caractère de ces états nd signe dans le spectre O-K. Par exemple, d'après la théorie du champ cristallin, un atome métallique au centre d'un octaèdre d'oxygène, comme c'est le cas pour ces structures d'oxydes, a, parmi les cinq orbitales nd , deux états de plus basse énergie non dégénérés, les états $nd_{3/2}$ doublement dégénérés et les états $nd_{5/2}$ triplement dégénérés. Dans le cas de ZrO_2 cubique, l'état $nd_{3/2}$ est celui de plus basse énergie suivi de l'état $nd_{5/2}$. Dans le cas de La_2O_3 de structure cubique bixbyite, pour lequel la coordinence du métal n'est pas 8 comme pour le Zr mais 6 (2 sites oxygène sont vacants sur l'octaèdre), l'ordre des états d est inversé. Ces deux états sont séparés de quelques électronvolts et conduisent dans les spectres O-K à des composés cubiques correspondant à un doublet. Le doublet apparaît aussi, mais de moins en moins bien défini quand on passe de ZrO_2 cubique à ZrO_2 monoclinique pour lequel l'octaèdre de coordination est davantage déformé. Le doublet n'est plus visible pour la structure h- La_2O_3 où la dégénérence des états nd est probablement encore plus complexe. Dans tous les cas, les états nd du métal de transition ou de terre rare hybridés avec les états $2p$ de l'oxygène contribuent à la signature ELNES du seuil O-K.

III-B.4 Dommages dus à la sonde

Egerton *et col.* [Egerton2004] ont détaillé les dommages que peut occasionner le faisceau d'électrons du microscope électronique sur un film mince. En particulier, l'utilisation d'un canon à émission de champ et d'un correcteur d'aberration sphérique augmente fortement le courant émis ($J > 10^6 \text{ A/cm}^2$), dont les effets sont amplifiés dans le cas de l'utilisation d'une sonde de taille nanométrique. Ces effets sont principalement :

- **le déplacement atomique.** La tension d'accélération limite au-delà de laquelle un élément chimique est déplacé sous l'action du faisceau électronique dépend du matériau sondé (force de liaison, réseau cristallin, numéro atomique). Elle concerne principalement les éléments légers. Pour limiter ce phénomène, une diminution de la dose électronique (produit de la densité de courant électronique par le temps d'acquisition) est nécessaire ;

- **la pulvérisation.** Elle correspond à l'éjection de la matière dans la colonne du microscope sous l'action d'une sonde nanométrique. Comme pour le déplacement atomique, les effets de la pulvérisation apparaissent au-delà d'une tension seuil et sont plus importants pour les éléments légers. Le seul moyen de remédier à ce phénomène consiste à diminuer la dose électronique ;

→ Dans le cas de nos films minces observés à 200 kV, ces deux effets doivent être pris en compte pour le carbone, le silicium, le germanium et l'oxygène. Si le déplacement du carbone n'a été observé que ponctuellement sur des échantillons mal nettoyés, celui du silicium mérite plus d'attention. En effet, il peut influencer la valeur de l'épaisseur chimique T_C mesurée en EELS. L'utilisation du seuil K du silicium (1839 eV), associé à des temps d'acquisitions importants (typiquement 10 s), a montré que la sonde avait tendance à augmenter l'épaisseur chimique dans le cas du sens de balayage substrat vers vide. Pour cette raison, l'utilisation du seuil L du silicium à basse énergie (99 eV) s'est avérée nécessaire car les temps d'acquisition choisis, inférieurs à la seconde, ont permis de s'affranchir de ce phénomène. Pour chaque film analysé nous avons réalisé plusieurs acquisitions, du substrat vers le vide puis du vide vers le substrat, pour vérifier à chaque fois que cette migration n'avait pas lieu en comparant les deux épaisseurs chimiques. De même que pour le déplacement atomique, la pulvérisation a été minimisée dans nos expériences lors de l'utilisation de temps d'acquisitions courts.
- **la contamination au carbone.** Cet effet survient lorsque les molécules présentes en surface sont polymérisées par les électrons du faisceau ;

→ La contamination au carbone nuit à la sensibilité des analyses EELS car le contraste des seuils est dépendant de l'épaisseur traversée. Cependant, nous avons pu l'éliminer dans la grande majorité des cas en nettoyant la surface de nos lames minces de microscopie en mettant en présence les composés carbonés de surface avec un plasma réactif chimiquement (25% oxygène et 75% argon).
- **l'augmentation de la température de l'échantillon.** Celle-ci dépend surtout, comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre 4, du courant du faisceau électronique, de la taille de la sonde sur l'échantillon et de la conductivité thermique du matériau traversé.

→ L'augmentation de la température au niveau de l'échantillon peut conduire à la cristallisation de sa partie amorphe, comme nous l'avons observé dans le cas de l'alumine. De plus, elle peut provoquer des transitions de phase [Gasgnier1980] et

des réactions chimiques (élimination de H_2O de l'hydroxyde La(OH)_3 pour former La_2O_3).

Nous avons observé également, sous l'action du faisceau électronique du SACTEM, une certaine labilité de la silice observée entre le substrat et le film high- κ (Figure 3-31). Celle-ci, sous forme d'une couche interfaciale, se déplace après quelques minutes d'illumination par une sonde défocalisée, pour former des amas en dehors du champ de focalisation, toujours à l'interface avec le substrat (Figure 3-31). Ce phénomène peut conduire, si l'on ne prend pas des précautions, à une erreur d'interprétation des images haute résolution, en modifiant la valeur de l'épaisseur de silice imagée. Pour limiter ce phénomène, les paramètres d'utilisation du microscope électronique ont été adaptés. De plus, les images haute-résolution ont été prises en défocalisant le plus possible le faisceau sur l'objet. Ces précautions ont permis d'éviter la modification structurale et chimique de la couche interfaciale sous l'action du faisceau électronique.

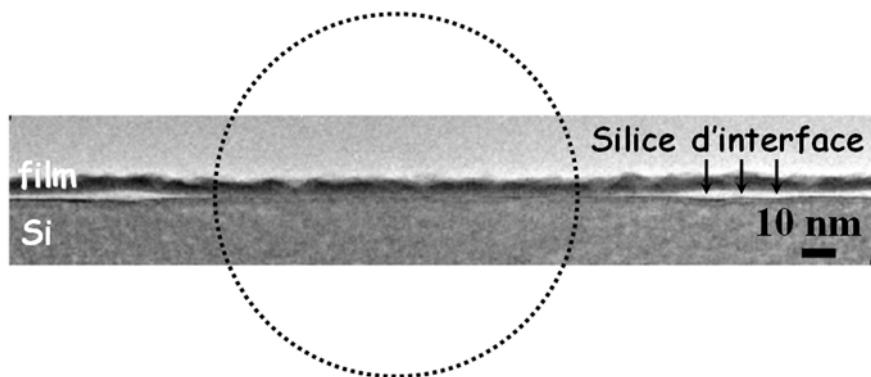


Figure 3-31 : modification de la silice d'interface sous l'action du faisceau électronique non focalisé.

De façon encore plus sévère, un faisceau d'électrons focalisé altère les régions de l'échantillon riches en silice comme illustré sur la Figure 3-32. Dans le cas de ce film, une couche interfaciale amorphe de composition type silicate est altérée (apparition d'un contraste clair dans la couche sombre) par le faisceau d'électrons après une expérience STEM-EELS utilisant un temps d'acquisition en chaque point d'analyse supérieur à 5 s. Ceci se produit au-delà de quelques secondes de temps d'exposition. C'est la raison pour laquelle nous avons privilégié l'analyse de seuils de relativement basse énergie, jusqu'à 550 eV (cf II-B.3).

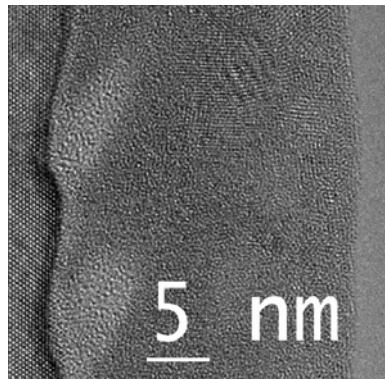


Figure 3-32 : modification des lieux riches en silice sous l'action du faisceau électronique focalisé en nanosonde lors de l'expérience STEM-EELS en conditions agressives.

Finalement, l'utilisation d'un microscope avec un canon à émission de champ et un correcteur d'aberration sphérique associée à l'étude de matériaux particulièrement sensibles nous ont conduits à déterminer les conditions optimales d'éclairement. Celles-ci doivent être suffisamment faibles pour limiter les dommages dus à la sonde sur l'échantillon mais suffisamment fortes pour permettre l'acquisition d'images et de spectres exploitables.

En conclusion de cette partie III, l'ensemble de ces techniques nous donne accès à un grand nombre de propriétés structurales et chimiques du film, regroupées dans le Tableau 3-4.

Préparation	Technique	Propriétés
VP : Vision globale du film	Champ sombre Diffraction électronique ELNES	état de cristallisation, taille des nanocristaux structure cristallographique liaison chimique, identification de phases
CS : Vision locale en fonction de la distance au substrat	MET conventionnel MEHR STEM-EELS ELNES	homogénéité en épaisseur état de cristallisation, épaisseurs (dont T_S) profils chimiques, épaisseurs (dont T_C) liaison chimique, identification de phases

Tableau 3-4 : propriétés structurales et chimiques déterminées par les différentes techniques de microscopie.

Conclusion

Dans le contexte du programme européen REALISE, l'ensemble des outils d'analyses structurales et chimiques présentés dans ce chapitre a permis l'étude détaillée et précise des films minces déposés par ALD. La qualité des films est contrôlée en termes d'homogénéité en épaisseur, d'état de cristallisation et d'épaisseurs du film et de la couche interfaciale. En particulier, les épaisseurs structurales et chimiques déterminées par MET permettent, avec l'appui des mesures électriques (détermination du CET), d'estimer la valeur de la constante diélectrique des différentes couches en relation avec leur structure. L'analyse de l'état de la couche interfaciale (présence, nature, épaisseur) permet de proposer qualitativement une explication pour la densité d'états d'interface D_{it} .

Les chapitres suivants exposent les résultats de l'étude que nous avons réalisée pendant ce travail de thèse sur les films d'oxyde La_2O_3 et LaZrO déposés sur silicium et/ou sur germanium.

Références

- [Baldovino2008] S. Baldovino, A. Molle et M. Fanciulli, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 242105 (2008)
- [Benninghoven1987] A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry - Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*, Vol. **86**, John Wiley & Sons (1987)
- [Briggs1990] D. Briggs et M. P. Seah, *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, Vol. 1, Wiley (1990)
- [Brown1984] L. M. Brown, C. Colliex et M. Gasgnier, *Journal de Physique Colloques* **45**(C2), 433 (1984)
- [Caymax2008] M. Caymax, M. Houssa, G. Pourtois, F. Bellenger, K. Martens, A. Delabie, S. Van Elshocht, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 6094 (2008)
- [Craven2005] A. J. Craven, M. MacKenzie, D. W. McComb, F. T. Docherty, *Microelec. Eng.* **80**, 90 (2005)
- [Cullity1978] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison Wesley (1978)
- [Dimoulas2005] A. Dimoulas, G. Mavrou, G. Vellianitis, G. Mavrou, E. Evangelou, N. Boukos, M. Houssa et M. Caymax, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032908 (2005)
- [Egerton1996] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, second edition, Plenum Press, New York (1996)
- [Egerton2004] R. F. Egerton, P. Li, M. Malac, *Micron* **35**, 399 (2004)
- [epsilon] <http://www.cemes.fr/epsilon>
- [Gao2000] M. Gao, L. M. Peng, X. L. Dong, B. R. Zhao, G. D. Liu, Z. X. Zhao, *Phys. Rev. B* **62**(9), 5413 (2000)
- [Gasgnier1980] M. Gasgnier, *Phys. Stat. Sol. (a)* **57**, 11 (1980)
- [Gnaser1998] H. Gnaser, *Low Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces*, Springer (1998)
- [Harvey2006] A. Harvey, B. Guo, I. Kennedy, S. Risbud et V. Leppert, *J. Phys. Cond. Matter* **18**, 2181 (2006)
- [Hill1980] W. A. Hill et C. C. Coleman, *Solid State Electron.* **23**, 987 (1980)
- [Hofer1993] F. Hofer et G. Kothleitner, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **4**, 539 (1993)

- [Hÿtch1998] M. J. Hÿtch, E. Snoeck et R. Kilaas, *Ultramicroscopy* **74**, 131 (1998)
- [Jeanguillaume1989] C. Jeanguillaume, C. Colliex, *Ultramicroscopy* **28**, 252 (1989)
- [Lamagna2008] L. Lamagna, D. Tsoutsou, S. N. Volkos, S. Schamm, P. E. Coulon, S. Miao et M. Fanciulli, *8th International Conference on Atomic Layer Deposition* (2008)
- [Leapman1988] R. D. Leapman et C. R. Swyt, *Ultramicroscopy* **26**, 393 (1988)
- [Leapman1991] R. D. Leapman et J. A. Hunt, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **2**, 231 (1991)
- [Lucovsky2006] G. Lucovsky, in *Rare Earth Oxide Thin Films: Growth, Characterization, and Applications*, M. Fanciulli and G. Scarel, Editors, Topics in Applied Physics vol. 106, p295, Springer-Verlag (2006)
- [Manoubi1990] T. Manoubi, M. Tencé, M. G. Walls et C. Colliex, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1**, 23 (1990)
- [McComb1996] D. W. McComb, *Phys. Rev. B* **54**(10), 7094 (1996)
- [Nicollian1982] E.H. Nicollian et J.R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*, Wiley, New York (1982)
- [Ono2001] H. Ono, T. Katsumata, *Appl. Phys. Lett.* **78**(13), 1832 (2001)
- [Poindexter1981] E. H. Poindexter, P. J. Caplan, B. E. Deal et R. R. Razouk, *J. Appl. Phys.* **52**(2), 879 (1981)
- [Robertson2006] J. Robertson, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 327 (2006)
- [Ross2004] I. Ross, W. Rainforth, A. Scott, A. Brown, R. Brydson et D. McComb, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 2023 (2004)
- [Scarel2004] G. Scarel, E. Bonera, C. Wiemer, G. Tallarida, S. Spiga, M. Fanciulli, I. Fedushkin, H. Schumann, Y. Lebedinskii et A. Zenkevich, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 630 (2004)
- [Schamm2001] S. Schamm, G. Zanchi, *Ultramicroscopy* **88**(3), 211 (2001)
- [Schamm2003] S. Schamm, G. Zanchi, *Ultramicroscopy* **96**, 559 (2003)
- [Shuman1987] H. Shuman et A. P. Somlyo, *Ultramicroscopy* **21**, 23 (1987)
- [Tencé1995] M. Tencé, M. Quartuccio, C. Colliex, *Ultramicroscopy* **58**, 42 (1995)
- [Tolstoy2003] V. P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, et V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films* (John Wiley & Sons,

Hoboken (2003)

[Tompkins2005] *Handbook of Ellipsometry* (H. G. Tompkins et E. A. Irene, Eds.) Appl. Rheol. 15:1 (2005)

[Woollam] <http://www.jawoollam.com>

Chapitre 4

Films minces à base de l'oxyde binaire La₂O₃ déposés par ALD sur substrat de silicium

La₂O₃ a été l'oxyde binaire initialement choisi par le programme européen REALISE. Un premier objectif motivant l'étude de cet oxyde était de promouvoir le développement de nouveaux précurseurs de lanthane pour le dépôt de couches atomiques (ALD), plus performants que les précurseurs existants. Après avoir considéré puis abandonné les précurseurs à base d'alkoxyde et de β -dicétone (chapitre 2, II-E-2), les précurseurs à base de complexes cyclopentadiényl La(Cp)₃ sont apparus comme les plus prometteurs, la volatilité et la réactivité des ces complexes pouvant être améliorées en substituant le groupe Cp comme par exemple dans le complexe La(ⁱPrCp)₃. Des films ont été déposés par ALD sur substrat de silicium. La qualité de ces films et leur état chimique et structural ont ensuite été étudiés. Notamment une étude comparée a été réalisée en combinant des précurseurs de lanthane à base du complexe cyclopentadiényl avec les précurseurs classiques d'oxygène, H₂O et O₃.

Parallèlement à ces investigations, des études préliminaires sur des films épais (> 35 nm) ont été réalisées pour évaluer et proposer des moyens de contrôler l'hygroscopicité identifiée de La_2O_3 .

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus, avec un accent particulier mis sur les paramètres qui minimisent l'EOT des empilements comme la stabilisation de la phase cristalline de plus grande permittivité ainsi que l'optimisation de la couche interfaciale qui se forme inévitablement entre le substrat et le diélectrique cristallin.

I Réactivité des films La_2O_3

I-A Hygroscopicité et sensibilité au carbone

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, Les oxydes de métaux de terres rares sont très réactifs vis-à-vis de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone à pression et température ambiantes.

Ceci a été clairement mis en évidence à MDM pour un film de 120 nm d'épaisseur déposé sur substrat de silicium à partir des précurseurs $\text{La}(\text{Cp})_3$ et H_2O [Tsoutsou2008] et exposé à l'air respectivement 5 minutes, 3 heures et 1 semaine après la sortie du réacteur d'élaboration. Dans les spectres FTIR correspondants (Figure 4-1), le composé LaO(OH) avec des bandes d'absorption autour de 340 cm^{-1} et 3450 cm^{-1} est identifié pour le temps d'exposition de 5 min tandis que les bandes d'absorption de la phase hexagonale La(OH)_3 dominent le spectre du film exposé à l'air pendant une semaine. Le double pic à 1480 et 1400 cm^{-1} correspond à la vibration du groupe carbonate, indiquant la présence de carbonates de lanthane dans le film.

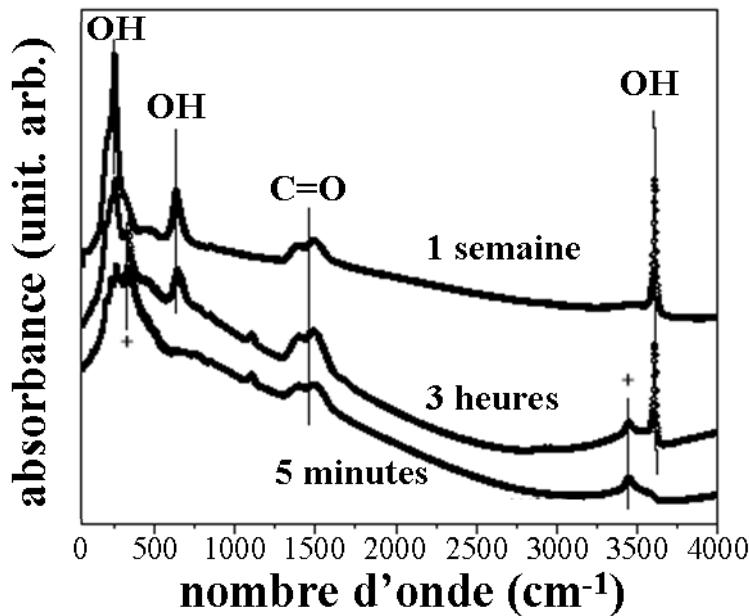


Figure 4-1 : spectres FTIR d'un film de 120 nm d'épaisseur après 5 minutes, 3 heures et 1 semaine d'exposition à l'air, OH = La(OH)_3 , + = LaO(OH) .

Parallèlement, au CEMES, nous avons étudié en MET-EELS deux films préparés par ALD de façon similaire au film précédent et ayant des épaisseurs de 35 et 150 nm. Des lames minces de microscopie préparées en vue plane ont été observées. La seule phase cristalline identifiée dans ces films par diffraction électronique est la phase hexagonale La(OH)_3 (Figure 4-2).

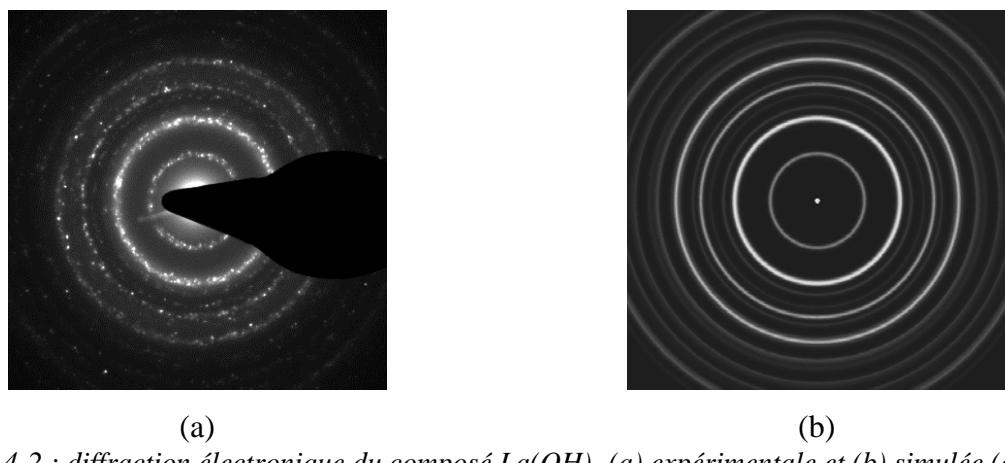


Figure 4-2 : diffraction électronique du composé La(OH)_3 (a) expérimentale et (b) simulée (chapitre 3, III-A-1).

Nous n'avons pas mis en évidence de phase carbonate cristalline. En revanche, dans le spectre EELS apparaît la signature de la distribution caractéristique C-K avec une structure ELNES caractéristique de celle rencontrée dans un carbonate ou d'un oxycarbonate (Figure

4-3). La signature caractéristique du carbone dans ces structures est un premier pic étroit situé autour de 290 eV caractéristique de la liaison double C=O, suivi d'un pic de résonance centré autour de 300 eV caractéristique de la liaison simple C-O [Garvie1994] [Gablénz2000]. A cette structure fine s'ajoute un épaulement vers 285 eV probablement associé à la présence de la terre rare La dans la structure du carbonate. La phase carbonate est probablement très désorganisée dans ces films pour ne pas signer dans le diagramme de diffraction électronique. Il nous est pas possible de préciser davantage sa nature, carbonate de lanthane ou hydroxycarbonate de lanthane, comme proposé dans la littérature (chapitre 2, I-F).

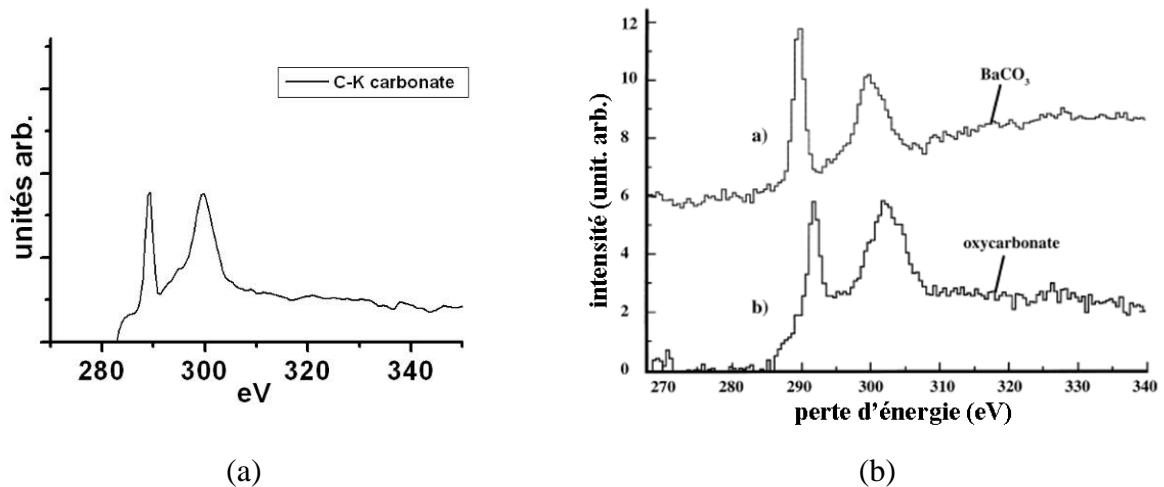


Figure 4-3 : distribution caractéristique du seuil K du carbone obtenue (a) dans notre expérience et (b) à partir du carbonate de barium et de l'oxycarbonate de barium et titane [Gablénz2000].

Par ailleurs, l'examen de la signature au seuil O-K (Figure 4-4) met en évidence une structure ELNES très proche de celle de la phase cristalline $\text{La}(\text{OH})_3$ telle que nous l'avons calculée au chapitre 3 (III-B.3). Les différences de structures fines par rapport à cette référence sont probablement associées aux atomes d'oxygène engagés dans les liaisons de la phase amorphe à base de carbonate.

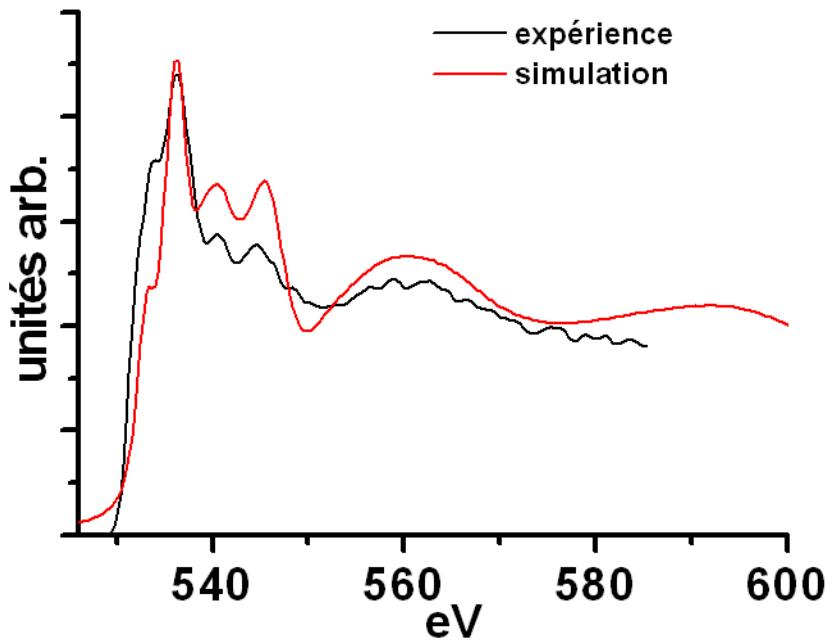


Figure 4-4 : seuil K de l'oxygène de $h\text{-La(OH)}_3$ expérimental et simulé.

En conclusion, comme cela avait été énoncé dans la littérature pour le matériau massif et certains films minces (chapitre 2, I-F), les films ALD de La_2O_3 sont très sensibles à l'air. Après quelques minutes d'exposition à l'ambiance, les films se transforment en phase cristalline La(OH)_3 et incorporent du carbone sous forme de carbonate dans un état très désorganisé.

I-B Réversibilité de l'hygroscopicité et de l'incorporation du carbone

Nous avons pu vérifier la réversibilité de la réactivité des films à base de lanthane à l'aide de deux expériences de microscopie.

Dans la première, les deux films précédents ont été placés dans un porte-objet chauffant et observés *in situ* au microscope CM20. Le diagramme de diffraction électronique des films observés en vue plane ainsi que le vide dans la colonne du microscope ont été contrôlés pendant la cinétique de montée en température, qui était de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 700°C . Le point de départ est une image nette avec un diagramme de diffraction électronique de la phase La(OH)_3 . Vers 100°C , un premier dégazage est observé sans modification structurale apparente puis vers 300°C , le diagramme de diffraction électronique se transforme en celui de

la phase cubique de La_2O_3 en même temps que l'image devient floue avec formation d'une pellicule amorphe. Un second dégazage a lieu vers 400°C jusqu'à la température maximale de 700°C sans aucune autre modification de phase. La structure fine du seuil C-K est modifiée depuis celle de carbonate à celle d'une phase de type carbone amorphe (Figure 4-5) [Garvie1994]. Au-delà de 700°C , cette phase amorphe commence à disparaître.

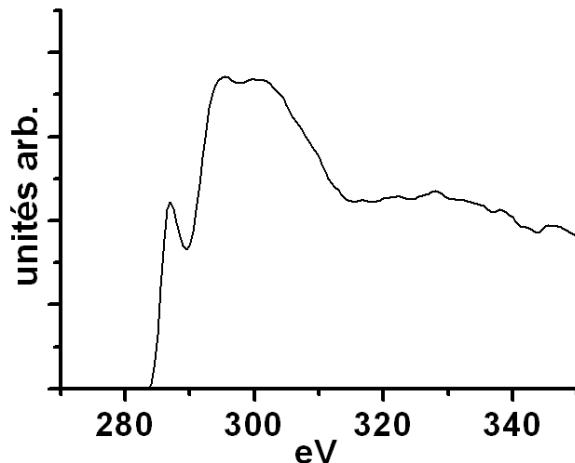


Figure 4-5 : distribution caractéristique du seuil K du carbone de type carbone amorphe.

Dans la seconde expérience menée sur le SACTEM avec une source d'électrons beaucoup plus brillante, la transformation est observée directement sous l'action du faisceau d'électrons avec le temps. A titre d'illustration, voici l'évolution des diagrammes de diffraction électroniques (Figure 4-6).

Au départ, le film est éclairé de façon classique et la phase $\text{La}(\text{OH})_3$ est identifiée. Puis, si l'on focalise davantage le faisceau d'électrons, une lente transformation du diagramme de diffraction électronique est observée. Au bout de quelques secondes, une modification de la position et de l'intensité des anneaux apparaît. Les anneaux émergents appartiennent à c- La_2O_3 . Leurs intensités augmentent avec le temps d'exposition, tandis que celles des anneaux de $\text{La}(\text{OH})_3$ diminuent.

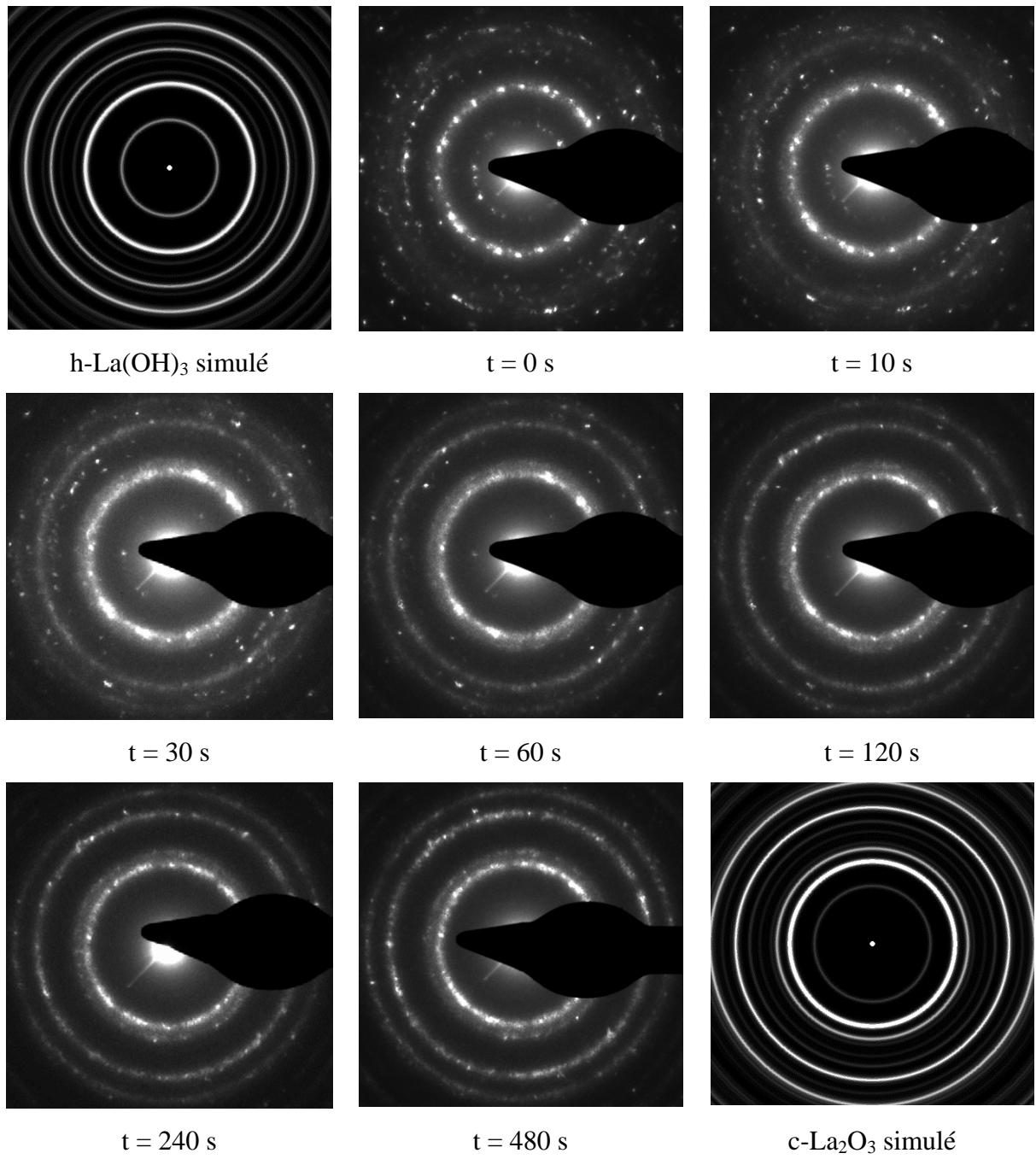


Figure 4-6 : cinétique de la réaction h-La(OH)₃ → c-La₂O₃ sous l'action du faisceau électronique (courant ~100 nA, sonde de 10 nm de diamètre).

L'évolution en fonction du temps peut être observée plus quantitativement si l'on répartit l'intensité de chaque anneau fait de taches discrètes sur un anneau continu. Il est alors possible de tracer l'histogramme d'une coupe des anneaux passant par le spot central (Figure 4-7) comme cela a été fait à la Figure 4-8 pour chaque diagramme de diffraction électronique enregistré en fonction du temps. Avec nos conditions d'illumination, la transformation semble totale au bout de 4 minutes.

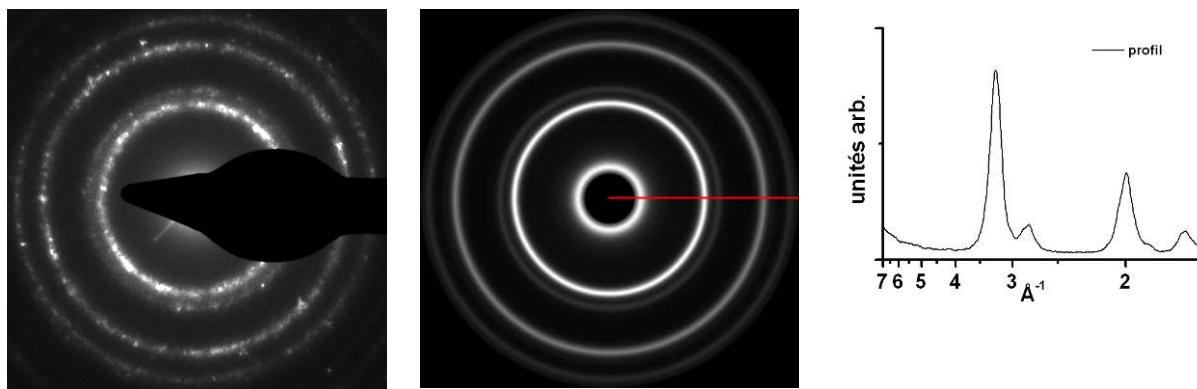


Figure 4-7 : répartition des tâches discrètes de la diffraction électronique expérimentale en anneaux continus et profil correspondant mettant en évidence les paramètres cristallins.

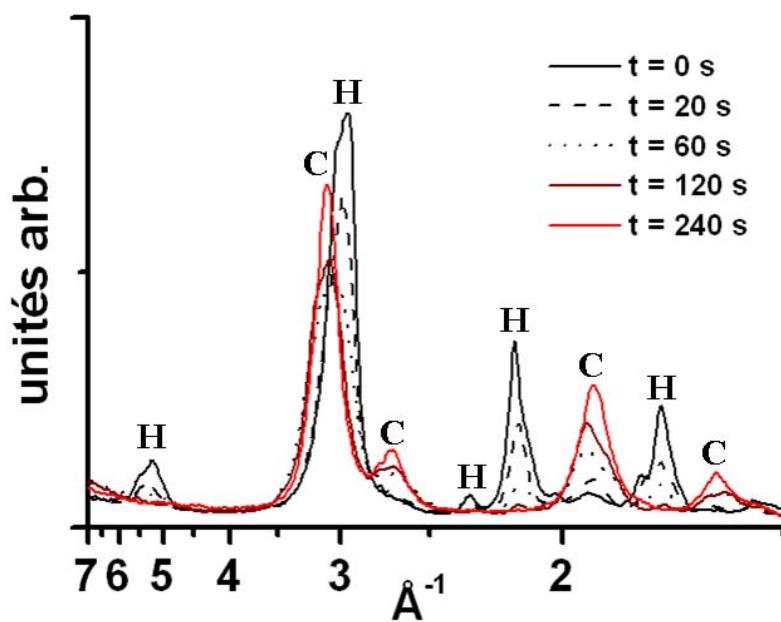


Figure 4-8 : évolution de l'intensité des anneaux en fonction du temps d'exposition sous le faisceau d'électrons. H et C représentent respectivement $h\text{-La(OH)}_3$ et $c\text{-La}_2\text{O}_3$.

La distribution caractéristique du seuil K de l'oxygène associée au diagramme de diffraction électronique de la phase $c\text{-La}_2\text{O}_3$ est représentée sur la Figure 4-9. Elle comprend un doublet principal séparé en énergie de 4,2 eV environ, le maximum principal du doublet se situant à 536,7 eV (par calibration vis-à-vis du maximum O-K dans SiO_2 situé à 538,5 eV). L'ELNES calculé reproduit bien le doublet expérimental mais représente moins bien les structures fines aux énergies plus lointaines du seuil. Il est probable qu'une transformation de phase incomplète et/ou un calcul insuffisamment précis aux plus hautes énergies soient la cause de cette différence.

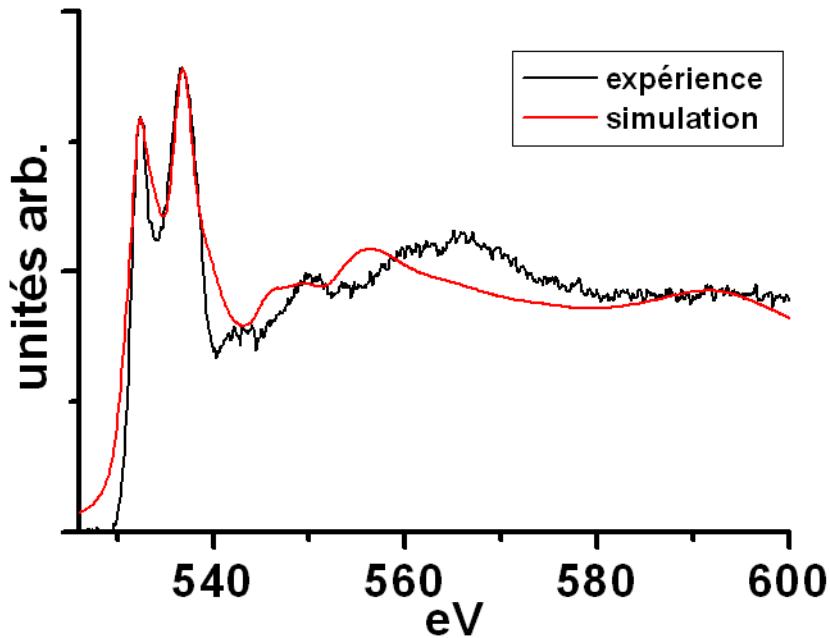


Figure 4-9 : seuil K de l'oxygène de $c\text{-La}_2\text{O}_3$ expérimental et simulé.

La transformation de phase est certainement le résultat de l'action du faisceau d'électrons qui induit l'élimination des éléments légers comme le carbone et l'hydrogène en provoquant des déplacements atomiques et des pulvérisations (chapitre 3, III-B-4). Il est possible qu'une élévation locale de température ait provoqué cette transformation. Nous avons tenté d'évaluer cette élévation locale de température provoquée par la focalisation du faisceau d'électrons dans le cas de notre expérience à l'aide de la relation suivante proposée par Egerton [Egerton2004] :

$$I\langle E(eV) \rangle(t/\lambda) \approx 4\pi\kappa t(T - T_0)/[0.58 + 2\ln(2R_0/d)] \quad (4.01)$$

qui évalue en première approximation la chaleur déposée dans l'échantillon par seconde en fonction de la chaleur perdue due à la conduction radiale, avec I le courant des électrons incidents (~ 100 nA), $\langle E(eV) \rangle$ la perte d'énergie moyenne par collision inélastique exprimée en eV (~ 25 eV), t l'épaisseur de l'échantillon (~ 50 nm), λ le libre parcours moyen des électrons dans le matériau (~ 90 nm pour La(OH)_3), κ la conductivité thermique, T_0 la température initiale de l'échantillon (~ 300 K), R_0 la longueur de conduction et d le diamètre du faisceau sur l'échantillon (~ 10 nm). Une longueur de conduction de quelques dizaines de microns (valeur proposée par défaut par Egerton) et une conductivité de quelques centièmes de $\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ permettraient d'obtenir un échauffement sous le faisceau focalisé d'environ 300°C , comme nous l'avons mis en évidence au cours de l'expérience thermique *in situ* ($\text{La(OH)}_3 \rightarrow c\text{-La}_2\text{O}_3$). Cependant, en l'absence de données concernant ces paramètres,

notamment la conductivité thermique de La(OH)_3 , nous ne pouvons calculer l'échauffement réel.

*La réversibilité de l'hygroscopité et de l'incorporation du carbone a été démontrée à travers deux expériences de MET. Sous l'action d'un traitement thermique *in situ* ou sous l'action d'un faisceau électronique intense, la phase cristalline La_2O_3 cubique est obtenue à partir de la phase La(OH)_3 à partir de 300°C, tandis que la phase amorphe carbonée commence à être éliminée pour des températures supérieures à 700°C.*

I-C Discussions et réactivité avec le fluor

- Le mécanisme de la réversibilité mis en évidence par l'étude thermique en MET-EELS (diffraction électronique, structures fines ELNES) reproduit assez fidèlement le schéma réactionnel proposé par Bernal décrit au chapitre 2, figure 12 [Bernal2006]. Cependant, nous n'avons pas observé la phase cristalline intermédiaire LaO(OH) et nous avons rapidement perdu la signature de type carbonate au seuil C-K. Une raison possible est que la cinétique de la transformation expérimentale que nous avons pratiquée était trop rapide pour percevoir l'étape intermédiaire de formation de LaO(OH) et celle de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.
- Gasgnier a montré qu'il était possible de provoquer les transformations $\text{h-La(OH)}_3 \rightarrow \text{c-La}_2\text{O}_3$ en chauffant un film d'hydroxyde avec un faisceau d'électrons intense [Gasgnier1980] mais aussi la transformation $\text{c-La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{h-La}_2\text{O}_3$ [Gasgnier1980]. Nous n'avons jamais pu observer la phase hexagonale dans les films ALD par MET même en utilisant les conditions d'illumination les plus sévères. Nous avons seulement observé soit l'hydroxyde, soit la phase cubique, soit une phase à base de fluor que nous allons commenter maintenant.
- Nous avons souvent enregistré un signal de fluor parfois non négligeable, toujours en phase avec celui du lanthane. Nous avons donc suspecté la présence d'une phase cristalline LaOF en plus de celle de $\text{c-La}_2\text{O}_3$. Le diagramme de diffraction électronique de cette phase étant similaire à celui de $\text{c-La}_2\text{O}_3$ pour les anneaux visibles les plus intenses, nous ne pouvons pas différencier ces phases par diffraction électronique. Quand à la structure

ELNES au seuil O-K de LaOF, elle présente un doublet dissymétrique pour les structures cubique, tétragonale et trigonale. La seule indication qui supporte l'hypothèse de la présence du fluor sous forme LaOF dans les films minces de microscopie résulte de la modification du profil ELNES expérimental que nous avons observé, en fonction de la quantité de fluor dans la zone analysée, évaluée par son rapport à l'oxygène. Plus la quantité de fluor est importante dans la zone analysée et plus l'intensité du premier pic du doublet de la structure ELNES est faible (Figure 4-10).

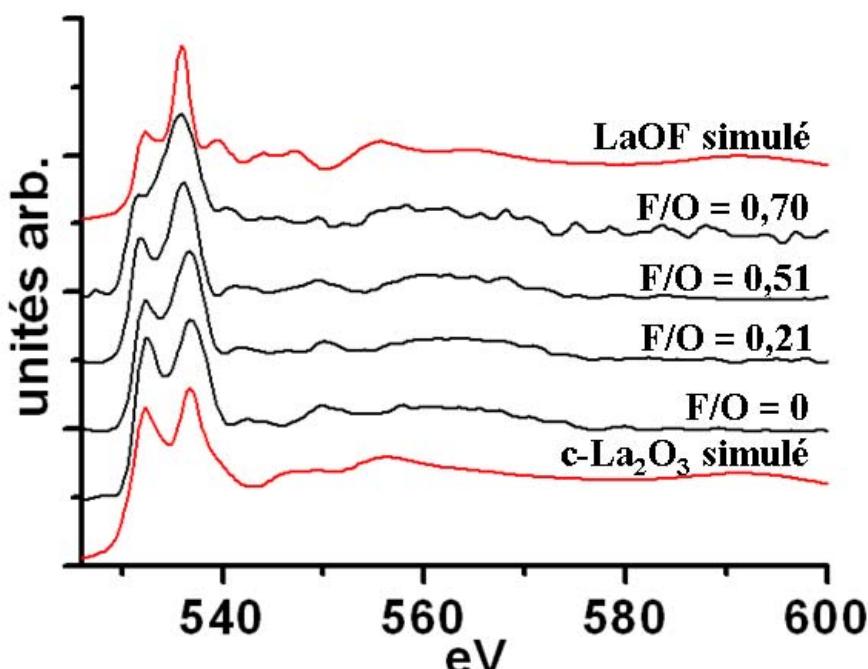


Figure 4-10 : ELNES au seuil O-K mettant en évidence l'effet de l'incorporation de fluor sur les structures fines. Les spectres expérimentaux en noir sont comparés aux spectres calculés de $c\text{-La}_2\text{O}_3$ et LaOF. Dans ce dernier cas, les structures fines des trois variétés cristallographiques étant très similaires, nous avons seulement reporté celle de la phase $c\text{-LaOF}$.

Nous avons recherché avec MDM la cause de la présence de fluor dans les films. D'après des expériences de spectroscopie de masse d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS) effectuée à MDM sur une série de films d'épaisseur entre 10 et 35 nm, la quantité maximale de fluor estimée reste inférieure à 1%. Nous pensons que cette valeur est probablement sous-estimée. Par ailleurs, pour justifier de la concentration parfois non négligeable de fluor dans les spectres EELS avec un profil élémentaire en phase avec celui du lanthane, nous pensons que, probablement sous l'action du faisceau d'électrons intense, les atomes de fluor sont déplacés et peut-être incorporés dans la structure pour former LaOF. Nous avons d'ailleurs constaté que la quantité de fluor mesurée avec la source brillante du

SACTEM et une sonde nanométrique était supérieure à celle mesurée au CM20 avec une source 10 à 100 fois moins brillante et une sonde plus large. Rappelons que le fluor présente une très forte électronégativité (3,98 sur l'échelle d'électronégativité de Pauling), ce qui le rend très sensible au faisceau électronique. En dehors d'une possible contamination par les boites de stockage des films, aucune autre indication de la provenance du fluor n'a pu être définie.

- Enfin, nous n'avons jamais observé, lors de notre étude systématique de la transformation de La(OH)_3 en c- La_2O_3 , de modification associée de la taille des nanocristaux.

Nous avons mis en évidence une réactivité supplémentaire, non signalée dans la littérature, des films ALD à base de lanthane vis-à-vis du fluor. Le produit de la réaction est probablement la phase LaOF.

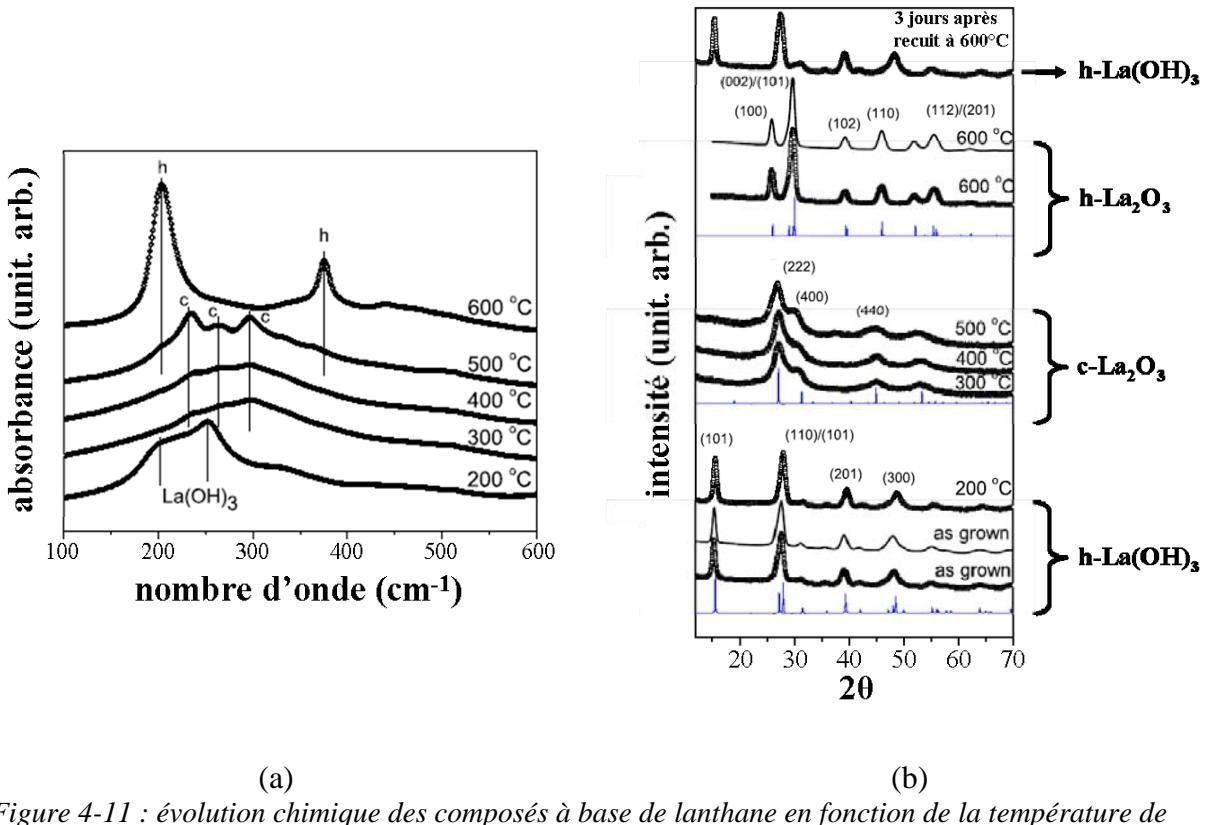
II Stabilisation de la phase hexagonale h- La_2O_3

Rappelons que notre objectif pour l'application MOS est de stabiliser la phase hexagonale de La_2O_3 dans des films très minces, car c'est la phase de La_2O_3 qui présente la plus grande constante diélectrique ($\kappa \sim 27$), plus importante que celle de la phase cubique ($\kappa \sim 17$). Dans ce but, plusieurs expériences ont été réalisées à MDM et au CEMES en collaboration avec le Tyndall National Institute, partenaire du programme REALISE.

II-A Stabilisation de la phase hexagonale de La_2O_3 dans les films minces

La démarche du test de la réversibilité de l'hydrolyse de La_2O_3 a aussi été mise en œuvre à MDM sur les films minces massifs à notre demande. Le résultat de ce travail est résumé dans les travaux de Scarel et Tsoutsou [Scarel2007] [Tsoutsou2008]. Le processus final retenu consiste à traiter thermiquement à 600°C sous vide (~ 1 mbar) et pendant 60s un

film après l'avoir longuement exposé à l'air (24 heures) pour le transformer complètement en hydroxyde La(OH)_3 . Nous résumons l'étude détaillée en température de la transformation sur la base d'expériences FTIR et GIXRD. Le film étudié a 200 nm d'épaisseur et est préparé à partir des précurseurs $\text{La(Cp)}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Il a été recuit sous vide (~ 1 mbar) pendant 60s à différentes températures allant de 200 à 600°C. L'effet de la température de recuit sur le spectre FTIR du film (Figure 4-11 (a)) montre qu'après la signature de la phase La(OH)_3 présente encore à 200°C, la signature des modes phonons transverses de la phase cubique de La_2O_3 autour de 230 à 300 cm⁻¹ apparaît et devient nette à 500°C ; puis à partir de 600°C, les modes phonons de fréquence 198 et 374 cm⁻¹ de la phase hexagonale de La_2O_3 deviennent prédominants. Parallèlement, il a été contrôlé que la signature de la liaison C=O vers 1500 cm⁻¹ disparaît des spectres de tous les films recuits. Nous avons aussi noté l'absence de carbone dans les films recuits à 600°C que nous avons analysés en STEM-EELS. Les diagrammes GIXRD (Figure 4-11 (b)) rendent compte de la même évolution. Ils mettent aussi en évidence qu'après exposition du film de structure h- La_2O_3 à l'air, celui-ci reprend la structure h- La(OH)_3 . Le film n'est pas stable chimiquement.



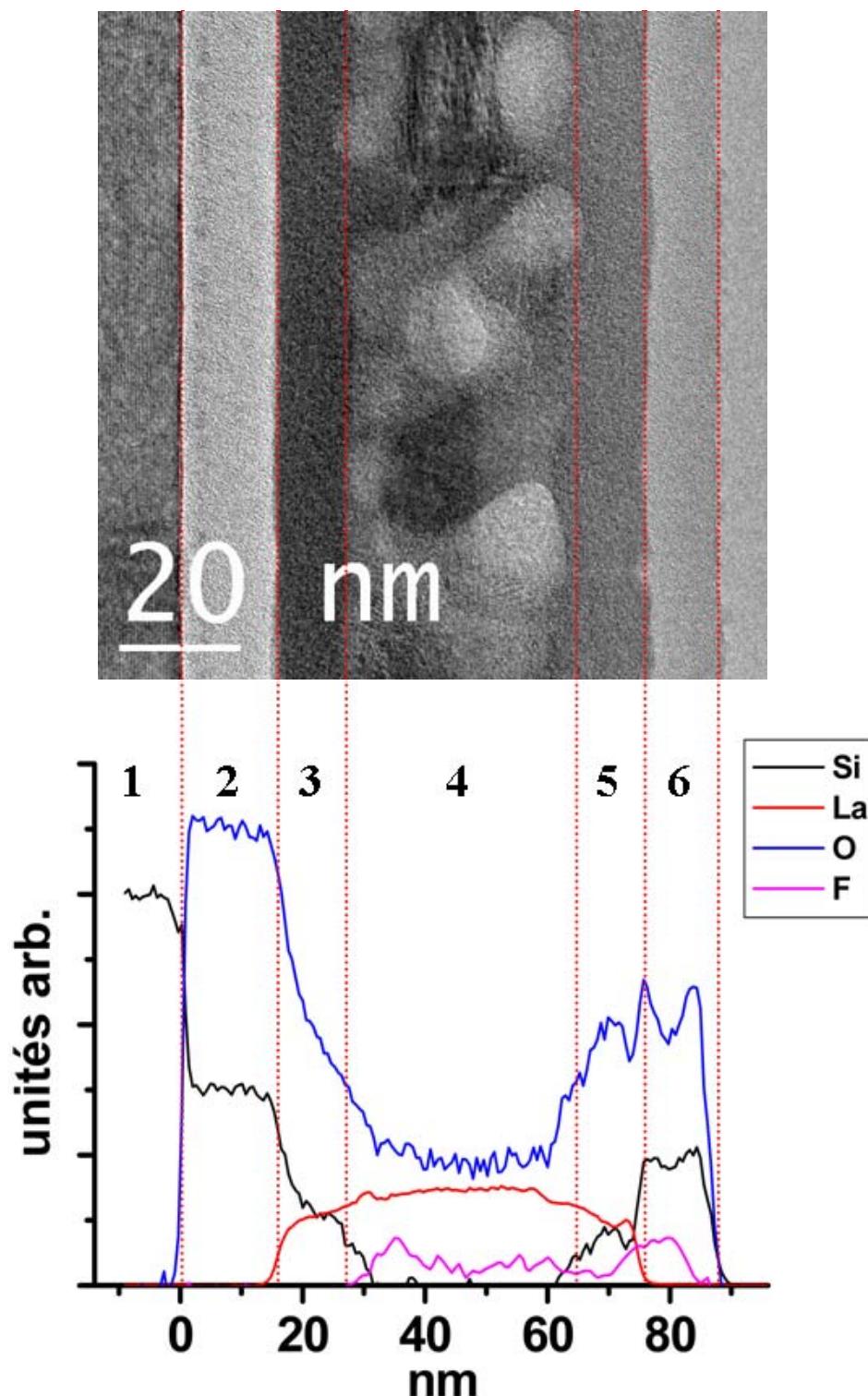
Rappelons que, comme l'a annoncé Bonera [Bonera2005], plus la fréquence de vibration du mode phonon actif mesurée en FTIR est basse, plus la constante diélectrique correspondante est élevée. Les fréquences mesurées pour h-La₂O₃ et c-La₂O₃, respectivement de 198 cm⁻¹ et 235 cm⁻¹, reflètent bien les valeurs de permittivités correspondantes, respectivement 27 et 17 [Scarel2007].

Un recuit à 600°C pendant 60s sous vide de 1 mbar permet de recouvrir la phase h-La₂O₃ à partir de la phase h-La(OH)₃. La phase obtenue reste cependant réactive à l'air et redevient en quelques heures h-La(OH)₃.

II-B Phase hexagonale de La₂O₃ observée en MET-EELS

Comme nous l'avons déjà commenté, nous n'avons pas pu mettre en évidence la phase hexagonale de La₂O₃ dans les films minces ALD formés de la phase hydrolysée La(OH)₃. En revanche, nous avons observé cette phase à l'état majoritaire dans des films préparés par dépôt physique en phase vapeur par pulvérisation sous faisceau d'électrons (e-beam). Ces films ont été préparés au Tyndall National Institute dans l'intention de clarifier le rôle des paramètres intrinsèques à l'expérience dans le processus d'hydrolyse et de réactivité au carbone de La₂O₃ en éliminant la possibilité d'une réaction par une exposition à l'air ambiant. Les films ont donc été déposés sur substrat de Si(100) traité HF selon la séquence SiO₂/La₂O₃/SiO₂ de façon à enrober *in situ*, sans casser le vide expérimental, l'oxyde de lanthane entre deux couches protectrices de silice. Après dépôt, les films ont été recuits 1 heure sous N₂. Il a été démontré par FTIR à Tyndall que ces films restent stables même après 2 mois d'exposition à l'air. Nous montrons sur la Figure 4-12 une image en haute résolution du film recuit à 800°C accompagnée des profils élémentaires obtenus en EELS à partir des spectres-lignes enregistrés à la traversée de l'empilement. Les profils élémentaires sont très bien corrélés aux différents contrastes de l'image MEHR. De gauche à droite, on retrouve le substrat de silicium puis la première couche de silice amorphe de contraste clair et de composition constante. Une seconde couche amorphe de contraste plus sombre apparaît du fait de la réaction très probable de La₂O₃ avec la couche de silice pendant le recuit thermique à 800°C pour former une couche de composition graduelle de type silicate de lanthane. Le profil des éléments devient constant dans la partie centrale cristalline puis varie à nouveau dans la seconde couche

amorphe de contraste sombre issue de réaction interfaciale entre La_2O_3 et la silice de la couche finale de protection pendant le recuit à 800°C.



*Figure 4-12 : système permettant de conserver la phase hexagonale de La_2O_3 à l'abri de l'humidité de l'air et du carbone et profils chimiques correspondants.
1 = Si, 2,6 = SiO_2 , 3,5 = silicates, 4 = h- La_2O_3 .*

Aucun signal de carbone n'a été trouvé dans cette couche protégée. En revanche, comme pour les films ALD, le fluor est présent dans ce film mais en faible quantité. La phase hexagonale de La_2O_3 a été déterminée par FFT sur les projections observées en haute résolution et par diffraction électronique sur vue plane (Figure 4-13). L'ELNES du seuil K de l'oxygène a été collecté en section transverse et comparé à la simulation FEFF8 (Figure 4-14).

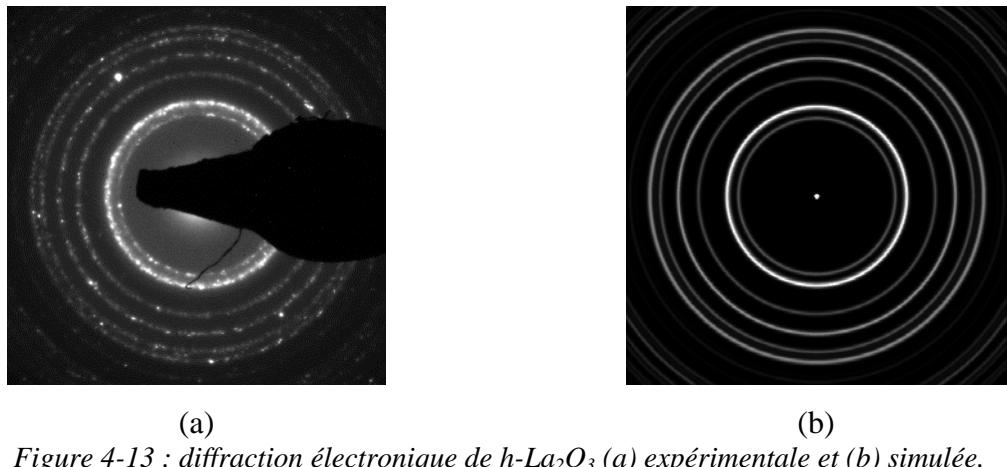


Figure 4-13 : diffraction électronique de $h\text{-}\text{La}_2\text{O}_3$ (a) expérimentale et (b) simulée.

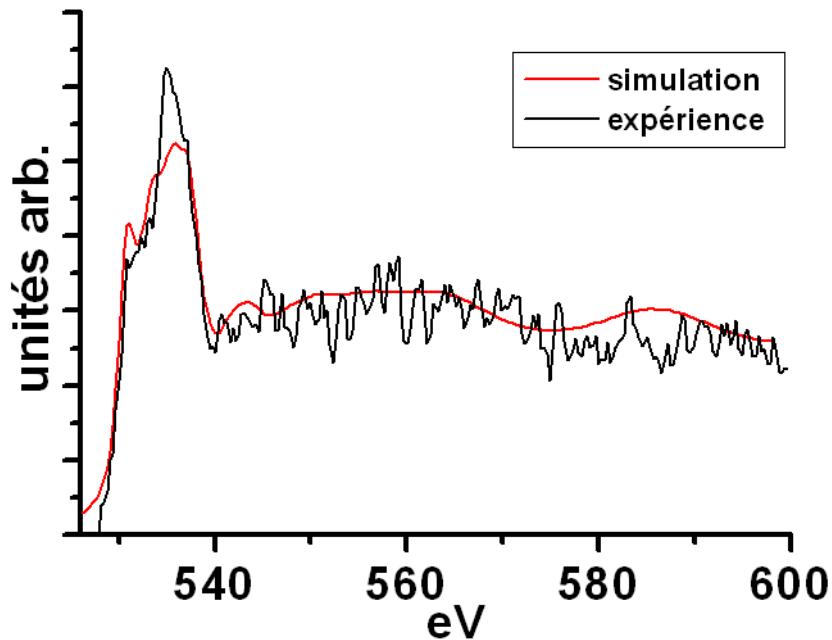


Figure 4-14 : ELNES du seuil K de l'oxygène de $h\text{-}\text{La}_2\text{O}_3$ expérimental et simulé.

L'allure générale du seuil expérimental est proche de celle du spectre simulé. La structure fine reste cependant légèrement différente, notamment au voisinage proche du pic principal. Ceci pourrait être dû à une contribution au signal de la phase LaOF dont le maximum principal a été calibré à 535,8 eV, très proche du maximum du spectre

expérimental de h-La₂O₃ estimé à 536,1 eV. Les calibrations ont été réalisées sur des spectres-lignes contenant à la fois la signature O-K de la silice (538,5 eV) et celle de LaOF ou de h-La₂O₃.

*Il est possible de stabiliser de façon durable la phase hexagonale de La₂O₃ par un encapsulement *in situ* entre deux couches de silice et un recuit thermique sous N₂ de longue durée (1h) à 800°C.*

Ce type de film, préparé à titre académique, n'est bien sûr pas optimisé du point de vue de l'application en microélectronique car la réactivité interfaciale qui conduit à une couche étendue de plusieurs nanomètres de composition type silicate a une constante diélectrique bien inférieure à celle de h-La₂O₃.

En plus de l'étude de la réactivité des films La₂O₃ vis-à-vis de l'air ambiant, ce premier travail a permis d'identifier les signatures en diffraction électronique et les signatures chimiques des phases La(OH)₃, c-La₂O₃, h-La₂O₃ et LaOF obtenues expérimentalement et théoriquement.

III Ingénierie des films ALD à base de La₂O₃ hexagonal

Dans le cadre du programme européen REALISE, il est important que les films déposés par ALD soient optimisés du point de vue de leurs propriétés diélectriques (constante diélectrique κ , épaisseur équivalente de capacité CET) ainsi que du point de vue de leur qualité structurale et chimique aux interfaces et au sein du film. Dans cette troisième partie, nous allons considérer l'optimisation des films ALD à base de La₂O₃ par rapport au choix des précurseurs utilisés pour les déposer. Seuls les films obtenus après recuits à 600°C sous vide pendant 60s seront considérés ici car ils sont susceptibles de contenir la phase hexagonale de La₂O₃, comme nous allons l'illustrer.

III-A Stabilisation de la phase hexagonale de La_2O_3 en fonction du choix des précurseurs ALD

Au fil du temps, différentes combinaisons de précurseurs de lanthane et d'oxygène ont été considérées au sein du programme REALISE. Elles sont indiquées dans le Tableau 4-1.

Source La (T°)	La(Cp) ₃ (185°C)	La(Cp) ₃ (185°C)	La(ⁱ PrCp) ₃ (150°C)
Source O (T°)	H ₂ O (20°C)	O ₃ (20°C)	O ₃ (20°C)
T° de croissance	260°C	260°C	200°C
Réacteur ALD	ALD F-120 <i>ASM-Microchemistry Ltd.</i>	ALD F-120 <i>ASM-Microchemistry Ltd.</i>	Savannah 200 <i>Cambridge Nanotech Inc.</i>
Substrat	nSi(100) HF	pSi(100) HF	nSi(100) HF

Tableau 4-1 : principaux paramètres d'élaboration ALD
(Cp = cyclopentadiényle, ⁱPrCp = isopropylcyclopentadiényle).

La progression dans le choix des précurseurs de lanthane provient du souci d'obtenir un précurseur plus volatil adapté au nouveau réacteur ALD utilisé pour le mettre en œuvre (Savannah 200). Le choix du précurseur O₃ à la place du précurseur moins oxydant H₂O sera discuté en même temps que les résultats expérimentaux.

Sur la base d'expériences de GIXRD, la nature cristalline des films recuits a été contrôlée en fonction de leur épaisseur. Pour chaque couple de précurseurs, il existe une épaisseur critique au-delà de laquelle la phase hexagonale de La_2O_3 est stabilisée. Cette épaisseur critique reportée dans le Tableau 4-2 diminue de façon importante, de 100 à 30 nm, lorsque la source d'oxygène est O₃ plutôt que H₂O. Elle est encore améliorée par le remplacement du précurseur La(Cp)₃ par le précurseur La(ⁱPrCp)₃. En dessous de l'épaisseur critique, la structure de la phase La_2O_3 est la structure cubique.

Combinaison de précurseurs	épaisseur critique h-La_2O_3
La(Cp) ₃ + H ₂ O	environ 100 nm
La(Cp) ₃ + O ₃	environ 30 nm
La(ⁱ PrCp) ₃ + O ₃	environ 20 nm

Tableau 4-2 : épaisseur critique de stabilisation de h- La_2O_3 en fonction des précurseurs utilisés.

Nous avons pu mesurer la taille moyenne des cristallites dans des films élaborés à partir de ces précurseurs pour des épaisseurs de film soit inférieures, soit supérieures à la taille critique. Les images en champ sombre typiques à partir desquelles ont été mesurées ces tailles sont représentées sur la Figure 4-15. Nous pouvons remarquer que la taille moyenne des

cristallites dans les films d'épaisseur inférieure à l'épaisseur critique est de l'ordre de 8-9 nm tandis que celle mesurée dans le film d'épaisseur supérieure à l'épaisseur critique est environ deux fois supérieure, 20 nm. Notons que la taille moyenne des cristaux de phase hexagonale dans le film préparé par pulvérisation sous faisceau d'électrons est de 14 nm.

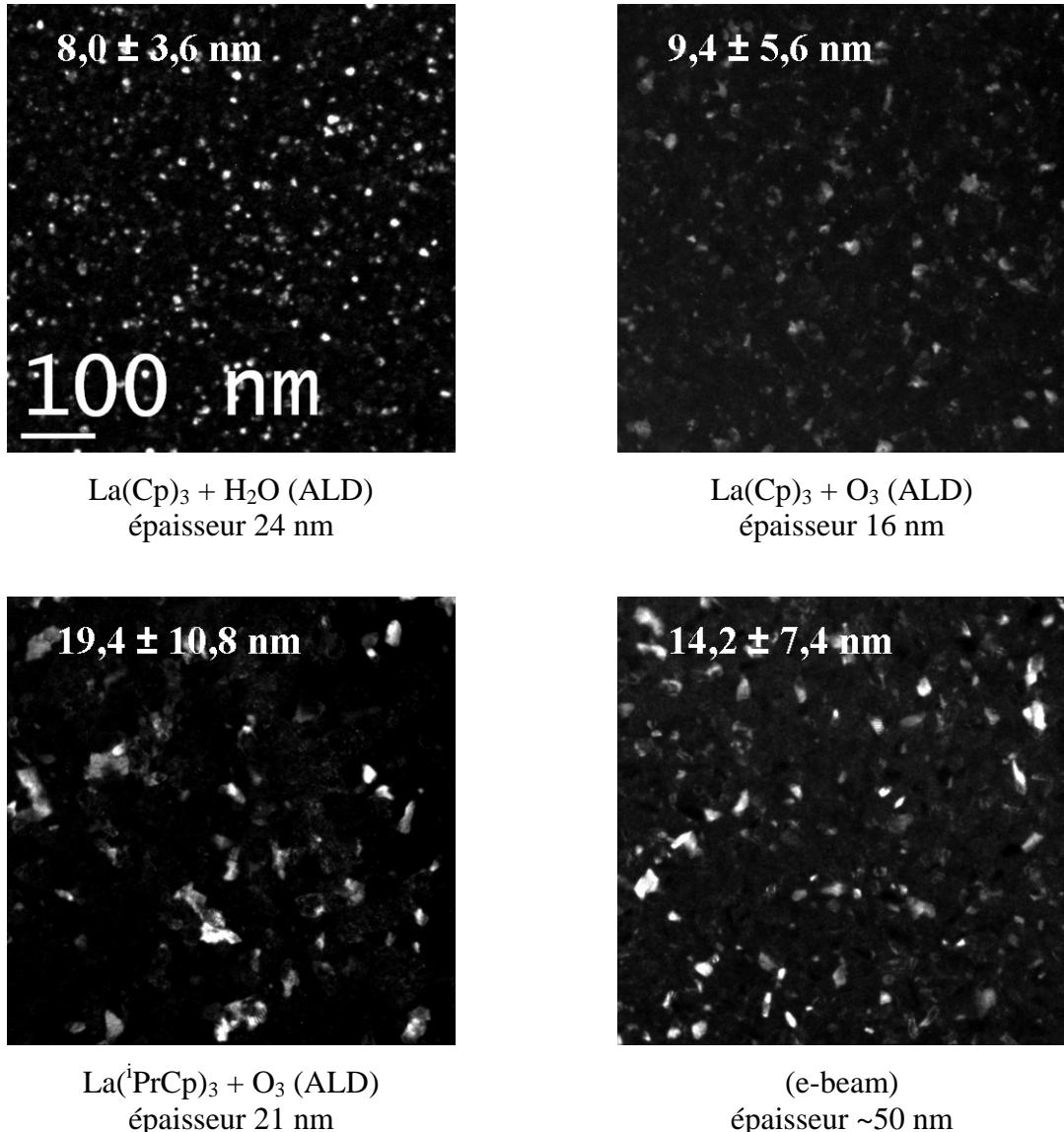


Figure 4-15 : champs sombres obtenus pour différentes combinaisons de précurseurs (ALD) et pour *h*-La₂O₃ (e-beam).

Par rapport au procédé qui utilise la source H₂O, les procédés à base de la source oxydante O₃ permettent d'optimiser davantage l'épaisseur minimale du film qui conduit à la stabilisation de la phase hexagonale de La₂O₃ après recuit à 600°C sous vide pendant 60s. Cette épaisseur minimale est de 20 nm. La taille correspondante des cristallites est d'environ 15 nm.

III-B Optimisation de la couche interfaciale en fonction du choix des précurseurs

Comme nous l'avons souligné lors de l'étude bibliographique au chapitre 2 (I-E-1), le dépôt d'un oxyde de métal de terre rare sur substrat de silicium conduit inévitablement et quelle que soit la méthode d'élaboration à la formation d'une couche interfaciale amorphe de composition M-Si-O. Ceci est particulièrement vrai pour les terres rares de plus faible numéro atomique (donc de plus grand rayon ionique) comme le lanthane. De la même façon que le choix des précurseurs a une influence sur l'état de cristallisation des films, observons s'il a une influence sur l'étendue de la réactivité interfaciale.

Pour cela, nous avons mesuré les épaisseurs chimique et structurale à partir des images hautes résolutions et des profils élémentaires déduits de l'acquisition de spectres-lignes à la traversée de l'interface substrat/film. Rappelons que l'épaisseur structurale T_S marque la transition visible en MEHR entre les phases amorphe et cristalline du film tandis que l'épaisseur chimique T_C rend compte de l'étendue du silicium dans la couche et de l'épaisseur au-delà de laquelle la stœchiométrie du film devient stable. L'épaisseur chimique est toujours supérieure de quelques nanomètres à cause de la rugosité induite par la taille nanométrique des cristaux dans les films.

Trois films d'épaisseur voisine de 20 nm (respectivement 24, 16 et 21 nm) ont été préparés à partir des combinaisons de précurseurs $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{O}_3$ et $\text{La}(\text{PrCp})_3 + \text{O}_3$ sur substrat de silicium hydruré puis recuits à 600°C sous vide pendant 60s. A l'échelle de quelques centaines de nanomètres, ces films sont homogènes dans la direction parallèle à l'interface avec le silicium (Figure 4-16). Le film préparé à partir des sources $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{O}_3$ est beaucoup plus rugueux que les deux autres films. Le contraste plus clair observé près des interfaces témoigne de la présence d'une couche interfaciale très riche en SiO_2 .

La structure plus détaillée près de l'interface est illustrée pour chaque film à la Figure 4-17. L'interface est abrupte avec une transition depuis la structure projetée $\text{Si}[110]$ vers une couche interfaciale amorphe de contraste sombre dont l'étendue spatiale est repérée par l'épaisseur structurale T_S reportée dans le Tableau 4-3. Passée la couche interfaciale, le film devient polycristallin avec des cristaux de taille nanométrique comme nous l'avons vu sur les champs sombres de la Figure 4-15.

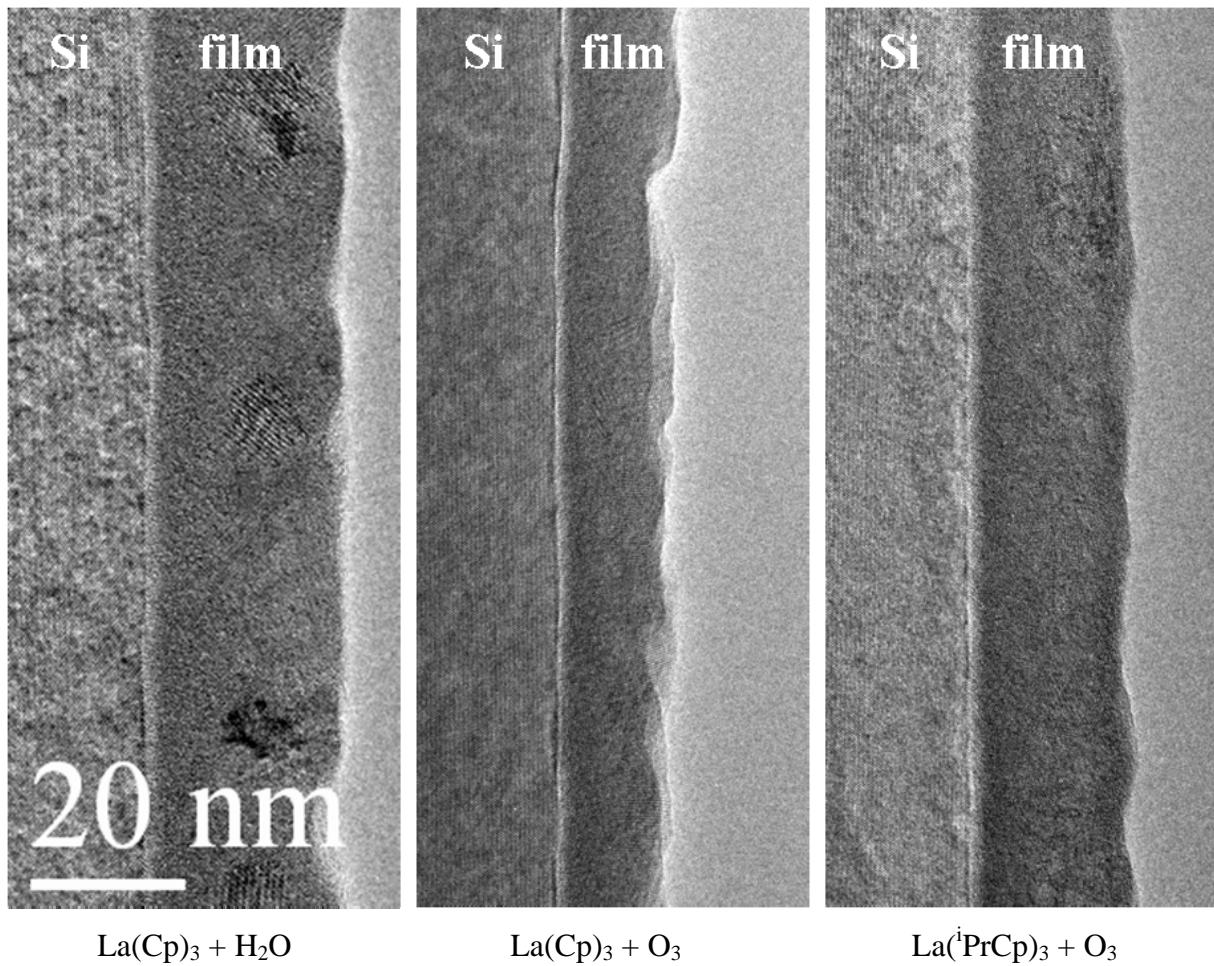


Figure 4-16 : Image MEHR rendant compte de l'homogénéité en épaisseur des films $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Si}$.

Les profils élémentaires révèlent un comportement similaire pour les trois films. Typiquement, sur une distance après le substrat égale à l'épaisseur chimique T_C reportée dans le Tableau 4-3 pour chaque film, le lanthane est présent en même temps que le silicium et l'oxygène. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du substrat, la concentration en lanthane croît tandis que celles du silicium et de l'oxygène décroissent jusqu'à des valeurs quasi constantes au-delà de T_C . A partir de la comparaison des épaisseurs structurale et chimique obtenues pour les trois films, il apparaît clairement que l'emploi de l'ozone comme source oxydante conduit à des couches interfaciales moins étendues de quelques nanomètres que pour la source H_2O . Par ailleurs, l'observation détaillée du signal du lanthane montre que la pente du profil est plus abrupte dans les couches interfaciales des échantillons préparés à partir d'ozone. Ces couches interfaciales sont donc plus riches en lanthane que celles obtenues avec H_2O comme source oxydante.

Combinaison de précurseurs	T_S(nm)	T_C(nm)	Epaisseur du film (nm)
La(Cp) ₃ + H ₂ O	8 ± 0,5	11 ± 1	24 ± 1
La(Cp) ₃ + O ₃	5 ± 0,5	7 ± 1	16 ± 1
La(ⁱ PrCp) ₃ + O ₃	5 ± 0,5	9 ± 1	21 ± 1

Tableau 4-3 : T_S, T_C et épaisseur du film pour les trois combinaisons de précurseurs.

Parmi les deux films préparés à partir d'ozone, le film issu du précurseur La(Cp)₃ semble plus prometteur. Cependant, du point de vue de la qualité globale du film, notamment de l'uniformité du dépôt, ce film n'est pas intéressant : des variations d'épaisseur de 40% ont été mesurées. Notre analyse STEM-EELS qui reste très locale ne peut pas rendre compte de cette hétérogénéité. En revanche, le film préparé à partir de La(ⁱPrCp)₃ est très uniforme et reste donc le film le plus optimisé par rapport au nouveau réacteur Savannah 200 dédié à terme pour des dépôts sur substrat 8 pouces.

Les films bruts d'élaboration correspondants aux précédents, d'épaisseurs environ 30 nm, ont aussi été étudiés. Les résultats de l'ensemble des mesures de l'épaisseur des films, de l'épaisseur des couches interfaciales et de la taille de nanocristaux dans les films sont résumés dans la Figure 4-18. Il apparaît clairement que le recuit à 600°C a induit une augmentation des épaisseurs structurale et chimique de quelques nanomètres. Si nous faisons abstraction du procédé La(Cp)₃ + O₃ qui donne des dépôts hétérogènes, l'épaisseur de la couche interfaciale amorphe augmente de façon plus importante que l'épaisseur chimique, respectivement environ 4 nm et 2 nm quel que soit le procédé. La différence des propriétés des couches interfaciales des films recuits semble donc dépendre en fait de la différence des propriétés déjà obtenues dans les films bruts d'élaboration. En revanche, la taille des nanocristaux dans les films a davantage crû après recuit dans le cas des films préparés avec le procédé à base d'ozone que dans le cas du procédé à base d'eau. C'est l'effet du recuit qui là est prépondérant.

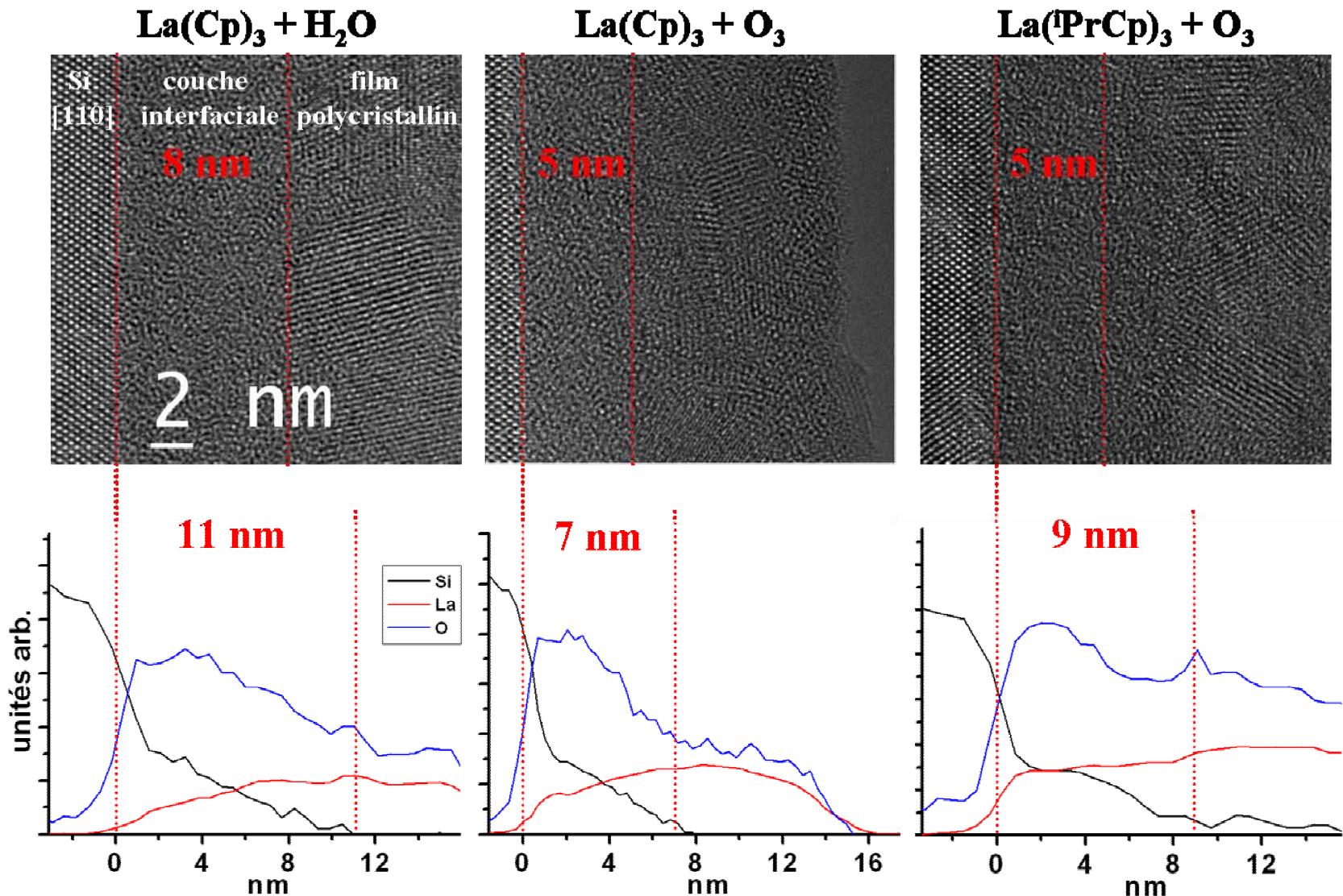


Figure 4-17 : épaisseurs structurales T_s et chimiques T_C de la couche interfaciale pour les trois combinaisons d'intérêt.

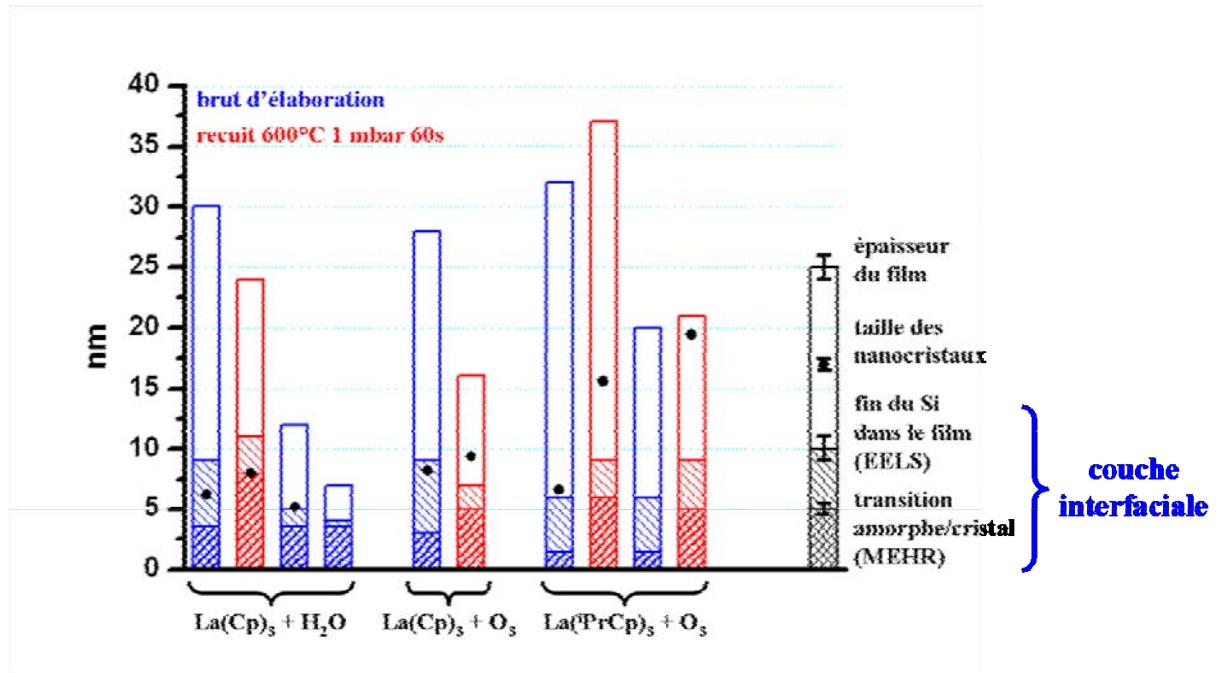


Figure 4-18 : résumé des épaisseurs totales, chimiques et structurales des films élaborés à partir des précurseurs $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{O}_3$ et $\text{La}(\text{PrCp})_3 + \text{O}_3$. Les tailles de nanocristaux correspondantes sont également indiquées.

Nous avons essayé de comprendre ces résultats. Tout d'abord, il est important de préciser que le dépôt à base de H_2O conduit à un film qui est pauvre en La_2O_3 en ce sens qu'il est associé à la présence de $\text{La}(\text{OH})_3$ à cause de l'absorption continue de H_2O en cours de dépôt. Nous avons d'ailleurs constaté que ces dépôts à base de H_2O retournent plus facilement à l'état d'hydroxyde que les dépôts à base d'ozone. Il semblerait que $\text{La}(\text{OH})_3$ soit très favorable à la formation de silicate et/ou que la diffusion du silicium dans ces films riches en hydroxyde soit plus aisée que dans des films faits essentiellement d'oxyde La_2O_3 . Dans une moindre mesure, la température de croissance plus faible de 60°C (200°C au lieu de 260°C) dans le cas du procédé avec $\text{La}(\text{PrCp})_3 + \text{O}_3$ est probablement favorable à la limitation de la réactivité à l'interface en fournissant une quantité d'énergie thermique plus faible.

De la même façon que pour la stabilisation de la phase hexagonale La_2O_3 , le procédé à base d'ozone est aussi plus prometteur pour la minimisation de l'étendue de la couche d'interface de faible constante diélectrique.

III-C Propriétés électriques

Les caractéristiques C-V et Gp-V réalisées au sein du laboratoire MDM sur des capacités préparées à partir des films minces que nous avons étudiés sont essentielles pour valider la qualité électrique d'un film. La première permet de déterminer l'épaisseur équivalente de la capacité réalisée avec le film high- κ , CET. A partir de la valeur de CET et des épaisseurs mesurées en MET-EELS des différentes couches qui constituent le film, la constante diélectrique de l'empilement et notamment celle de la partie du film diélectrique nanocristallin peut être déduite (cf chapitre 3, II-C-1). La caractéristique Gp-V donne accès à la densité d'états d'interface (cf chapitre 3, II-C-2).

L'ensemble de ces propriétés électriques a été étudié pour les trois combinaisons de précurseurs de lanthane et d'oxygène, $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{O}_3$, $\text{La}(\text{iPrCp})_3 + \text{O}_3$. Les courbes C-V (en pointillés) et Gp-V (en traits plein) correspondantes sont représentées sur la Figure 4-19.

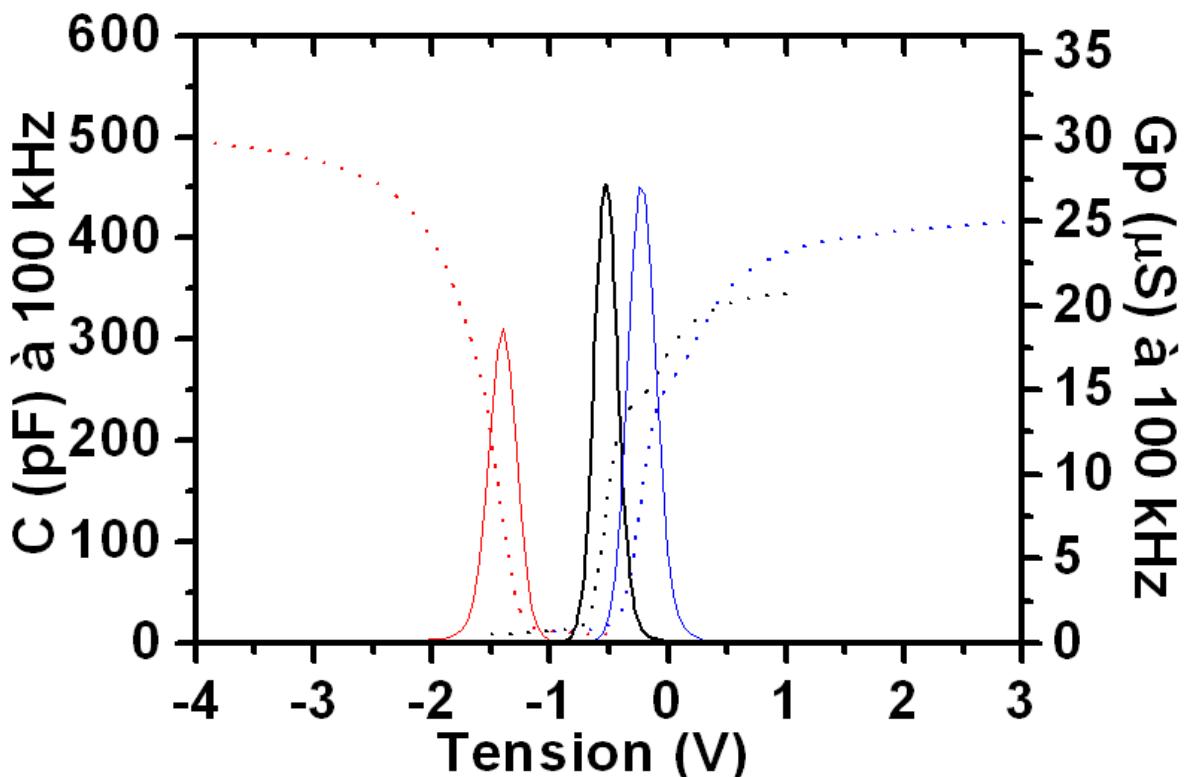


Figure 4-19 : mesures C-V et Gp-V pour $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{H}_2\text{O}$ (noir), $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{O}_3$ (rouge) et $\text{La}(\text{iPrCp})_3 + \text{O}_3$ (bleu).

III-C.1 Epaisseur équivalente de capacité et constante diélectrique

Les CET des trois films que nous avons étudiés ont été mesurées. Elles sont reportées dans le Tableau 4-4. Dans le cas du film préparé à partir de $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{O}_3$, la mesure a été réalisée sur un film plus épais (27 nm) car nous n'avons pas pu les réaliser sur un film de même épaisseur à cause du problème d'hétérogénéité en épaisseur des dépôts associés à ce processus.

Nous avons décrit notre empilement à deux couches par un système de deux capacités en série, ce qui permet de déterminer la constante diélectrique de chaque couche de l'empilement à partir de la relation :

$$\frac{CET}{\kappa_{\text{SiO}_2}} = \frac{t_{\text{low-}\kappa}}{\kappa_{\text{low-}\kappa}} + \frac{t_{\text{high-}\kappa}}{\kappa_{\text{high-}\kappa}} \quad (4.02)$$

La première capacité correspond à la couche interfaciale (repérée par l'indice $\text{low-}\kappa$) et la seconde correspond à la partie cristallisée de l'empilement (repérée par l'indice $\text{high-}\kappa$). Les épaisseurs de ces couches sont déduites des mesures en STEM-EELS des épaisseurs structurale et chimique ($t_{\text{low-}\kappa}$) et des mesures en ellipsométrie de l'épaisseur totale ($t_{\text{low-}\kappa} + t_{\text{high-}\kappa}$). La constante diélectrique de la couche interfaciale est estimée à partir de la mesure de la caractéristique C-V d'un film à base de lanthane (10 nm d'épaisseur) qui a été complètement transformé en film amorphe de type silicate par recuit à 600°C sous vide pendant 60s à MDM [Scarel2007]. Elle est égale à 11. Les paramètres du modèle pour les trois couches sont reportés dans le Tableau 4-4 ainsi que la constante diélectrique de la couche cristalline déduite de la relation 4.02.

Les valeurs de κ ainsi déterminées peuvent être comparées à celles des phases cristallines c- La_2O_3 ($\kappa \sim 17$) et h- La_2O_3 ($\kappa \sim 27$). Ces valeurs ont été déterminées par des mesures C-V effectuées sur des films de différentes épaisseurs [Scarel2007].

Empilement issu du processus $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{H}_2\text{O}$ Epaisseur totale = 25 nm, CET = 7,6 nm				
	T_S (nm)	κ	T_C (nm)	κ
Couche interfaciale de composition silicate	$8 \pm 0,5$	11	11 ± 1	11
Couche nanocristalline ($\text{c-La}_2\text{O}_3$)	$17 \pm 0,5$	$13,8 \pm 0,1$	14 ± 1	$14,5 \pm 0,5$
Empilement issu du processus $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{O}_3$ Epaisseur totale = 27 nm, CET = 5,4 nm				
	T_S (nm)	κ	T_C (nm)	κ
Couche interfaciale de composition silicate	$5 \pm 0,5$	11	7 ± 1	11
Couche nanocristalline ($\text{h-La}_2\text{O}_3$)	$22 \pm 0,5$	$23,7 \pm 0,6$	20 ± 1	$26,7 \pm 1,7$
Empilement issu du processus $\text{La}(\text{PrCp})_3 + \text{O}_3$ Epaisseur totale = 21 nm, CET = 4,9 nm				
	T_S (nm)	κ	T_C (nm)	κ
Couche interfaciale de composition silicate	$5 \pm 0,5$	11	9 ± 1	11
Couche nanocristalline ($\text{h-La}_2\text{O}_3$)	$16 \pm 0,5$	$19,9 \pm 0,5$	12 ± 1	$27,2 \pm 4,2$

Tableau 4-4 : valeurs de κ associées aux différentes couches pour les trois combinaisons de précurseurs.

Dans le cas de la combinaison $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{H}_2\text{O}$, la constante diélectrique évaluée est voisine de 14. Cette valeur est en accord avec la phase cubique de La_2O_3 identifiée pour ce film par GIXRD. En effet, l'épaisseur du film étudié est en dessous de l'épaisseur critique pour laquelle La_2O_3 cristallise dans la phase hexagonale. En revanche, dans le cas des combinaisons à base d' O_3 , les constantes diélectriques estimées sont très proches de celle de la phase hexagonale de La_2O_3 , respectivement dans les domaines 24-27 et 20-27. Dans ces deux cas, les épaisseurs des films étudiés sont très proches des épaisseurs critiques pour lesquelles la phase hexagonale est stabilisée, respectivement environ 30 et 20 nm. Les valeurs moyennes des deux constantes diélectriques déterminées soit à partir de T_S , soit à partir de T_C , i.e. 25,5 et 23,5 respectivement, correspondraient à un mélange théorique des phases cubique et hexagonale contenant respectivement 75% et 65% de phase hexagonale. Le second cas correspond à la proportion de phase hexagonale déduite par affinement de Rietveld des données GIXRD. La structure du premier cas n'a pas été étudiée en détail.

Les valeurs des constantes diélectriques déduites du modèle de deux capacités en série en utilisant les épaisseurs structurales et chimiques mesurées en MEHR et STEM-EELS et une valeur de CET sont en très bon accord avec les résultats des mesures électriques de plusieurs CET en fonction de l'épaisseur totale des films. Rappelons que ces mesures permettent de tracer la droite dont l'ordonnée à l'origine définit l'épaisseur équivalente de la couche interfaciale et la pente détermine la constante diélectrique de la phase cristalline du film. Les mesures complètes ont été réalisées sur une série de films préparés à partir de la combinaison de précurseurs $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{H}_2\text{O}$ (Figure 4-20 (a)) et une série de films préparés à

partir de la combinaison de précurseurs $\text{La}(\text{iPrCp})_3 + \text{O}_3$ (Figure 4-20 (b)). Les valeurs moyennes issues des mesures MET pour les deux combinaisons de précurseurs (Tableau 4-4), 14-15 et 24, sont très comparables à celles des mesures électriques, respectivement 16,5 et 24.

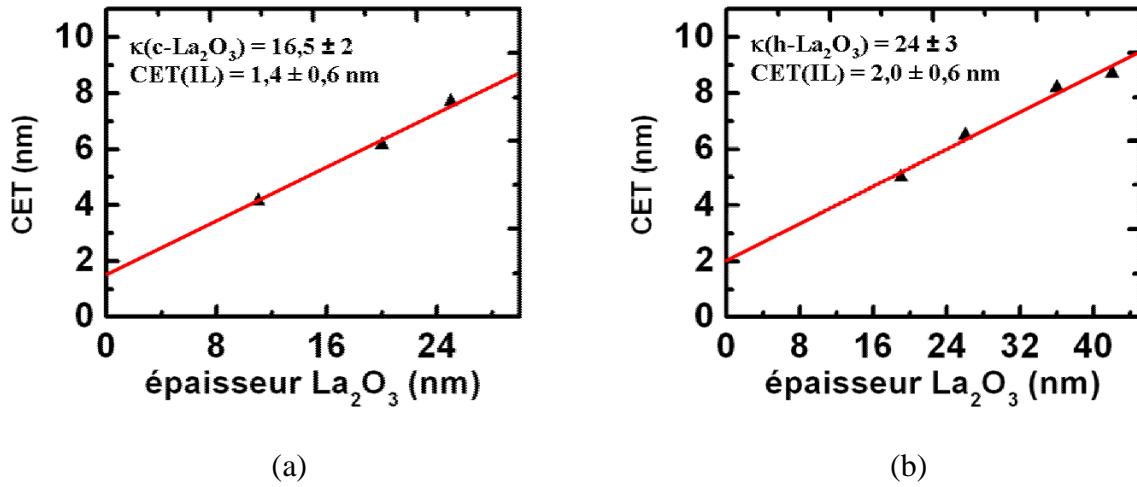


Figure 4-20 : courbes CET vs épaisseur du film pour les combinaisons de précurseurs (a) $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{H}_2\text{O}$ et (b) $\text{La}(\text{iPrCp})_3 + \text{O}_3$ après recuit.

Les constantes diélectriques mesurées reflètent bien la nature de la phase stabilisée dans les films minces ALD à base de La_2O_3 , cubique ou hexagonale. L'estimation de la constante diélectrique à partir du modèle de deux capacités en série décrivant la couche interfaciale et la phase cristalline et utilisant les épaisseurs mesurées en MET et une seule valeur expérimentale de CET est tout à fait acceptable comparée à la constante diélectrique déduite de plusieurs mesures électriques de CET et d'épaisseurs de films en ellipsométrie.

III-C.2 Densité d'états d'interface

Les mesures précédentes associées à celles de la conductance-tension (Figure 4-19) permettent de déterminer par la méthode de Hill-Coleman la densité d'états d'interface.

Nous voyons tout de suite que les combinaisons $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{La}(\text{iPrCp})_3 + \text{O}_3$ sont génératrices de défauts aux interfaces, comme indiqué qualitativement par l'épaulement important de la courbe C-V et par la hauteur de la courbe Gp-V. Inversement, la présence de défauts à l'interface dans le cas de $\text{La}(\text{Cp})_3 + \text{O}_3$ est la plus faible.

Les valeurs numériques calculées et présentées dans le Tableau 4-5 reflètent cette approche qualitative.

Combinaison de précurseurs	D_{it} ($\pm 10\%$) eV⁻¹cm⁻²
La(Cp) ₃ + H ₂ O	2,0 x 10 ¹²
La(Cp) ₃ + O ₃	8,5 x 10 ¹¹
La(ⁱ PrCp) ₃ + O ₃	1,3 x 10 ¹²

Tableau 4-5 : densité d'états d'interface pour les trois combinaisons de précurseurs.

Ces différences peuvent être corrélées à la présence de silice à l'interface entre le substrat de silicium et la couche de silicates. La densité d'états d'interface est plus faible dans le cas d'une transition silicium/silice que dans le cas d'une transition silicium/silicates. En effet, SiO₂ est covalent avec un faible nombre de coordination de telle sorte que ses liaisons peuvent relaxer et se reformer avec des liaisons brisées au niveau des défauts tandis qu'un silicate est plus rigide car il a un nombre de coordination plus élevé et de ce fait peut moins adapter son interface avec le silicium par arrangement des liaisons chimiques pour minimiser le nombre de défauts à l'interface [Robertson2006]. Dans le cas de nos films minces, il est apparu après lecture détaillée de différentes images haute résolution que l'interface correspondant au film préparé à partir de la combinaison La(Cp)₃ + O₃ avait un contraste plus clair que les autres interfaces (Tableau 4-6) [Schamm2009]. Ceci est tout à fait cohérent avec le fait que O₃ est un agent oxydant plus performant que H₂O. Ce contraste est associé qualitativement à une interface plus riche en silice dans ce cas. L'analyse STEM-EELS n'est pas sensible à cette différence qui apparaît seulement sur le premier nanomètre après l'interface, la sonde d'analyse ayant une taille nanométrique.

Combinaison de précurseurs image haute résolution de l'interface	
La(Cp) ₃ + H ₂ O	
La(Cp) ₃ + O ₃	
La(ⁱ PrCp) ₃ + O ₃	

Tableau 4-6 : présence de SiO₂ à l'interface pour La(Cp)₃ + H₂O, La(Cp)₃ + O₃ et La(ⁱPrCp)₃ + O₃.

Les propriétés électriques reflètent bien les qualités structurale et chimique déterminées pour les films minces ALD. La combinaison de précurseurs la plus favorable à un film La₂O₃ performant et uniforme est La(ⁱPrCp)₃ + O₃. Dans ce cas, un film de 21 nm

d'épaisseur physique conduit à un CET de 4,9 nm avec une densité d'états d'interface de $1,3 \times 10^{12} eV^1.cm^{-2}$.

Cependant, deux problèmes restent à résoudre. Le premier concerne la réactivité de La₂O₃ vis-à-vis du silicium. En effet, même si l'épaisseur de la couche de silicates à l'interface a pu être réduite, elle reste trop importante en vue d'éventuelles applications industrielles, notamment pour le transistor MOS. Le second concerne l'hygroscopicité de La₂O₃, préjudiciable pour le dispositif. Pour pallier à ces difficultés, nous avons considéré le composé ternaire LaZrO qui fait l'objet du chapitre suivant.

Conclusion

La réactivité à l'air ambiant de films minces à base d'oxyde de lanthane déposés par ALD sur substrat de silicium a été identifiée. La structure cristallographique de la phase stable dans ces films ainsi que la nature structurale et chimique de l'interface entre le film et le substrat ont été analysées en relation avec les propriétés électriques de capacités construites à partir de ces films.

Les films ont révélé leur fragilité en termes de sensibilité à l'humidité, au carbone et au fluor. Cependant, pour des conditions de recuit bien identifiées (600°C , 1 mbar, 60s), la phase hexagonale de constante diélectrique voisine de 27 a été obtenue mais elle n'est pas stable à l'air au-delà de quelques heures. La réactivité à l'interface avec le substrat de silicium conduit à la formation d'une couche amorphe de composition graduelle de type silicate et de faible permittivité qui est très développée. L'épaisseur minimale de la couche interfaciale, malgré l'optimisation du choix des précurseurs de lanthane et d'oxygène dans le processus ALD, est au moins égale à 5 nm. En conséquence, pour toutes ces raisons, l'oxyde binaire de métal de terre rare La_2O_3 ne peut raisonnablement pas être considéré pour des applications en nanoélectronique en tant que phase isolée. En revanche, nous verrons qu'à l'état d'élément d'alliage, le lanthane peut présenter un intérêt certain.

Au-delà de l'approche matériau, cette étude nous a permis d'apporter de nouvelles informations de nature spectroscopique sur les phases à base de La_2O_3 comme les signatures ELNES au seuil K de l'oxygène dans les phases cubique et hexagonale de La_2O_3 ainsi que dans les phases $\text{La}(\text{OH})_3$ et LaOF .

Par ailleurs, nous avons pu aussi valider l'utilisation du modèle de capacités en série dans le cas d'empilements de couches de nature structurale et chimique différentes en utilisant des paramètres topographiques et chimiques issus de la microscopie électronique en transmission et une mesure électrique de CET. Les constantes diélectriques déterminées de cette façon à partir des paramètres d'un film sont très comparables à celles obtenues à partir de la mesure électrique plus complète mais plus fastidieuse de plusieurs films (détermination des CET et épaisseurs correspondantes).

Références

- [Bernal2006] S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, *J. All. Comp.* **408-412**, 496 (2006)
- [Bonera2005] E. Bonera, G. Scarel, M. Fanciulli, P. Delugas and V. Fiorentini, *Phys. Rev. Lett.* **94**(2), 027602 (2005)
- [Egerton2004] R. F. Egerton, P. Li, M. Malac, *Micron* **35**, 399 (2004)
- [Gablenz2000] S. Gablenz, S. P. Abicht, E. Pippel, O. Lichtenberger, J. Woltersdorf, *J. Ceram. Soc.* **20**, 1053 (2000)
- [Garvie1994] A.J. Garvie, A.J. Craven et R. Brydson, *Am. Mineralogist* **79**, 411 (1994)
- [Gasgnier1980] M. Gasgnier, *Phys. Stat. Sol. (a)* **57**, 11 (1980)
- [Robertson2006] J. Robertson, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 327 (2006)
- [Scarel2007] G. Scarel, A. Debernardi, D. Tsoutsou, S. Spiga, S. C. Capelli, L. Lamagna, S. N. Volkos, M. Alia, and M. Fanciulli, *Appl. Phys. Lett.* **91**(10), 102901 (2007)
- [Schamm2009] S. Schamm, P. E. Coulon, S. Miao, S. N. Volkos, L. H. Lu, L. Lamagna, C. Wiemer, D. Tsoutsou, G. Scarel et M. Fanciulli, *J. Electrochem. Soc.* **156**(1), H1 (2009)
- [Tsoutsou2008] D. Tsoutsou, G. Scarel, A. Debernardi, S. C. Capelli, L. Lamagna, S. N. Volkos, S. Schamm, P. E. Coulon et M. Fanciulli, *Microelec. Eng.* **85**, 2411 (2008)

Chapitre 5

Films minces à base de l'oxyde ternaire $\text{La}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ déposés par ALD sur substrat de silicium

Malgré sa grande largeur de bande interdite et sa permittivité élevée ($\kappa \sim 27$) lorsqu'il est stabilisé dans sa phase hexagonale, l'oxyde de terre rare La_2O_3 ne peut être pris en considération en tant qu'alternative à SiO_2 comme diélectrique de grille. En effet, nous pouvons penser qu'il serait difficile de maîtriser sa grande réactivité vis-à-vis de l'humidité, du carbone, du fluor et du substrat de silicium à moins d'effort technologiques conséquents. De son côté, l'oxyde d'élément de transition ZrO_2 , bien qu'ayant aussi une grande largeur de bande interdite et une permittivité encore plus élevée que celle de La_2O_3 s'il est stabilisé dans sa phase tétragonale (chapitre 2, I-C), a été délaissé au profit de HfO_2 à cause de sa stabilité thermique et chimique limitée par rapport au silicium [Zeman2006]. Ayant pour objectif d'obtenir un film avec une permittivité plus élevée que celle de La_2O_3 , indispensable par exemple pour les applications DRAM (chapitre 1, III), nous avons décidé de réaliser un

alliage de ces deux oxydes, riche en zirconium, de façon à diluer la réactivité du lanthane et à stabiliser la phase tétragonale de ZrO_2 .

Dans ce chapitre, nous étudions donc des films déposés par ALD à base du composé ternaire $\text{La}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (que nous noterons dans la suite LaZrO par commodité). Comme pour les films La_2O_3 , nous examinons la réactivité de ce ternaire, sa composition chimique, la nature des phases stabilisées au sein de films de différentes épaisseurs, l'état de l'interface avec le silicium et enfin nous analysons les propriétés électriques qui en résultent.

Des films ont été déposés à MDM à partir des précurseurs de métaux $\text{La}(\text{iPrCp})_3$ et ZrD-04 (chapitre 2, II-E.2). Le premier est le précurseur qui conduit à des propriétés optimales pour les films La_2O_3 décrits dans le chapitre précédent. Les deux précurseurs ont été optimisés par SAFC Hitech dans le cadre du programme REALISE. La source d'oxygène est O_3 . Plusieurs rapports d'injection La:Zr ont été d'abord testés à MDM (Tableau 5-1). Les premiers résultats ont montré que l'uniformité des films était meilleure pour le rapport 1:4 qui a été retenu pour l'optimisation des films. Par ailleurs, de façon générale, le degré de cristallisation des films bruts d'élaboration ou recuits à 600°C pendant 60s sous vide (1 mbar) est d'autant plus important qu'il y a moins de lanthane.

rapport La:Zr	1:4; 1:1; 4:1
précurseur La	$\text{La}(\text{iPrCp})_3$
précurseur Zr	ZrD-04
précurseur O	O_3
substrat	nSi(100) HF
T° de croissance	300°C

Tableau 5-1 : paramètres d'élaboration des films LaZrO .

I Hygroscopicité, sensibilité au carbone et au fluor

Les films se sont révélés très stables dans le temps. Le diagramme GIXRD d'un film recuit de 24 nm d'épaisseur reste inchangé après trois mois d'exposition à l'air (Figure 5-1).

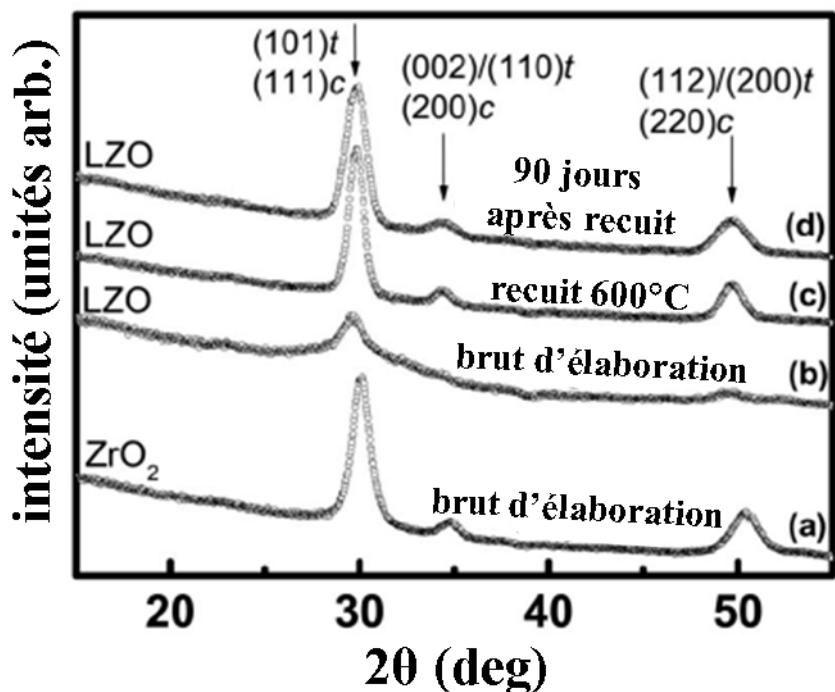


Figure 5-1 : GIXRD de films de 24 nm d'épaisseur de (a) ZrO_2 et (b), (c) et (d) $LaZrO$ respectivement brut d'élaboration, recuit $600^\circ C$ sous vide pendant 60s et relaxé 90 jours après recuit [Tsoutsou2009].

Par ailleurs, les analyses EELS n'ont pas révélé la présence de carbone et de fluor dans ces films comme c'était le cas pour les films La_2O_3 .

Les dépôts $LaZrO$ réalisés par ALD à partir des précurseurs optimisés $La(^iPrCp)_3$, $ZrD-04$ et O_3 sont stables dans le temps et ne contiennent ni carbone ni fluor.

II Phases stables dans les films $LaZrO$

Une série de trois films d'épaisseurs différentes, respectivement 5, 12 et 23 nm a été préparée avec le rapport d'injection $La:Zr = 1:4$. Puis, ils ont été recuits selon le procédé défini pour stabiliser la phase hexagonale dans les films La_2O_3 , sous vide (1 mbar) pendant 60s à $600^\circ C$. Les films bruts d'élaboration et recuits ont été observés en imagerie champ clair et

champ sombre ainsi qu'en diffraction électronique. L'ensemble des résultats est montré sur la Figure 5-2, la Figure 5-3 et la Figure 5-4. Le cas d'un film ZrO_2 ne contenant pas de lanthane, de 15 nm d'épaisseur, brut d'élaboration et recuit à 400°C sous N_2 pendant 60s, est ajouté à titre de comparaison. Sur la Figure 5-2, les films sont observés en section transverse tandis que sur la Figure 5-3 et la Figure 5-4 ils sont observés en vue plane. Ces observations complémentaires montrent clairement que les films $LaZrO$ bruts d'élaboration sont majoritairement amorphes et contiennent des cristaux isolés, la taille des cristaux augmentant lorsque l'épaisseur du film augmente (Tableau 5-2). Les films recuits sont tous complètement cristallins avec aussi une taille moyenne de cristallite qui augmente avec l'épaisseur du film. En revanche, les films brut d'élaboration et recuit de ZrO_2 sans lanthane sont cristallins. Ce résultat est particulièrement bien illustré sur la Figure 5-5 où la différence d'état de cristallisation est évidente et les profils élémentaires semblables à l'exception de celui du lanthane.

La phase cristalline dans chaque film peut être indexée comme la phase cubique (c-) ou la phase tétragonale (te-) de ZrO_2 qui sont les phases identifiées comme les phases basse température dans les films minces de ZrO_2 (cf chapitre 2, I-B-1). Il est très difficile de différencier ces deux phases car leurs réflexions se produisent à des angles vicinaux. Nos films ALD sont donc formés des phases de plus grande constante diélectrique, environ 30-35 et 40-45, d'après la littérature [Rignanese2001] [Zhao2002].

Après recuit, alors que seule la phase c-/te- ZrO_2 est observée dans le film contenant du lanthane, elle est observée accompagnée de la phase monoclinique (m- ZrO_2) pour le film ne contenant pas de lanthane, même si la température de recuit est plus faible. Enfin, remarquons que la taille des cristallites dans le film sans lanthane est voisine de 15 nm, valeur rapportée dans la littérature pour la taille de cristallite critique définissant la transition de la phase tétragonale à la phase monoclinique dans les films minces nanocristallisés. Nous avons d'ailleurs étudié deux films de référence préparés par ALD de structure c-/te- ZrO_2 et m- ZrO_2 respectivement. Les tailles moyennes des cristallites dans ces films étaient respectivement de $11\text{ nm} \pm 3,6\text{ nm}$ et $30\text{ nm} \pm 12\text{ nm}$. Or la taille des cristaux dans le film d'épaisseur semblable contenant du lanthane et de structure c-/te- ZrO_2 est voisine de 23 nm. Il semblerait que le lanthane stabilise la phase c-/te- ZrO_2 avec des tailles de cristallites supérieures à celles rencontrées dans ZrO_2 seul de même structure. Nous pouvons donc penser que la taille de l'ion lanthane incorporé dans la structure de ZrO_2 , plus grande que celle de l'ion zirconium, joue un rôle prépondérant dans les caractéristiques de la stabilisation de la phase c-/te- ZrO_2 dans les films $LaZrO$.

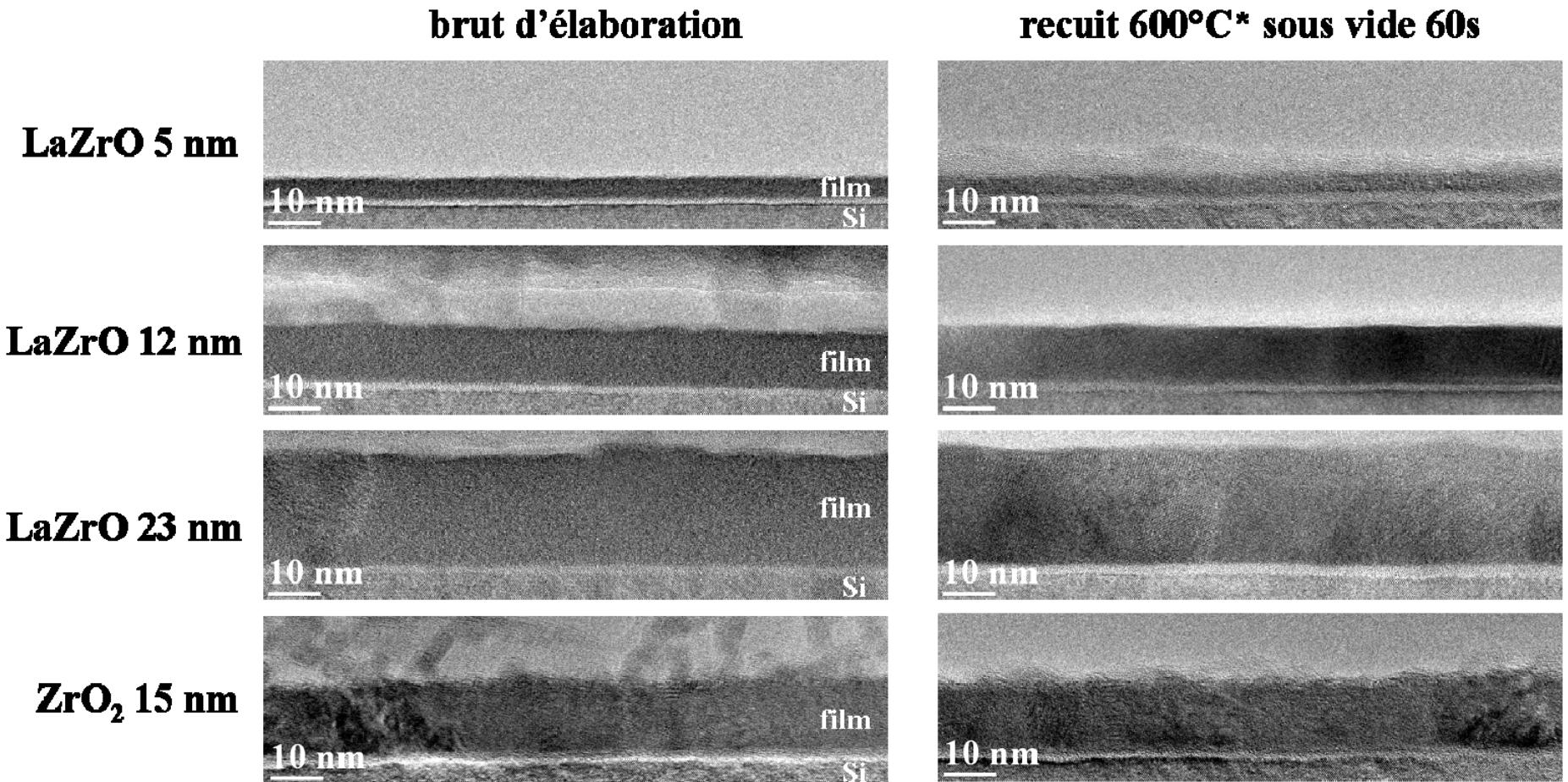


Figure 5-2 : observation MET en section transverse des films LaZrO de 5, 12 et 23 nm d'épaisseur et comparaison avec un film ZrO₂ de 14 nm d'épaisseur.
 * sauf le film ZrO₂ qui a été recuit à 400 °C 60s sous N₂.

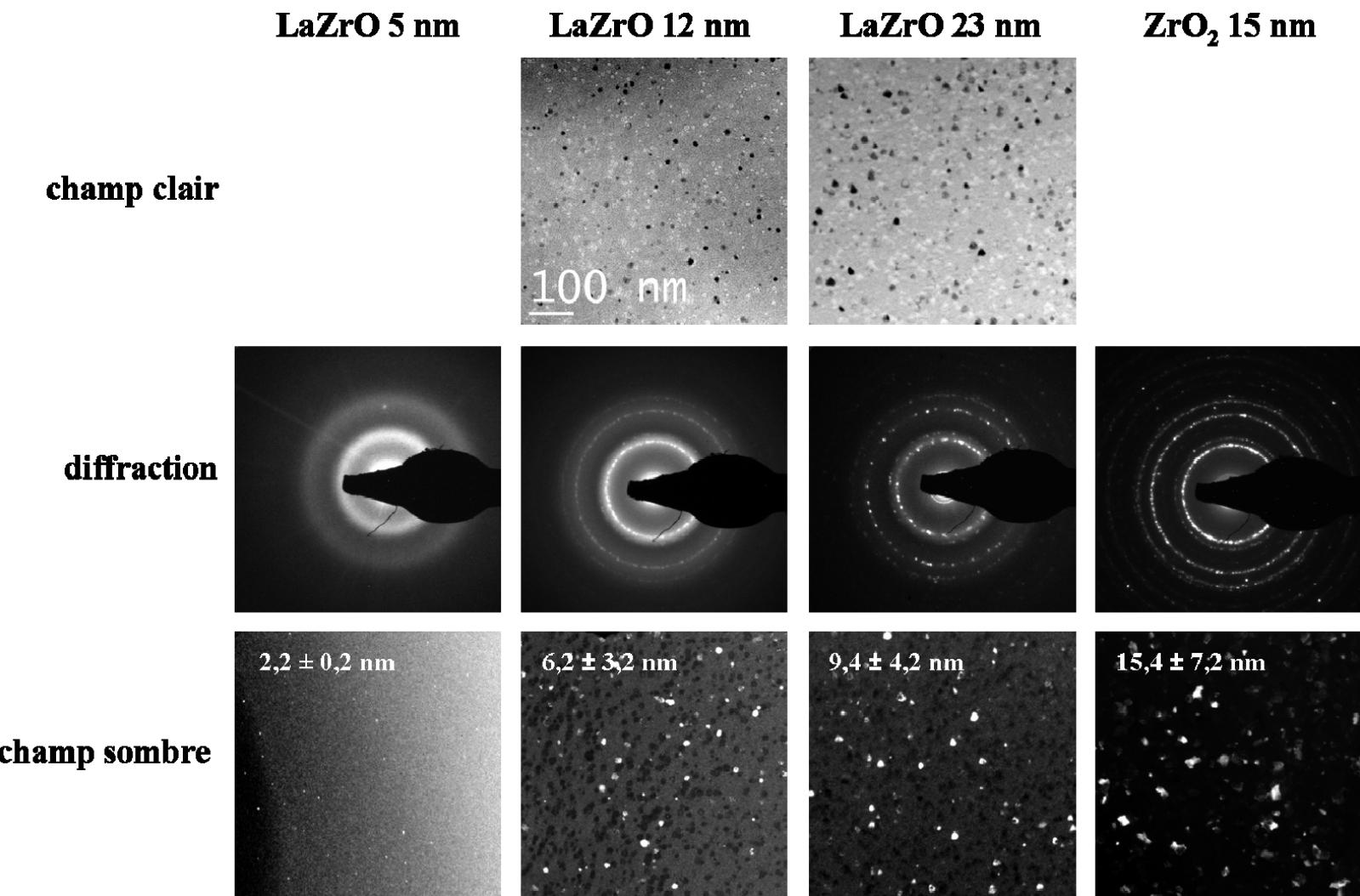


Figure 5-3 : images champ clair, diffraction électronique et champ sombre des films LaZrO et ZrO₂ bruts d'élaboration. Sur les champs sombres sont insérées les tailles moyennes des nanocristaux.

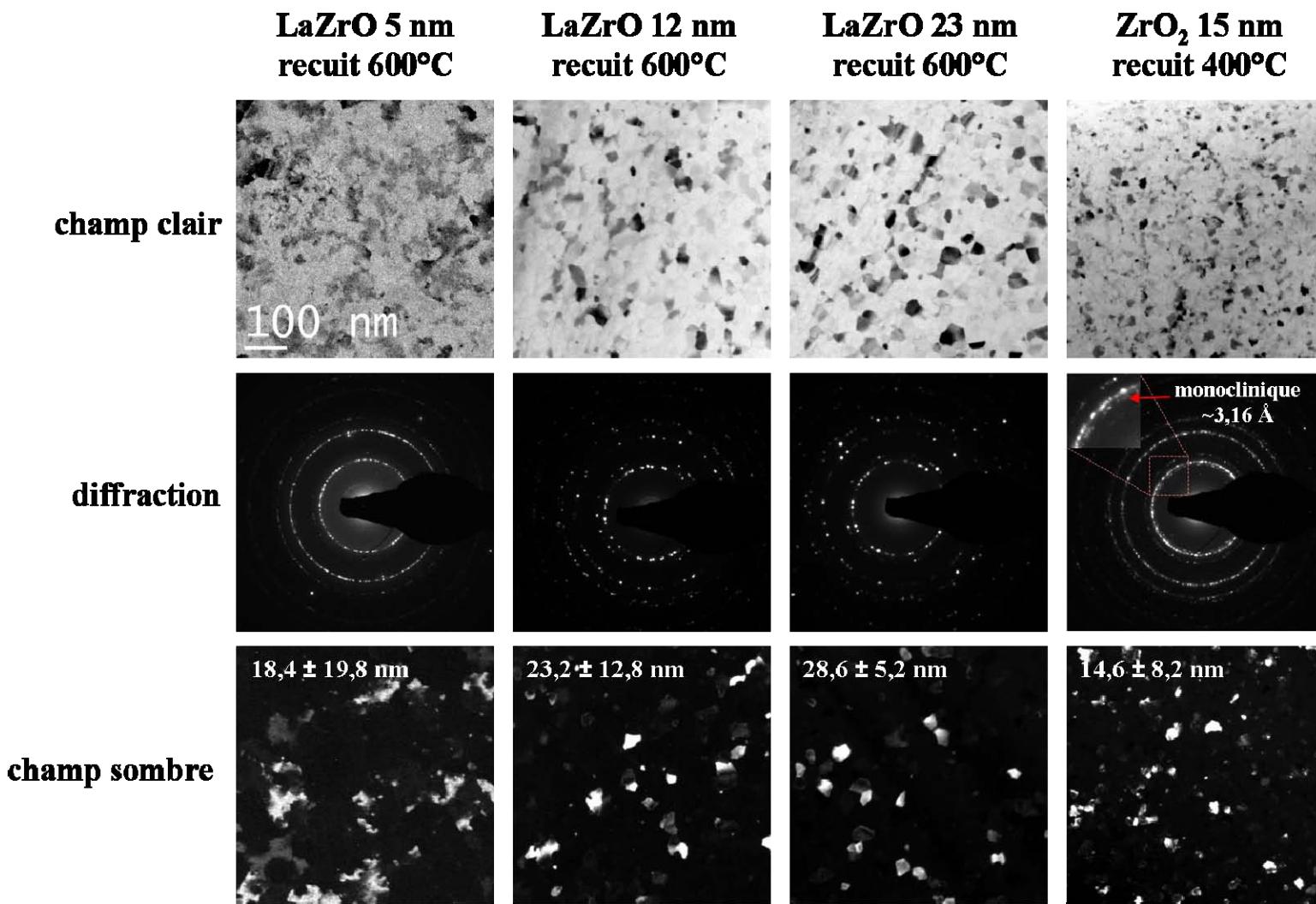


Figure 5-4 : images champ clair, diffraction électronique et champ sombre des films LaZrO et ZrO₂ recuits respectivement à 600°C 60s sous vide et 400°C 60s sous N₂. Sur les champs sombres sont insérées les tailles moyennes des nanocristaux. Noter la présence d'anneaux supplémentaires dans le film ZrO₂ (épaisseur 15 nm) associés à la phase monoclinique de ZrO₂.

épaisseur du film (nm)	LaZrO				ZrO ₂	
	5	12	23	15		
taille des ncs (nm)	La/Zr	taille des ncs (nm)	La/Zr	taille des ncs (nm)	La/Zr	taille des ncs (nm)
brut d'élaboration	$2,2 \pm 0,2$	$0,12$	$6,2 \pm 3,2$	$0,16$	$9,4 \pm 4,2$	$0,16$
recuit	$18,4 \pm 19,8$	$0,12$	$23,2 \pm 12,8$	$0,18$	$28,6 \pm 5,2$	$0,26$

Tableau 5-2 : taille des nanocristaux et rapport La/Zr en fonction de l'épaisseur du film et du recuit.

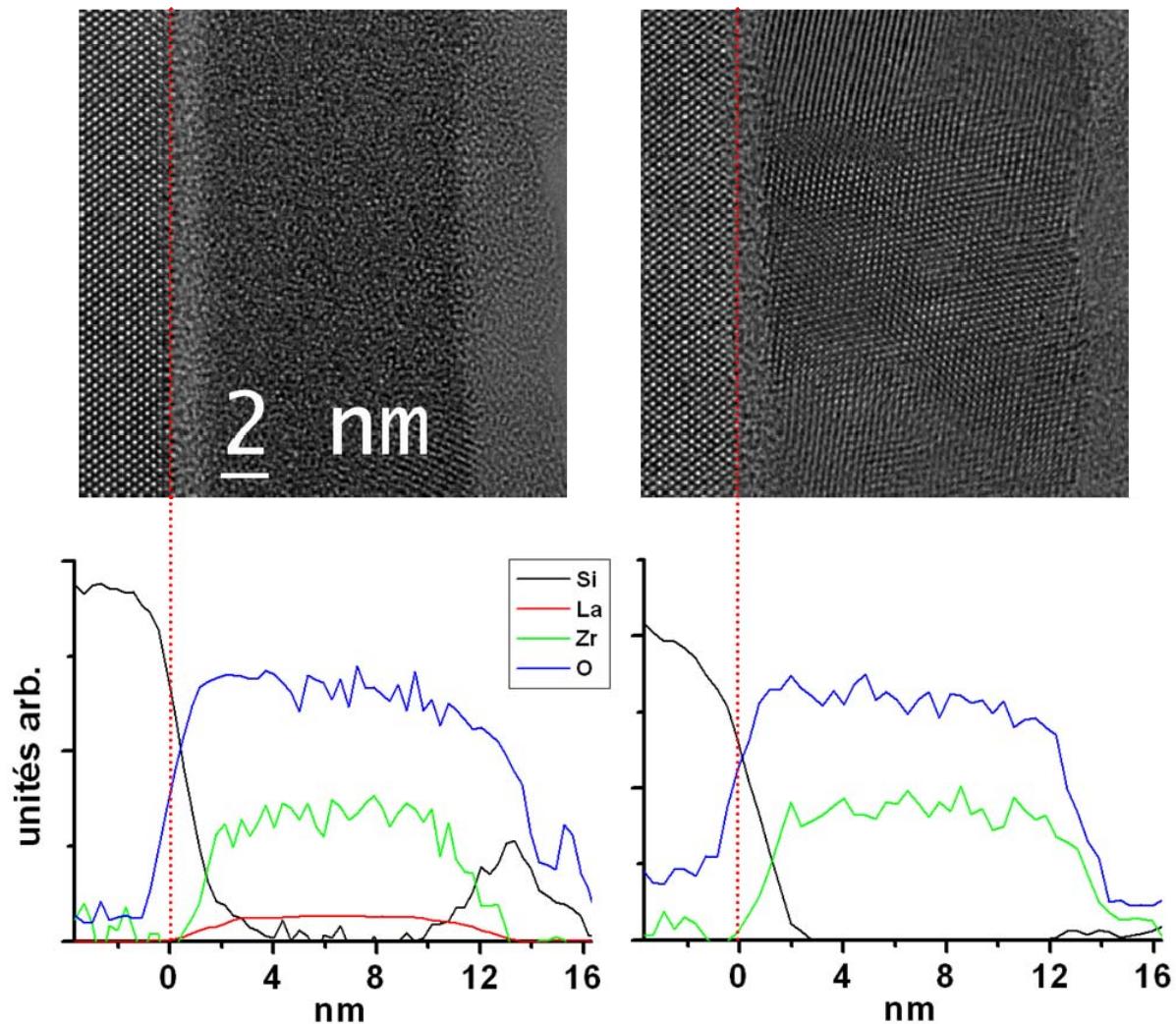


Figure 5-5 : état de cristallisation et profils chimiques de films ZrO₂ bruts d'élaboration déposés sur silicium avec (a) du lanthane et (b) sans lanthane.

En conclusion, l'incorporation de lanthane dans des films à base de ZrO₂ retarde la cristallisation des films par rapport à l'épaisseur et à la température. L'incorporation de lanthane inhibe aussi l'apparition de la phase monoclinique dans les films recuits. La (les) phases de plus grande constante diélectrique, te-(c-)ZrO₂, sont stabilisées dans ces films.

La taille des cristallites de la phase c-/te-ZrO₂ contenant du lanthane est plus importante que celle des cristallites c-/te-ZrO₂ purs.

III Composition chimique des films

La composition chimique des films, notamment le rapport La/Zr, décroît sensiblement avec l'épaisseur du film (Tableau 5-2). Il reste cependant proche de la valeur du rapport d'injection 1:4 pour le film le plus épais. Pour le film le plus mince, le rapport La/Zr diminue d'un facteur 2 ce qui permet de comprendre la taille des cristallites anormalement élevée pour ce film compte-tenu de son épaisseur.

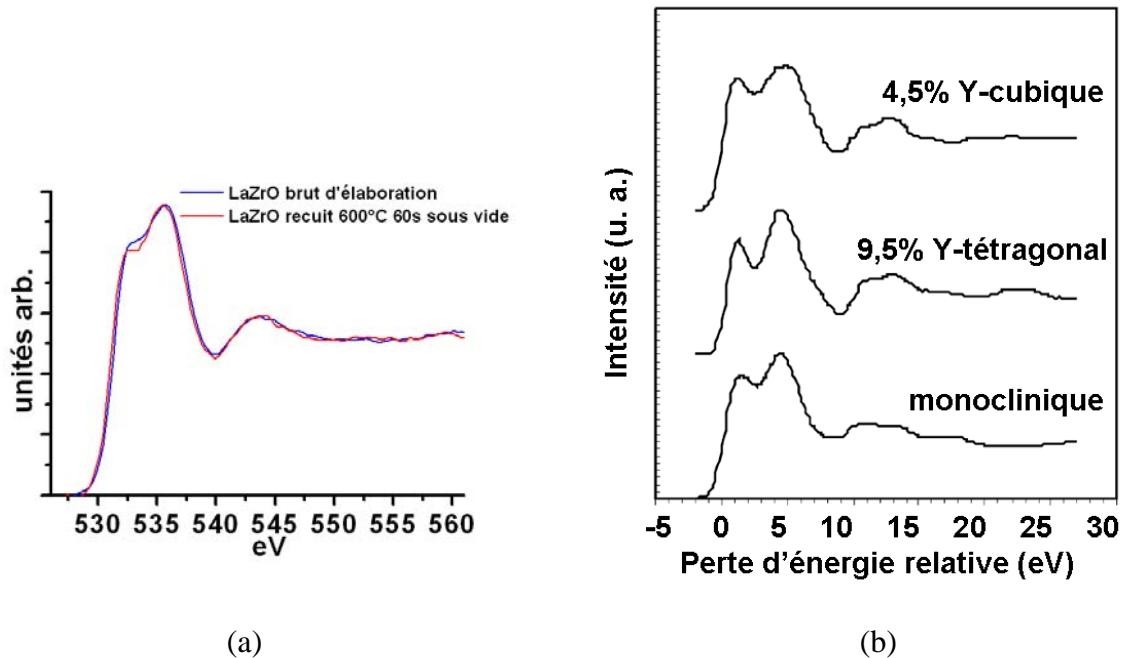


Figure 5-6 : comparaison des structures fines ELNES du seuil K de l'oxygène dans les films LaZrO bruts d'élaboration et recuits à 600°C 60s sous vide avec celles de Y-ZrO₂ [McComb1996].

Les structures fines au seuil K de l'oxygène (Figure 5-6) ont la même allure que celles de ZrO₂ stabilisé dans ses phases cubique, tétragonale et monoclinique. La signature caractéristique du doublet de ZrO₂ reste cependant moins prononcée. Il n'est pas possible de

distinguer dans cette signature le caractère plutôt cubique ou tétragonal de la phase analysée sans faire appel à des calculs de structures fines comme ceux qui ont été réalisés pour les phases à base de lanthane. Compte-tenu de l'incorporation de lanthane dans ces structures ZrO_2 , ce calcul suppose de connaître de façon assez précise les paramètres structuraux de la nouvelle phase ainsi que la répartition des atomes. C'est un travail important qui n'a pas été abordé dans le cadre de cette thèse. Notons que si la présence d'yttrium dans ZrO_2 a tendance à induire un écartement des deux pics principaux d'autant plus que la concentration en yttrium augmente [Vlachos2001], celle du lanthane provoque un rapprochement de ces deux pics.

Le rapport La/Zr dans les films LaZrO préparés avec le rapport d'injection ALD La:Zr = 1:4 reflète la composition nominale pour les films les plus épais et décroît de moitié pour le film le plus mince (5 nm).

IV Ingénierie des films ALD LaZrO

De la même façon que pour les films minces La_2O_3 , nous allons considérer la qualité structurale et chimique des interfaces dans les films LaZrO puis évaluer la qualité électrique résultant de ces interfaces et mesurer la constante diélectrique qui résulte de la stabilisation des phases cubique et/ou tétragonale à base de ZrO_2 .

IV-A Couche interfaciale

A l'instar des films à base de La_2O_3 , il se forme une couche interfaciale amorphe au-dessus du substrat dans les films non-recuits et recuits LaZrO déposés avec le rapport de cycle La:Zr = 1:4. Les épaisseurs structurales de ces couches sont voisines de $T_S = 1,1$ nm pour les films bruts d'élaboration et augmentent de quelques dixièmes de nanomètre jusqu'à 1,4-1,8 nm pour les films recuits (Figure 5-8, Figure 5-9 et Tableau 5-3). Le contraste de ces couches interfaciales est clair, que le film soit recuit ou non, contrairement à celui des films La_2O_3 qui

était sombre. Ceci peut être directement lié à l'analyse STEM-EELS. En effet, le repérage en dynamique de l'apparition des différents seuils dans les spectres-lignes montre bien l'absence des métaux juste au dessus de l'interface sur environ la distance qui correspond à l'épaisseur structurale T_s pour le lanthane et environ 0,2 nm (films bruts d'élaboration) et 0,5 nm (films recuits) plus tard pour le zirconium. La Figure 5-7 montre l'exemple du film recuit de 23 nm d'épaisseur. Pour une meilleure visualisation, les profils de l'oxygène, du zirconium et du lanthane ont été représentés avec leur maximum à la même hauteur.

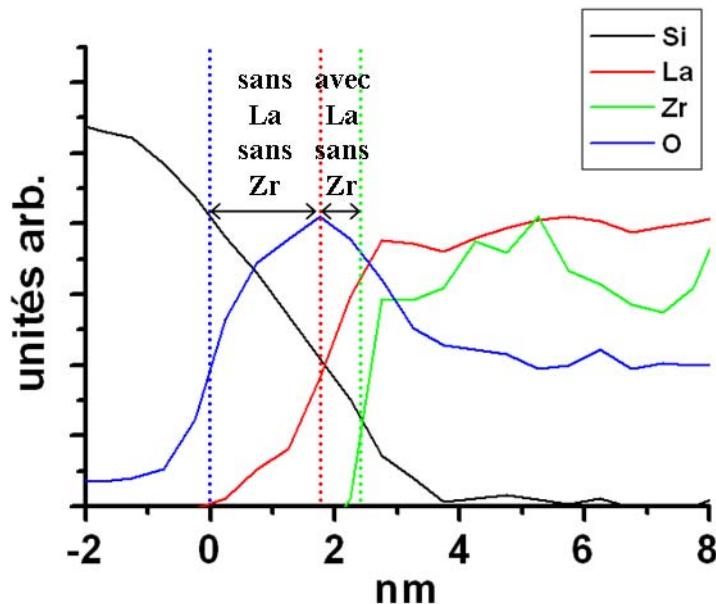


Figure 5-7 : détermination des écarts spatiaux entre les arrivées successives de l'oxygène, du lanthane et du zirconium.

Les frontières ainsi mesurées sont repérées sur les profils de la Figure 5-8 et de la Figure 5-9 car la méthode d'obtention des profils élémentaires ne permet pas toujours de le mettre clairement en évidence. En effet, le traitement quantitatif d'un spectre-ligne impose de prendre des paramètres d'extraction du fond continu sous les distributions caractéristiques communs à tous les spectres et parfois non optimisés lorsque l'intensité d'un seuil est faible puis devient importante. Ce décalage d'apparition dans le profil en faveur du lanthane se comprend aisément si l'on rappelle que La_2O_3 en contact avec la silice forme facilement un silicate tandis que ZrO_2 en contact avec la silice tend vers la démixion [Maria2001]. L'interface avec le silicium est donc une interface de silice dans ce cas. Le silicium pénètre dans le film jusqu'à une épaisseur T_c qui reste sensiblement la même que le film soit brut d'élaboration ou recuit et deux fois moins importante que dans le cas des films La_2O_3 déposés sur silicium. L'ensemble des résultats est regroupé dans le diagramme de la Figure 5-10.

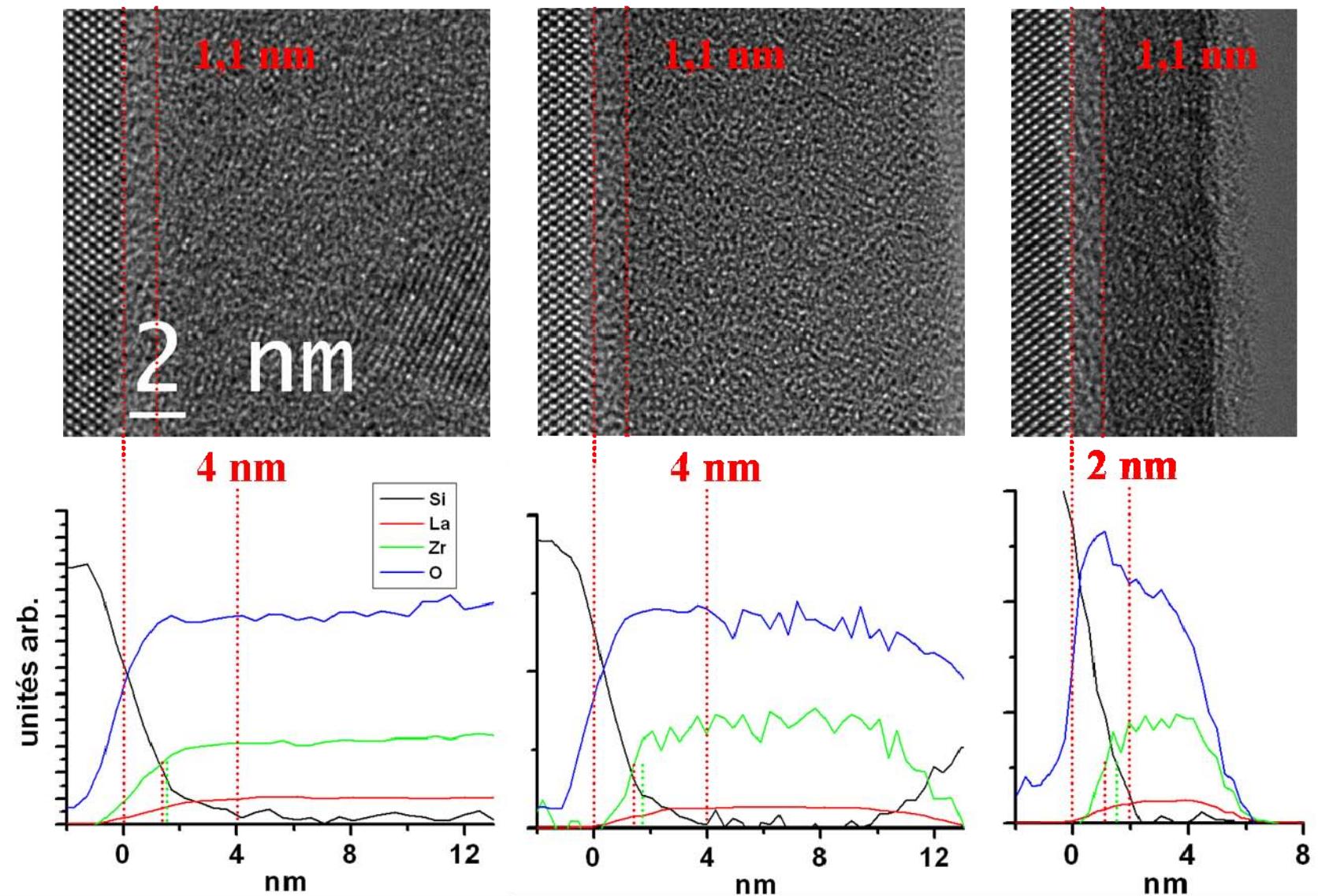


Figure 5-8 : épaisseurs chimiques et structurales pour les films d'épaisseur (a) 23 nm, (b) 12 nm et (c) 6 nm bruts d'élaboration.

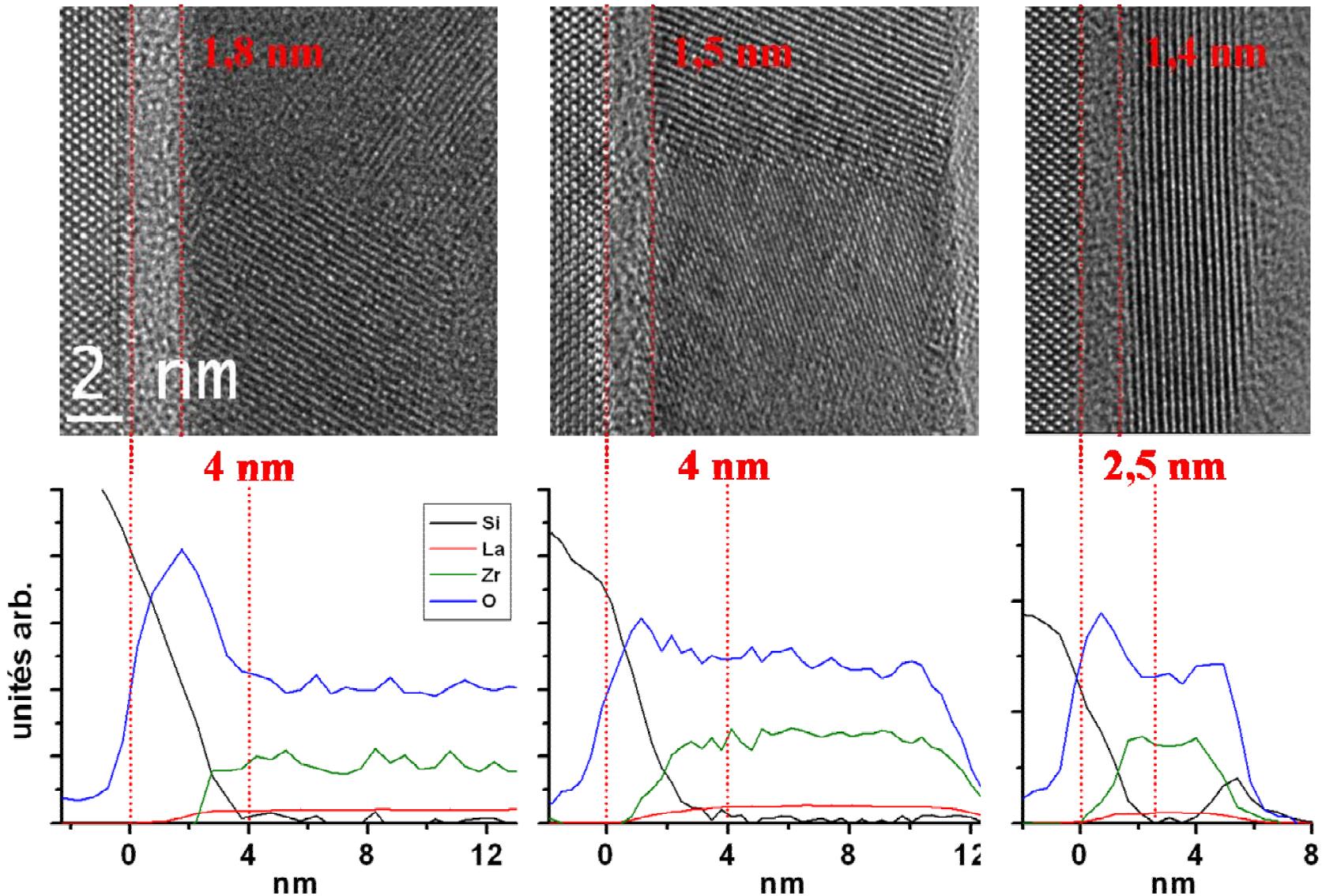


Figure 5-9 : épaisseurs chimiques et structurales pour les films d'épaisseur (a) 23 nm, (b) 12 nm et (c) 6 nm recuits à 600°C 60s sous vide.

épaisseur film (nm)	T_S (nm)		T_C (nm)	
	brut d'élaboration	recuit	brut d'élaboration	recuit
5	1,1 ± 0,2	1,4 ± 0,2	2,0 ± 1,0	2,5 ± 1,0
12	1,1 ± 0,2	1,5 ± 0,2	4,0 ± 1,0	4,0 ± 1,0
23	1,1 ± 0,2	1,8 ± 0,2	4,0 ± 1,0	4,0 ± 1,0

Tableau 5-3 : T_S , T_C pour les trois films LaZrO bruts d'élaboration et recuits.

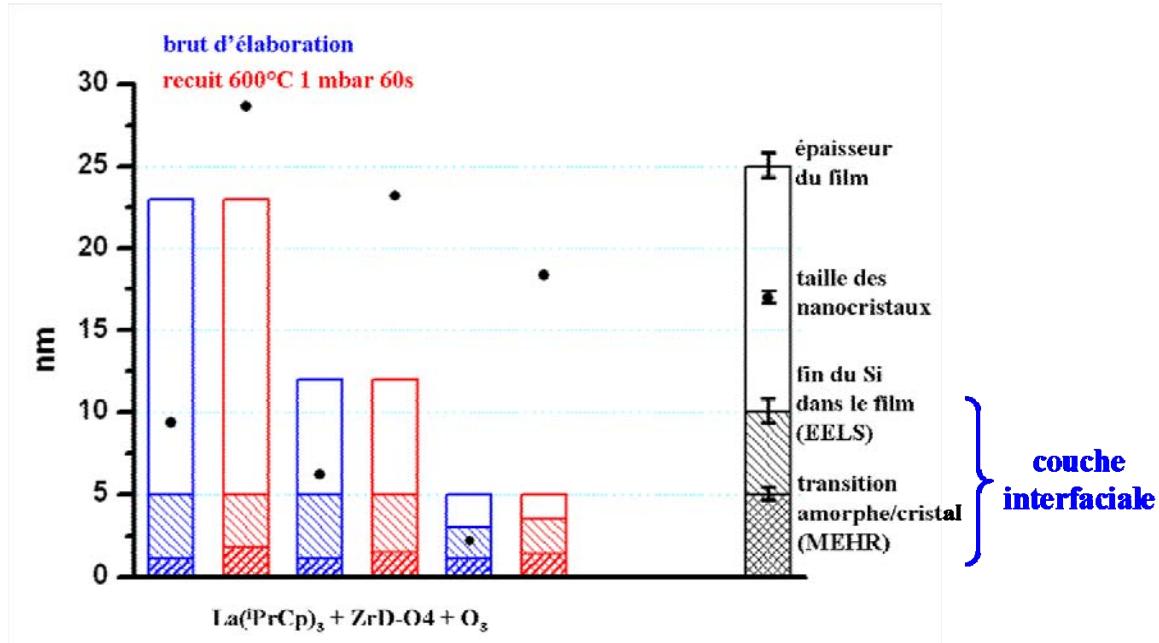


Figure 5-10 : résumé des épaisseurs totales, chimiques et structurales des films LaZrO. Les tailles de nanocristaux correspondantes sont également indiquées.

En conclusion, la couche interfaciale des films LaZrO est de taille nanométrique, très riche en silice surtout sur le premier nanomètre près de l'interface. L'épaisseur chimique de la couche interfaciale est de 2,5 nm pour le film le plus mince et elle n'évolue pas avec le recuit à 600°C sous vide pendant 60s.

IV-B Propriétés électriques

IV-B.1 Epaisseur équivalente de capacité et constante diélectrique

Les CET des films minces préparés à partir des précurseurs $\text{La}(\text{iPrCp})_3 + \text{ZrD-04} + \text{O}_3$ avec le rapport d'injection $\text{La:Zr} = 1:4$ recuits ont été mesurées à MDM pour plusieurs épaisseurs. La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite CET vs épaisseur du film high- κ ,

représentée à la Figure 5-11, conduisent à une constante diélectrique pour la couche cristalline des films voisine de 30 et une épaisseur équivalente de la couche interfaciale d'environ 2 nm.

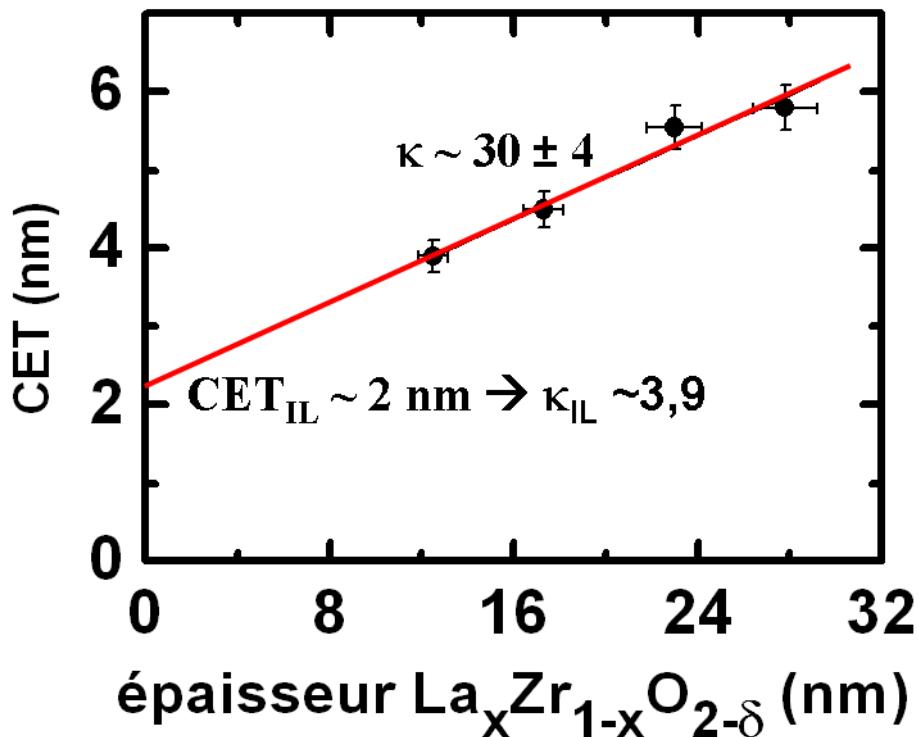


Figure 5-11 : courbe CET vs épaisseur dans le cas des films LaZrO [Tsoutsou2009].

Comme nous l'avons fait avec succès pour les films La_2O_3 , nous avons tenté de décrire les films LaZrO par un modèle de capacités en série. D'après nos observations en microscopie à haute résolution et en STEM-EELS, les films LaZrO peuvent être décrits par un empilement de trois couches : une première couche de silice suivie d'une couche de composition silicate puis la couche cristalline. Si nous décrivons les deux films recuits d'épaisseur 12,3 et 23,5 nm par un modèle de trois capacités en série avec les paramètres résumés dans le Tableau 5-4, nous pouvons estimer la constante diélectrique de la phase cristalline c-te-ZrO₂. L'épaisseur de la première couche de silice de constante diélectrique 3,9 est l'épaisseur T_S mesurée en MEHR. Pour la seconde couche, nous avons considéré l'épaisseur chimique T_C à laquelle nous soustrayons l'épaisseur de la couche de silice T_S . La constante diélectrique de cette seconde couche de composition silicate est prise *a priori* égale à celle utilisée pour la couche silicate dans les films La_2O_3 ($\kappa \sim 11$). Avec ces différents paramètres, les valeurs calculées pour la partie cristalline du film sont respectivement 21 et 26. Ces valeurs sont en dessous voire à la limite de la marge inférieure de la valeur issue de la mesure de la pente de la droite CET vs épaisseur ($\kappa \sim 30 \pm 4$). En revanche, si nous prenons une constante diélectrique de 7,5

pour la couche intermédiaire de composition silicate contenant La et Zr, alors la nouvelle valeur de la constante diélectrique de la couche cristalline est très proche de celle mesurée électriquement. Précisons cependant que ces valeurs sont très dépendantes des épaisseurs de SiO₂ et des silicates mesurées expérimentalement.

épaisseur totale = 12,3 nm, CET = 3,90 nm			
nature de la couche	SiO ₂	Silicates	c-/te-ZrO ₂
épaisseur (nm)	1,5 ± 0,2	2,5 ± 1,0	8,3 ± 1,0
constante diélectrique (κ)	3,9	11 / 7,5	21 / 29
épaisseur totale = 23,5 nm, CET = 5,55 nm			
nature de la couche	SiO ₂	Silicates	c-/te-ZrO ₂
épaisseur (nm)	1,8 ± 0,2	2,2 ± 1,0	19,5 ± 1,0
constante diélectrique (κ)	3,9	11 / 7,5	26 / 29

Tableau 5-4 : Paramètres topographiques et constantes diélectriques des différentes couches d'empilements issus du processus La(ⁱPrCp)₃ + ZrD-04 + O₃.

Dans tous les cas, une valeur proche de 30 signifierait soit que nous avons stabilisé la phase cubique de ZrO₂, soit que l'ajout de lanthane dans la phase tétragonale de ZrO₂ correspond à une constante diélectrique d'environ 30. Or, il a été montré que l'addition de lanthane à ZrO₂ ne modifie pas la constante diélectrique de ZrO₂ [Ushakov2004]. Nous pouvons donc penser que nous avons stabilisé la phase cubique de ZrO₂ dans ces films.

Les films LaZrO déposés par ALD sur silicium à partir des précurseurs La(ⁱPrCp)₃ + ZrD-04 + O₃ et recuits à 600°C pendant 60s sous vide, avec une composition en lanthane telle que 0,12 < La/Zr < 0,26, ont une constante diélectrique voisine de 30, proche de celle de la phase cubique de ZrO₂.

IV-B.2 Densité d'états d'interface

Les valeurs de D_{it} obtenues sur ces films sont de l'ordre de 3-4.10¹² eV⁻¹.cm⁻² pour les films bruts d'élaboration et de 1-2.10¹² eV⁻¹.cm⁻² pour les films recuits. Nous pouvons expliquer cette diminution de la densité d'états d'interface par une augmentation de l'épaisseur de la couche interfaciale d'une part et par une réorganisation des liaisons Si-SiO₂ à l'interface après le recuit d'autre part.

Le recuit de films LaZrO diminue la densité d'états d'interface.

Conclusion

L'étude des films minces à base d'oxyde de zirconium déposés par ALD sur substrat de silicium nous a permis d'identifier la réactivité de ces films à l'air ambiant. La structure cristallographique de la phase stable dans ces films ainsi que la nature structurale et chimique de l'interface entre le film et le substrat ont été analysées en relation avec les propriétés électriques de capacités construites à partir de ces films.

Les films sont stables à l'air ambiant. Après recuit à 600°C sous vide pendant 60s, les films à base de LaZrO de rapport La/Zr voisin de 0,15 cristallisent dans une phase de permittivité voisine de 30, comme la phase cubique de ZrO₂. La couche interfaciale est très riche en silice et au moins deux fois moins étendue que la couche interfaciale dans les films à base de La₂O₃. Elle peut être décrite par une première couche de composition SiO₂ et une seconde couche de composition silicate. L'épaisseur équivalente d'oxyde du film le plus mince (5 nm) serait d'environ 2,5 nm. En conséquence, l'oxyde ternaire de métal transition ZrO₂ allié avec du lanthane présente des caractéristiques structurale, chimique et électrique bien plus prometteuses que celles de La₂O₃ si l'on rappelle que ces films sont stables à l'ambiance et très uniformes. D'ailleurs, les films minces à base de ZrO₂ sont aujourd'hui de plus en plus considérés sur les nouveaux substrats présentant une meilleure mobilité des porteurs, comme par exemple le germanium.

Nous avons encore pu valider l'utilisation du modèle de capacités en série dans le cas d'empilements de couches de nature structurale et chimique issus de la microscopie électronique en transmission et une mesure électrique de CET. Les constantes diélectriques déterminées de cette façon à partir des paramètres d'un film sont très comparables à celles obtenues à partir de la mesure électrique plus complète mais plus fastidieuse de plusieurs films (détermination des CET et épaisseurs correspondantes) moyennant une description de la seconde couche de type silicate avec une permittivité de 7,5.

Références

- [Maria2001] J. P. Maria, D. Wicaksana, A. I. Kingon, B. Busch, H. Shulte, E. Garfunkel et T. Gustaffson, *J. Appl. Phys.* **90**(7), 3476 (2001)
- [McComb1996] D. W. McComb, *Phys. Rev. B* **54**(10), 7094 (1996)
- [Rignanese2001] G.-M. Rignanese, F. Detraux, X. Gonze, A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **64**, 134301 (2001)
- [Tsoutsou2009] D. Tsoutsou, L. Lamagna, S. N. Volkos, A. Molle, S. Baldovino, S. Schamm, P. E. Coulon et M. Fanciulli, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 053504 (2009)
- [Ushakov2004] S. V. Ushakov, C. E. Brown et A. Navrotsky, *J. Mater. Res.* **19**, 693 (2004)
- [Vlachos2001] D. Vlachos, A. J. Craven et D. W. McComb, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 10799 (2001)
- [Zeman2006] M. C. Zeman, C. C. Fulton, G. Lucovsky, R. J. Nemanich et W.-C. Yang, *J. Appl. Phys.* **99**, 023519 (2006)
- [Zhao2002] X. Zhao et D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **65**, 075105 (2002)

Chapitre 6

Films minces à base d'oxyde de zirconium dopés au lanthane déposés par ALD sur substrat de germanium

Le germanium apparaît aujourd'hui comme une alternative indispensable au silicium pour les transistors à haute performance. Rappelons qu'il a été le premier matériau de canal du transistor. Son intérêt principal réside dans la mobilité des porteurs, électrons et trous, très augmentée [Sze1981]. Cependant, l'oxyde de germanium qui se forme à sa surface représente un inconvénient majeur, car il est instable, soluble à l'eau et présente de faibles propriétés électriques [Zou2007]. De plus, il crée des défauts de surface lors de sa désorption thermique, qui survient à faible température [Prabhakaran2000] [Schmeisser1986] [Oh2004]. Cependant, il est possible de réduire l'EOT des films déposés sur germanium par le contrôle de cet oxyde [Kamata2008]. A cause de forts courants de fuite, le diélectrique HfO_2 retenu pour le silicium n'est pas adapté pour le germanium à moins d'insérer une couche interfaciale [Kamata2005]. En revanche, le diélectrique ZrO_2 est largement considéré [Kamata2006] [Oh2007]

[Delabie2007] [Kim2003] [Tsipas2008]. L'inconvénient essentiel de ce diélectrique est qu'il conduit à de grandes densités d'états d'interface que l'on tente de résoudre aujourd'hui en contrôlant l'oxydation du germanium [Delabie2007] [Molle2006] ou en déposant des couches interfaciales de passivation, ultrafines [Na2008].

Nous proposons dans ce chapitre de considérer les premiers résultats que nous avons obtenus sur des films de ZrO_2 dopés au lanthane préparés directement sur substrat de germanium sans déposer au préalable de couche de passivation intentionnelle. Le choix du dopage de ZrO_2 présente deux intérêts très récemment illustrés dans la littérature. D'une part, deux études ont montré que doper HfO_2 ou ZrO_2 permet de stabiliser la phase tétragonale de grande constante diélectrique [Fischer2008] [Chalker2008]. D'autre part, le dépôt de La_2O_3 sur substrat de germanium permet de passer de façon significative l'interface [Mavrou2008] [Houssa2008].

I Etat structural et chimique de films ZrO_2 dopés au lanthane

Trois films minces d'épaisseur voisine de 12, 20 et 30 nm ont été déposés par ALD dans les mêmes conditions que ceux préparés sur substrat de silicium en modifiant le rapport d'injection du lanthane ce qui a induit une faible concentration de cet élément dans les films. Nous les noterons de façon générale $La-ZrO_2$ pour ZrO_2 dopé au lanthane. Le substrat de germanium a été préalablement traité par HF pour éliminer la couche native d'oxyde. La faible température de fusion du germanium conduit à une faible température d'activation des dopants, voisine de 400-500°C. C'est la raison pour laquelle le traitement de recuit dans le cas du substrat de germanium n'est réalisé qu'à 400°C. Il est effectué sous N_2 pendant 60s.

Tous ces films ont été observés en vue plane pour définir leur état structural mais seuls les films d'épaisseur 12 nm (brut d'élaboration et recuit) ont été observés en section transverse en haute résolution et en STEM-EELS.

I-A Morphologie des films bruts d'élaboration et recuits

Les images de la Figure 6-1 illustrent la configuration en section transverse du film d'épaisseur 12 nm brut d'élaboration et 13 nm recuit. Les deux films sont complètement cristallisés, les cristallites se développant depuis l'interface avec le substrat jusqu'à la surface du film. Ceci confère aux films une certaine rugosité d'environ 2 nm. Le diamètre des cristallites est voisin de 10 ± 4 nm pour cette épaisseur de film et ne change pas de façon significative lorsque l'épaisseur du film augmente (Tableau 6-1).



12 nm La-ZrO₂ brut d'élaboration



Figure 6-1 : images MEHR à faible grossissement rendant compte de la rugosité des films La-ZrO₂ déposés sur germanium.

Les films ALD ZrO₂ dopés au lanthane et déposés sur germanium, recuits ou non, sont totalement cristallins.

I-B Etat structural et chimique de l'interface

D'un point de vue structural, les images haute résolution de la Figure 6-2 montrent clairement que les cristaux à base de ZrO₂ se développent directement à partir de l'interface et qu'aucune couche interfaciale étendue n'est présente. Cependant, la surface du germanium du film recuit présente une plus grande rugosité que celle du film brut d'élaboration.

L'organisation structurale en surface du germanium est confuse en certains endroits sur une profondeur pouvant atteindre 1 à 2 nm. De façon évidente, cette interface perturbée signe une consommation irrégulière de la surface du germanium.

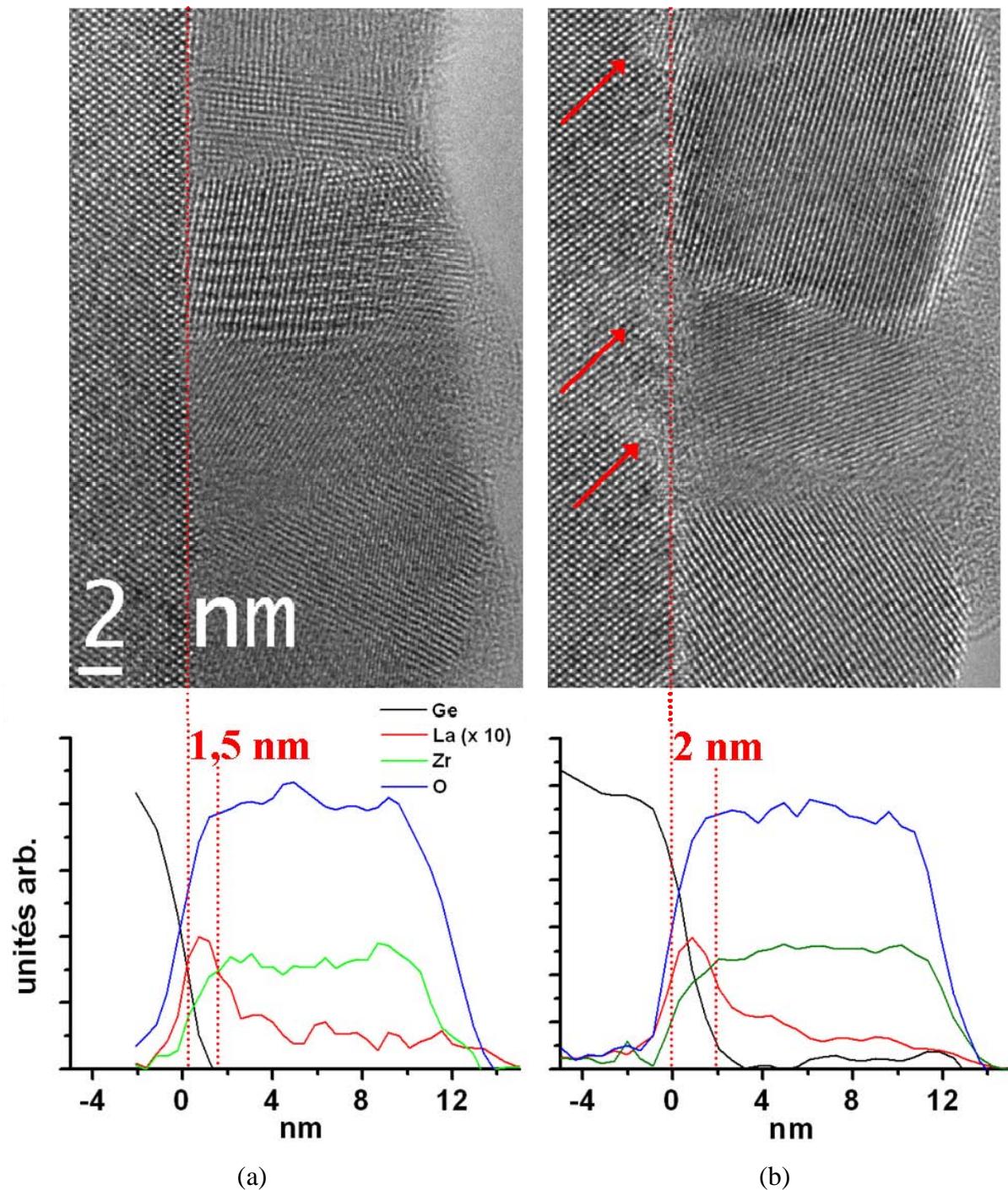


Figure 6-2 : Modification de l'interface de film ZrO_2 dopés au lanthane après recuit à $400^\circ C$ sous N_2 pendant 60s. Image MEHR et profils EELS (b) avant recuit et (b) après recuit. Les flèches sur l'image MEHR montrent les lieux de consommation du germanium.

D'un point de vue chimique, les profils élémentaires des différents éléments analysés (Ge, Zr, La et O) sont similaires dans les deux films. Bien que l'épaisseur structurale soit nulle pour ces films, il est possible de définir une épaisseur chimique T_C dont la limite supérieure est définie par la profondeur de pénétration du germanium dans le film (de façon similaire aux films déposés sur silicium). Cette distance est sensiblement plus grande pour le film recuit ($T_{C, \text{recuit}} = 2 \text{ nm}$) par rapport au film brut d'élaboration ($T_{C, \text{brut d'élaboration}} = 1,5 \text{ nm}$). Ceci traduit la présence d'une plus grande quantité de germanium pour une même profondeur dans le film recuit par rapport au film brut d'élaboration.

Dans les deux films, le profil du lanthane démarre dès la surface du substrat tandis que le profil du zirconium démarre environ 0,5 nm plus tard. Ceci est probablement le résultat du choix du premier cycle ALD, qui commence par celui du lanthane dans le cas de ces films. Nous avons aussi analysé l'état d'interface d'un film brut d'élaboration de même épaisseur, préparé avec un premier cycle ALD ZrO_2 et nous avons obtenu dans ce cas le démarrage du zirconium et du lanthane dès la surface du substrat.

En deçà de la distance T_C , la composition chimique du film est variable. Le profil de concentration du germanium décroît tandis que ceux de l'oxygène et du zirconium croissent. Le profil du lanthane a une forme triangulaire dans cette région. Il croît et atteint une valeur maximum environ au milieu de l'épaisseur T_C puis décroît progressivement. Le lanthane est donc concentré près de la zone d'interface avec la valeur maximale du rapport La/Zr proche de 0,1. La formation d'un germanate (Ge-O-La) à cet endroit a été confirmée par des analyses XPS faites à MDM.

Au-delà de T_C , les profils du zirconium et de l'oxygène sont constants avec un rapport Zr/O voisin de 0,5. La concentration en lanthane devient faible dans cette région, voisine de La/Zr = 0,02-0,03.

L'interface entre le substrat de germanium et le film cristallin est direct tandis que, chimiquement, il existe une zone peu étendue d'environ 2 nm de composition de type germanate où la concentration en lanthane (0,1) est 4 à 5 fois plus importante qu'au sein du film ZrO_2 dopé au lanthane (0,02-0,03).

I-C Etat chimique et structural en fonction de l'épaisseur du film

I-C.1 Analyses ToF-SIMS en fonction de l'épaisseur des films

Nos résultats STEM-EELS peuvent être complétés par les résultats d'analyse ToF-SIMS réalisés à MDM sur l'ensemble des trois films bruts d'élaboration et recuits (Figure 6-3 et Figure 6-4). Ces profils ne sont pas quantitatifs quand à la profondeur et à l'intensité du signal. Cependant, comme nous l'avons vu en STEM-EELS, dans tous les cas, une interface stable et riche en germanium est présente (profils noirs). Le profil LaO (bleu) n'est pas modifié par le recuit, de même que le profil relatif au zirconium reste invariable (vert pour les films bruts d'élaboration et rouge pour les films recuits). En revanche, le profil ^{70}Ge s'annule dans la profondeur des films bruts d'élaboration alors qu'il révèle une diffusion du germanium jusqu'à la surface du film après recuit. A cause du manque d'échantillons références, nous ne sommes pas en mesure de fournir de données quantitatives concernant la proportion de germanium dans les films La-ZrO₂. Néanmoins, si nous partons du principe qu'aucune variation significative des signaux de la matrice (ZrO₂, ZrO, LaO) n'est observée après recuit, nous pouvons déduire que la concentration du germanium est bien inférieure à 1-2%. En effet, une concentration en germanium supérieure à cette valeur impliquerait une modification de la composition de la matrice et par conséquent des variations fortes de la distribution d'ions secondaires. La présence de germanium dans ces films n'a pas été mise en évidence en EELS du fait du seuil de détection du germanium limité à environ 5%. Cependant, ce résultat est cohérent avec le fait que nous avions observé une profondeur de pénétration du germanium dans le film plus importante dans le film recuit par rapport au film brut d'élaboration. Si l'on suppose que le germanium dans la couche provient d'une consommation du substrat, ce résultat permet aussi de comprendre la modification de la rugosité de surface du germanium mise en évidence en MEHR dans les films recuits. Le processus de consommation du substrat est très certainement le résultat de l'oxydation du substrat en cours de recuit qui conduit à la formation de GeO₂ et de sa décomposition consécutive par interaction avec le germanium du substrat selon le schéma réactionnel proposé par Kamata [Kamata2008] : $\text{GeO}_2 + \text{Ge} \rightarrow 2 \text{GeO}$ (solide) ou 2GeO (gaz) vers 400°C.

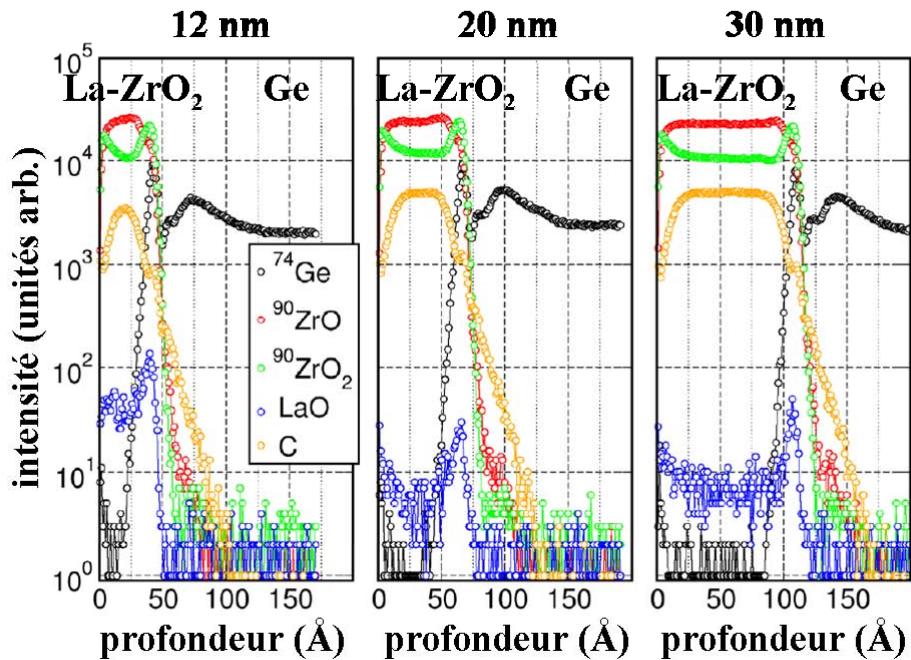


Figure 6-3 : analyses ToF-SIMS des films ZrO_2 dopés au lanthane d'épaisseur 12, 20 et 30 nm bruts d'élaboration.

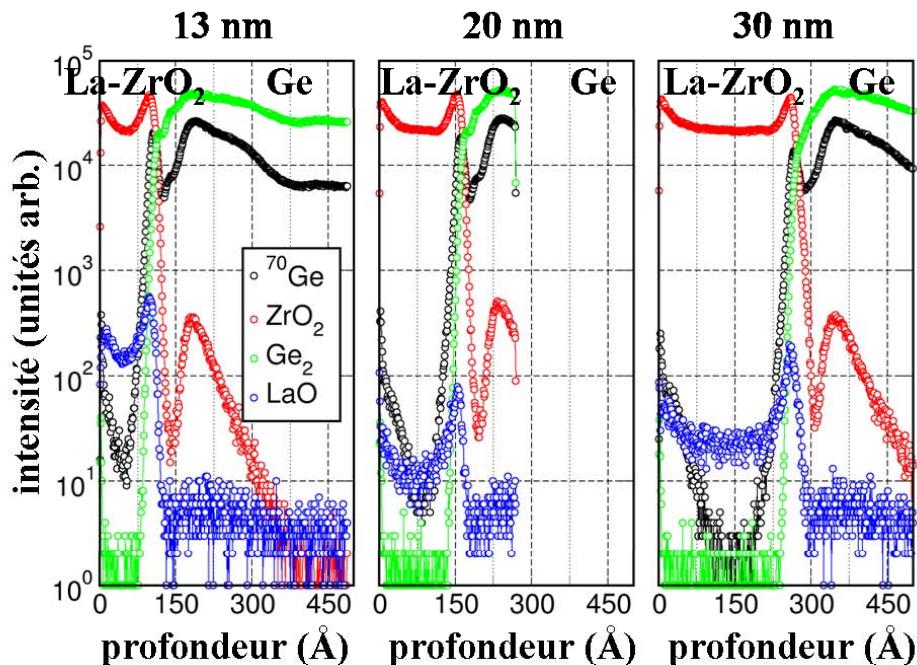


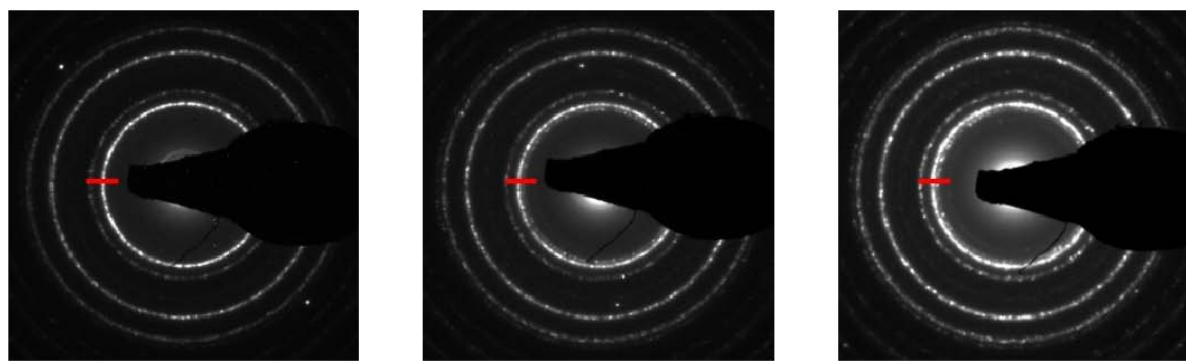
Figure 6-4 : analyses ToF-SIMS des films ZrO_2 dopés au lanthane d'épaisseur 13, 19 et 29 nm recuits mettant en évidence la diffusion du germanium dans les films recuits.

Le germanium diffuse en très faible concentration (inférieure à 5%) au sein des films après recuit.

épaisseur (nm) brut/recuit	taille des nanocristaux (nm)	brut d'élaboration phases cristallographiques	recuit 400°C 60s sous N ₂ (1 mbar) taille des nanocristaux (nm)	phases cristallographiques
12/13	9,6 ± 4,4	c-/te-ZrO ₂	8,8 ± 4,2	c-/te-ZrO ₂
20/19	9,8 ± 4,6	c-/te-ZrO ₂ (+ 4% m-ZrO ₂)*	8,6 ± 4,6	c-/te-ZrO ₂ (+ 10% m-ZrO ₂)*
30/29	12,0 ± 4,8	c-/te-ZrO ₂ (+ 9% m-ZrO ₂)*	8,6 ± 4,0	c-/te-ZrO ₂ (+ 21% m-ZrO ₂)*

Tableau 6-1 : taille des nanocristaux et phases cristallographiques présentes dans les films La-ZrO₂ bruts d'élaboration et recuits.

*La proportion de ZrO₂ monoclinique indiquée entre parenthèse a été déterminée en transformant les diagrammes d'anneaux constitués de points discrets en diagramme continu d'après la méthode illustrée au chapitre 4, I-B, fig.7 et en évaluant le rapport des deux anneaux principaux des structures m-ZrO₂(-111) et c-/te-ZrO₂(111/101). Elle ne peut donc être quantitative car seuls les nanocristaux en axe de zone contribuent à la diffraction. Elle reste cependant indicative.



12 nm brut d'élaboration

20 nm brut d'élaboration

30 nm recuit

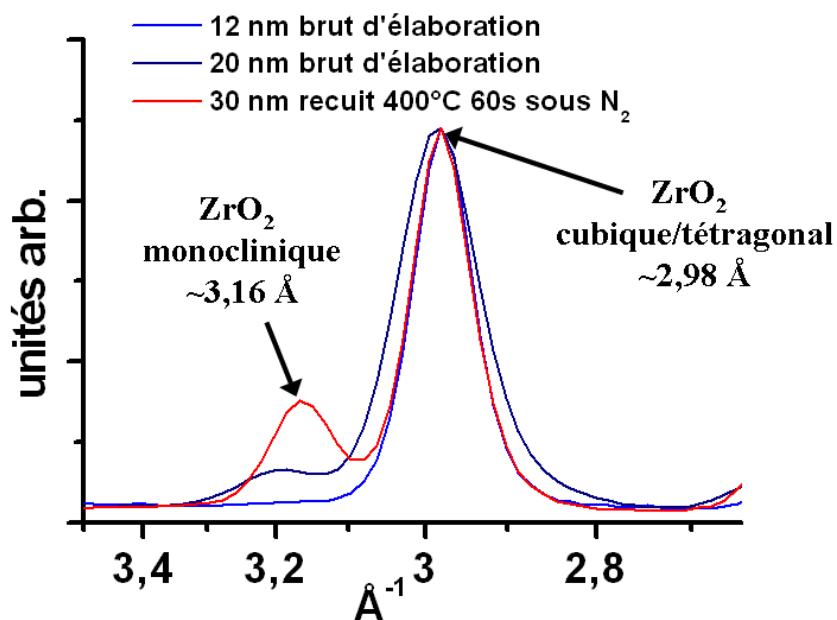


Figure 6-5 : diffraction électronique et profils correspondants rendant compte de l'apparition de la phase monoclinique de ZrO₂ dans les films épais et/ou recuits.

I-C.2 Phases stabilisées en fonction de l'épaisseur des films

Les résultats de l'analyse des diagrammes de diffraction électronique des films bruts d'élaboration et recuits en fonction de leur épaisseur sont résumés dans le Tableau 6-1. Dans tous les cas, la phase cristalline majoritaire est la phase c-ZrO₂ et/ou te-ZrO₂. Cependant, lorsque l'épaisseur des films augmente ou lorsque les films sont recuits, une contribution mineure mais visible de la phase monoclinique apparaît (Figure 6-5).

La phase monoclinique apparaît en faible proportion dans les films de plus de 20 nm d'épaisseur et augmente avec le recuit à 400°C sous N₂ pendant 60s.

II Propriétés électriques

II-A CET, κ et état chimique des films

Des valeurs de CET ont été déterminées à partir de mesures de capacité en accumulation à 100 kHz pour l'ensemble des trois films bruts d'élaboration et recuits. Les courbes CET vs épaisseur du film La-ZrO₂ correspondantes sont regroupées sur la Figure 6-6. Il apparaît clairement que les films recuits, avec des CET plus faibles à même épaisseur, sont de meilleurs diélectriques que les films bruts d'élaboration.

L'analyse de la droite obtenue pour les films non recuits conduit à une valeur de la permittivité de la phase cristalline égale à $\kappa \sim 29 \pm 1$ et à la prise en compte d'une couche interfaciale entre le germanium et le film cristallin d'épaisseur équivalente proche de 1,5-2 nm déterminée par l'intersection de la droite avec l'ordonnée à l'origine. La valeur élevée de la constante diélectrique est tout à fait en accord avec une phase stabilisée ZrO₂ dopée au lanthane plutôt de structure cubique. Il semblerait que la faible proportion de phase monoclinique dans les films épais bruts d'élaboration n'est pas suffisante pour modifier la constante diélectrique globale de la phase cristalline. L'épaisseur équivalente de la couche interfaciale peut être décrite par une couche chimique de type germanate, d'environ 1,5 nm

d'épaisseur physique, telle que nous l'avons mesurée en STEM-EELS et de permittivité proche de 4 pour satisfaire la valeur de l'épaisseur équivalente.

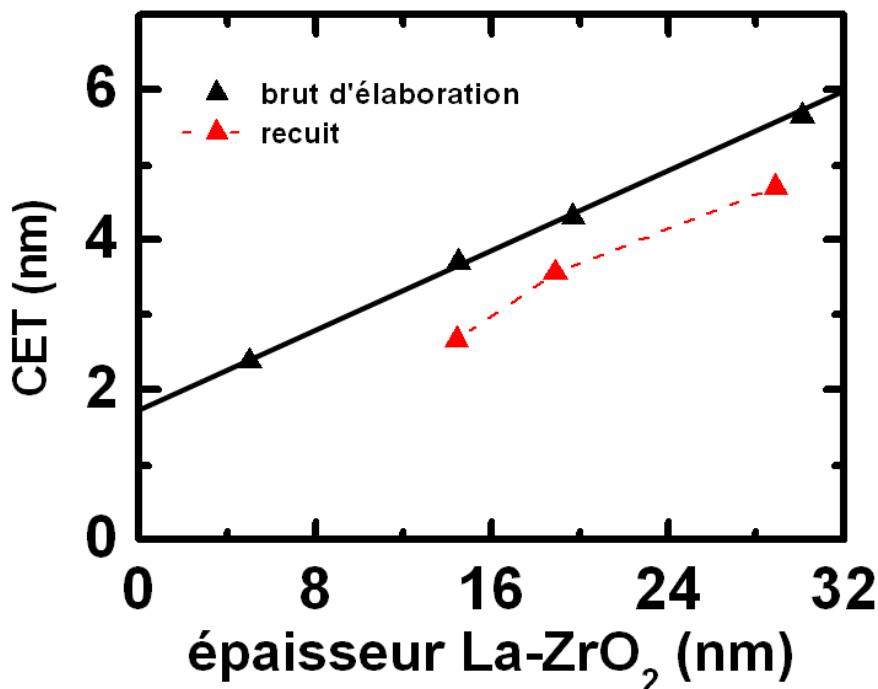


Figure 6-6 : courbe CET vs épaisseur du film ZrO₂ dopé au lanthane.

La situation est différente pour les films recuits car le tracé de la courbe CET vs épaisseur du film La-ZrO₂ n'est pas linéaire. Il n'est donc pas possible d'en retirer les paramètres du film (κ , CET_{IL}). En revanche, nous pouvons appliquer le modèle de deux capacités en série au film recuit d'épaisseur 13 nm que nous avons analysé en STEM-EELS. La première capacité de l'empilement décrit la couche interfaciale chimique d'épaisseur 2 nm tandis que la seconde capacité décrit la phase cristalline dopée au lanthane et au germanium. Si nous prenons pour la couche interfaciale une valeur de permittivité supérieure à celle utilisée pour celle de l'échantillon brut ($\kappa \sim 4,8$) en accord avec une densification de cette couche révélée par XPS sur des films très minces, nous obtenons pour la couche cristalline une constante diélectrique élevée, voisine de 40, qui correspond à la structure tétragonale de la phase ZrO₂. Cette permittivité est en assez bon accord avec les valeurs expérimentales de la littérature déterminées pour une phase germanate de lanthane, respectivement 5,8 [Song2007] et 9 [Mavrou2008]. Nous pouvons penser que la valeur élevée de la permittivité du film nanocristallisé est le résultat du dopage du film avec le germanium, seul élément supplémentaire dans la couche par rapport au cas du film brut d'élaboration. Le rôle stabilisateur de la phase tétragonale de ZrO₂ joué par germanium et proposé dans la littérature

[Tsipas2008] [Fischer 2008] est ici confirmé par le fait que des variations de propriétés électriques en fonction de l'épaisseur des films recuits sont accompagnées de modifications du profil du germanium. En effet, nous pouvons noter sur les profils ToF-SIMS de la Figure 6-4 que des régions plus pauvres en germanium sont observées dans les films les plus épais (20 et 30 nm). Or, si nous appliquons le modèle de deux capacités en série pour les deux films recuits d'épaisseur 20 et 30 nm en prenant en compte les caractéristiques de la même couche interfaciale que celles du film de 13 nm (2 nm et $\kappa \sim 4,8$) , alors la permittivité estimée pour les films épais est sensiblement la même, voisine de 34. Cette valeur plus faible peut être directement liée à la plus faible concentration de germanium dans ces films sans oublier cependant que la proportion de la phase monoclinique de plus faible constante diélectrique ($\kappa \sim 20$) que nous avons estimée en diffraction électronique devient aussi plus importante dans ces deux films.

La phase cristalline des films bruts d'élaboration dopés au lanthane a une permittivité de 29 équivalente à celle de la phase c-ZrO₂.

La phase cristalline du film mince (13 nm) recuit dopés au lanthane et au germanium a une permittivité voisine de 40 équivalente à celle de la phase te-ZrO₂. Le germanium est responsable de la stabilisation de la phase tétragonale.

II-B D_{it} et état chimique et structural d'interface

Les valeurs de D_{it} mesurées sur les différents films sont relativement basses : voisines de 5.10^{11} eV⁻¹.cm⁻² pour les films bruts d'élaboration et $1-2.10^{12}$ eV⁻¹.cm⁻² pour les films recuits. L'état chimique de l'interface est similaire dans les films recuits ou non. Notamment, l'incorporation de lanthane dans la couche interfaciale, tendant à former un germanate au dessus de la surface du germanium, est certainement responsable de ces valeurs plutôt faibles [Mavrou2008]. Par ailleurs, l'état structural de l'interface des films recuits, étant perturbé à cause de la consommation irrégulière de germanium le long de l'interface en cours de recuit, est probablement responsable des valeurs plus élevées de D_{it} pour les films recuits.

Les valeurs relativement faibles de D_{it} sont le résultat de la présence d'une couche interfaciale incorporant du lanthane.

Conclusion

Les films minces à base de ZrO_2 dopés au lanthane, déposés par ALD sur substrat de germanium nettoyé de son oxyde, sont totalement cristallisés avec une interface structurale directe avec le germanium. Que le film soit recuit ou non, la région juste au dessus de l'interface est riche en lanthane et contient du germanium de type germanate. Ceci conduit à des valeurs de densités d'états d'interface relativement faibles. Le profil élémentaire du lanthane est le même dans le film brut d'élaboration et recuit avec une très faible concentration en lanthane dans le film ($\text{La/Zr} \sim 0,025$). Par ailleurs, le germanium du substrat est consommé au cours du recuit et diffuse dans la couche. Ceci confère au film cristallin recuit (13 nm d'épaisseur) une permittivité élevée, voisine de 40, proche de celle de la phase te- ZrO_2 . Le film cristallin brut d'élaboration a une permittivité de 29, proche de celle de la phase c- ZrO_2 .

Ces différentes analyses ont confirmé le rôle que peut jouer le germanium dans la stabilisation de la phase tétragonale de ZrO_2 ainsi que le rôle de passivation que joue le lanthane vis-à-vis du germanium lorsqu'il est incorporé près de la zone interfaciale. Finalement, l'association d'un substrat ayant une grande mobilité de porteurs avec un film diélectrique de grande permittivité réalisant une interface de relativement faible densité de défauts peut être réalisée. Ce résultat est très encourageant pour le système Ge/ ZrO_2 dopé au lanthane.

Références

- [Chalker2008] P. R. Chalker, M. Werner, S. Romani, R. J. Potter, K. Black, H. C. Aspinall, A. C. Jones, C. Z. Zhao, S. Taylor et P. N. Heys, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 182911 (2008)
- [Delabie2007] A. Delabie, F. Bellenger, M. Houssa, T. Conard, S. Van Elshocht, M. Caymax, M. Heyns et M. Meuris, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 082904 (2007)
- [Fischer2008] D. Fischer et A. Kersch, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012908 (2008)
- [Houssa2008] M. Houssa, G. Pourtois, M. Caymax, M. Meuris et M. M. Heyns, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 242101 (2008)
- [Kamata2005] Y. Kamata, Y. Kamimuta, T. Ino et A. Nishiyama, *Jap. J. Appl. Phys.* **44**(4B), 2323 (2005)
- [Kamata2006] Y. Kamata, Y. Kamimuta, T. Ino, R. Iijima, M. Koyama et A. Nishiyama, *Jap. J. Appl. Phys.* **45**, 5651 (2006)
- [Kamata2008] Y. Kamata, *Materials Today* **11**(1-2), 30 (2008)
- [Kim2003] H. Kim, C. O. Chui, K. C. Saraswat et P. C. McIntyre, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2647 (2003)
- [Mavrou2008] G. Mavrou, S. Galata, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, Y. Panayiotatos, A. Dimoulas, E. K. Evangelou, J. W. Seo et C. Dieker, *J. Appl. Phys.* **103**, 014506 (2008)
- [Molle2006] A. Molle, Md N. K. Bhuiyan, G. Tallarida et M. Fanciulli, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 083504 (2006)
- [Na2008] H. J. Na, J. C. Lee, D. Heh, P. Sivasubramani, P. D. Kirsch, J. W. Oh, P. Majhi, S. Rivillon, Y. J. Chabal, B. H. Lee et R. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 192115 (2008)
- [Oh2004] J. Oh et J. C. Campbell, *J. Electron. Mater.* **33**, 364 (2004)
- [Oh2007] J. Oh, P. Majhi, C. Y. Kang, J.-W. Yang, H.-H. Tseng et R. Jammy, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 202102 (2007)
- [Prabhakaran2000] K. Prabhakaran, F. Maeda, Y. Watanabe et T. Ogino, *Appl. Phys. Lett.* **76**(16), 2244 (2000)
- [Schmeisser1986] D. Schmeisser, R. D. Schnell, A. Bogen, F. J. Himpsel, D. Rieger, G. Landgren et J. F. Morar, *Surf. Sci.* **172**(2), 455 (1986)
- [Song2007] J. Song, K. Kakushima, P. Ahmet, K. Tsutsui, N. Sugii, T. Hattori, H. Iwai, *Microelec. Eng.* **84**, 2336 (2007)

- [Sze1981] M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (Wiley, New-York, 1981)
- [Tsipas2008] P. Tsipas, S. N. Volkos, A. Sotiropoulos, S. F. Galata, G. Mavrou, D. Tsoutsou, Y. Panayiotatos, A. Dimoulas, C. Marchiori et J. Fompeyrine, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 082904 (2008)
- [Zou2007] X. Zou, J. P. Xu, C. X. Li et P. T. Lai, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 163502 (2007)

Conclusion générale

Le remplacement de la silice dans les dispositifs de la nanoélectronique tels que les transistors CMOS ou encore les mémoires non volatile (NVM) et vive dynamique (DRAM) s'est imposé au cours des années 2000. En effet, elle ne remplit plus son rôle d'isolant entre la grille et le substrat semi-conducteur puisque la miniaturisation des composants lui impose une épaisseur inférieure au nanomètre, ce qui rend le dispositif sujet au courant de fuite par effet tunnel direct entre la grille et le substrat. Pour continuer la miniaturisation tout en augmentant les performances, le nouveau diélectrique doit posséder une grande permittivité mais également satisfaire à plusieurs critères de sélection comme par exemple une largeur de bande interdite suffisante ou une faible réactivité avec le silicium. Le nitrate de silicium (Si_3N_4 , $\kappa \sim 7,8$) voire les silicates d'hafnium (par exemple HfSiO_4 , $\kappa \sim 11$) sont des matériaux déjà utilisés mais ne présentent qu'une évolution à court terme. Les progrès technologiques définis par l'ITRS imposent des diélectriques de permittivités bien plus élevées. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à des matériaux dont les permittivités sont supérieures à 25.

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre du projet européen REALISE (2006-2009) dont les objectifs sont de permettre l'élaboration par dépôt chimique de couches atomiques (ALD) d'oxydes de terre rare avec un contrôle subnanométrique et de permettre l'intégration de ces films minces dans les mémoires et les composants innovants.

Nous nous sommes investis dans l'étude de films minces déposés par ALD et caractérisés électriquement à MDM. Nous avons utilisé la microscopie électronique en

transmission (MET) et la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) utilisée en mode balayage (STEM) pour l'étude des propriétés structurales et chimiques à l'échelle nanométrique. Les paramètres cristallographiques du film (état de cristallisation, structure cristallographique, taille des nanocristaux) ainsi que les mesures d'épaisseur de la couche interfaciale (structurale et chimique) et les mesures électriques ont été confrontés de façon à discuter des valeurs de la constante diélectrique κ des différentes couches du film et de la densité d'états d'interface D_{it} .

Avant d'exposer les résultats des études sur les films minces à grande permittivité à base de l'oxyde de terre rare La_2O_3 et de l'oxyde d'élément de transition ZrO_2 contenant du lanthane, nous avons souhaité faire une synthèse bibliographique sur les dispositifs de la nanoélectronique et les contraintes qu'ils imposent pour le choix du diélectrique de grille susceptible de devenir une alternative à la silice. Compte tenu de la multiplicité des applications (mémoire, logique), il apparaît que ce choix ne sera pas universel en termes de matériaux comme cela l'était pour la silice. En effet, la feuille de route ITRS témoigne de critères des cahiers des charges devenant de plus en plus diversifiés et complexes. Néanmoins, pour nous guider dans nos démarches de recherche, une liste de critères généraux peut-être dégagée concernant notamment les propriétés intrinsèques du diélectrique et les propriétés extrinsèques résultant de son association avec un substrat et une grille.

Une seconde synthèse bibliographique nous a paru nécessaire pour évaluer à partir des nombreux résultats de la littérature les avantages et inconvénients des oxydes de métaux de transition / terres rares, matériaux que nous avons choisis pour notre travail de thèse comme alternative à SiO_2 en nanoélectronique. Les oxydes de terres rares, de rayon ionique plus élevé que les éléments de transition Zr et Hf, sont vite apparus beaucoup moins stable et plus réactifs que les oxydes de métaux de transition. Ces deux familles d'oxydes possèdent cependant des structures de bandes adaptées aux substrats d'actualité, Si et Ge, et peuvent cristalliser dans des phases de grande permittivité allant de 25 à 45. La passivation du substrat semiconducteur vis-à-vis de ces matériaux diélectriques reste le point majeur à solutionner. Parmi les méthodes de dépôts de films minces, la méthode ALD semble la plus mûre pour une transposition sur site industriel. Cependant, un effort sur le développement des précurseurs et des processus d'élaboration, notamment pour les oxydes de terres rares reste nécessaire.

Les outils de mesure et de modélisation mis en œuvre dans la collaboration entre le laboratoire italien MDM et le CEMES basés sur des caractérisations structurale, chimique et électrique à l'échelle macroscopique et nanométrique ont été indispensables pour bien connaître l'architecture des empilements diélectriques et leurs performances électriques. Ces méthodes s'appuient sur des caractérisations classiques en diffraction de rayons X, ellipsométrie spectroscopique, spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier et plus sophistiquées comme la spectroscopie de photoélectrons ou la spectroscopie de masse d'ions secondaires par temps de vol, sur des mesures électriques de capacité-tension et de conductance-tension, C-V et Gp-V et enfin sur des analyses très locales de structure et d'organisation chimique en microscopie électronique en transmission, microscopie électronique à haute résolution et spectroscopie de perte d'énergie d'électrons utilisée en mode balayage. Des modèles électriques (capacités en série, Hill-Coleman) et des calculs *ab initio* de densités d'états ont été très utiles pour interpréter les mesures électriques et les structures fines au seuil des distributions caractéristiques observées en EELS.

Le premier système que nous avons étudié concerne le sesquioxide du premier élément de la série des terres rares, La_2O_3 , déposé sur silicium. Il a une structure de bande adaptée par rapport au silicium mais présente le désavantage d'être très réactif, que ce soit avec le substrat ou l'air ambiant. Nous avons aussi mis en évidence une réactivité non discutée à notre connaissance dans la littérature vis-à-vis du fluor, très probablement activée sous l'action du faisceau d'électrons du microscope électronique à transmission. Nos objectifs concernaient la stabilisation de sa phase hexagonale de constante diélectrique plus élevée que celle de la phase cubique ($\kappa \sim 27 / 17$) et le contrôle de sa réactivité avec le silicium. Nous les avons en partie atteints, en particulier par la recherche d'une combinaison de précurseurs ALD du lanthane et de l'oxygène adaptée. Cependant, si la phase hexagonale de grande permittivité a pu être stabilisée pour des épaisseurs relativement faibles de diélectrique (environ 20 nm) moyennant des conditions de recuit particulières, l'épaisseur de la couche interfaciale de composition silicate et de faible constante diélectrique ($\kappa \sim 11$) n'a pas pu être réduite à moins de 5 nm. Ce dernier résultat, ajouté au fait que la phase hexagonale n'est pas stable à l'air, constitue un frein majeur pour son utilisation dans les composants électroniques des années à venir.

Nous avons alors considéré le composé binaire ZrO_2 connu théoriquement pour sa grande permittivité. Comme La_2O_3 , sa structure de bandes vis-à-vis du silicium et du

germanium est convenable. Des films ALD ont été préparés à MDM en incorporant une proportion variable de lanthane. L'objectif était de stabiliser la phase cubique ou tétragonale aux dépends de la phase monoclinique de plus faible constante diélectrique ($\kappa(m\text{-ZrO}_2) \sim 20$, $\kappa(c\text{-ZrO}_2) \sim 30$, $\kappa(te\text{-ZrO}_2) \sim 40$). Effectivement, l'étude des films LaZrO_x ($\text{La/Zr} \sim 0,15$) déposés sur substrat de silicium a démontré que le lanthane jouait effectivement le rôle de retardateur à la cristallisation d'une part, et à l'apparition de la phase monoclinique d'autre part, lorsque l'épaisseur des films augmente ou que le film subit un traitement de recuit. Notamment, nous montrons que la constante diélectrique de films d'épaisseur comprise entre 5 et 23 nm est voisine de 30, valeur similaire à celle de la phase cubique de ZrO_2 . Cependant, une couche interfaciale composée principalement de silice et d'épaisseur toujours supérieure à 1 nm est présente et dégrade la valeur de l'épaisseur équivalente de l'oxyde bien que bénéfique pour le contrôle de la densité d'états d'interface, égale ici à $1\text{-}2 \text{ eV}^{-1}\text{.cm}^{-2}$.

Dans l'optique de prendre en considération les nouveaux substrats à grande mobilité de porteurs, nous avons continué le travail prometteur démarré avec ZrO_2 et son alliage avec le lanthane dans le cas de dépôts réalisés sur substrat de germanium. Pour cette étude, le taux d'incorporation du lanthane était faible ($\text{La/Zr} \sim 0,05$). Avec le germanium, la couche interfaciale structurale entre le film et le substrat est éliminée. Il existe cependant une couche interfaciale chimique riche en lanthane. Le germanium présent au dessus de la surface cristalline du substrat forme des liaisons de type germanate Ge-O-La . Cette organisation chimique résulte en amélioration significative de la densité d'états d'interface. Les films recuits ou non sont complètement cristallins. D'après l'évaluation des permittivités correspondantes, un film de 12 nm est plutôt stabilisé dans la phase cubique ($\kappa \sim 29$) à l'état brut de dépôt et dans sa phase tétragonale une fois recuit ($\kappa \sim 40$). La phase monoclinique apparaît en plus au-delà de 20 nm, surtout dans les films recuits. La stabilisation de la phase tétragonale à haute permittivité après recuit est expliquée par la diffusion du germanium du substrat dans la couche pendant l'étape de recuit à 400°C , le profil de concentration du lanthane étant similaire dans les films bruts d'élaboration et recuits.

En conclusion, le lanthane ne peut être envisagé seul sous forme d'oxyde binaire pour des applications en nanoélectronique. En revanche, à l'état d'élément d'alliage, il s'est révélé intéressant. Incorporé en faible proportion ($\text{La/Zr} \sim 0,15$) et de façon homogène dans des films à base de ZrO_2 déposés sur silicium, il a montré son caractère stabilisateur de la phase

cubique de grande permittivité. Incorporé de façon plus locale près de l'interface avec un substrat de germanium, il a induit une passivation de la surface du germanium en formant des liaisons de type germanate. Des travaux récents ont aussi montré le rôle qu'il peut jouer dans l'ajustement de la tension seuil et de la tension de bandes plates lorsqu'il est incorporé entre le substrat de silicium et le diélectrique HfO₂ ou même lorsqu'il est déposé en tant que couche protectrice d'oxyde de grille après recuit thermique à haute température [Narayanan2006]. L'oxyde de zirconium déposé sur germanium et associé au lanthane est un empilement très prometteur, notamment à cause de la grande valeur de la permittivité de sa phase tétragonale. Il reste cependant à maîtriser le rôle néfaste qu'induit le recuit thermique au delà de 400°C sur la rugosité d'interface et qui détruit l'effet bénéfique du lanthane. La combinaison dans un ternaire d'un élément de transition et d'une terre rare semble donc être une voie de recherche fructueuse en terme de comportement diélectrique et d'état d'interface avec le germanium. Sur la base de ce constat, la recherche de nouveaux systèmes similaires doit continuer comme par exemple le système Er-HfO₂. Il ne faut cependant pas oublier que ces résultats n'éclairent qu'une partie de l'étude beaucoup plus générale et complexe de l'empilement MOS et de son intégration dans un dispositif. Notamment, l'interface du diélectrique avec un métal de grille devrait être abordée de la même façon que celle que nous avons menée sur l'interface substrat/diélectrique en relation avec les mesures électriques.

En termes de méthodologie expérimentale, nous sommes persuadés que la microscopie électronique en transmission et ses techniques associées, notamment l'imagerie à haute résolution et la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons sont des méthodes d'investigation particulièrement bien adaptées à des études à l'échelle locale. Associées à d'autres méthodes spectroscopiques complémentaires comme la spectroscopie de photoélectrons et la spectroscopie de masse d'ions secondaires par temps de vol, elles sont incontournables pour l'étude d'empilements de couches très fines pour lesquelles la connaissance de l'organisation à l'échelle subnanométrique dans leur volume et aux interfaces est nécessaire si l'on veut comprendre les propriétés recherchées du dispositif final. Un atout essentiel est qu'elles procurent une visualisation directe de l'empilement, simultanée avec l'analyse spectroscopique. Pour finir, la modélisation est aujourd'hui un outil indispensable pour contribuer et assurer le succès de telles investigations. Le calcul des structures fines ELNES a été un support utile et doit être investi et utilisé de façon systématique. Par ailleurs, l'évaluation pertinente de la permittivité dans des empilements de couches diélectriques de natures différentes réalisée sur la base d'un simple modèle de condensateurs en série avec les paramètres topographique/chimique issus de mesures MET a été démontrée. Améliorer la

précision de la mesure de ces paramètres, notamment l'épaisseur chimique, est nécessaire si cette approche veut être rendue encore plus fiable dans le but de pallier, au moins dans une première approche, la méthode classique plus coûteuse en investissement qu'est l'établissement d'une courbe capacité vs épaisseur du film high- κ .

Référence

- [Narayanan2006] V. Narayanan, V. K. Paruchuri, N. A. Bojarczuk, B. P. Linder, B. Doris, Y. H. Kim, S. Zafar, J. Stathis, S. Brown, J. Arnold, M. Copel, M. Steen, E. Cartier, A. Callegari, P. Jamison, J. P. Locquet, D. L. Lacey, Y. Wang, P. E. Batson, P. Ronsheim, R. Jammy, M. P. Chudzik, M. Ieong, S. Guha, G. Shahidi, T. C. Chen, *VLSI Tech. Dig.* 178-179 (2006)

Annexe 1 : Paramètres d'élaboration des films étudiés

Films à base de La (ALD)

nom	état du substrat	La-source	O-source	T _g	épaisseur	recuit
MDM526	pSi(100) ox. chim.	La(Cp) ₃	H ₂ O	260	-	-
MDM597 thin	pSi(100) ox. chim.	La(Cp) ₃	H ₂ O	260	35 nm	-
MDM597 thick	pSi(100) ox. chim.	La(Cp) ₃	H ₂ O	260	150 nm	-
LHL065	pSi(100) ox. chim.	La(Cp) ₃	H ₂ O	260	~400 nm	-
LHL081 AG	nSi(100) traité HF	La(Cp) ₃	H ₂ O	260	30 nm	-
LHL081 600	nSi(100) traité HF	La(Cp) ₃	H ₂ O	260	24 nm	600°C 60s 1 mbar
LHL083 600	nSi(100) traité HF	La(Cp) ₃	H ₂ O	260	7-11 nm	600°C 60s 1 mbar
LHL084 AG	nSi(100) traité HF	La(Cp) ₃	H ₂ O	260	12 nm	-
LHL084 600	nSi(100) traité HF	La(Cp) ₃	H ₂ O	260	4-7 nm	600°C 60s 1 mbar
LHL085 AG	nSi(100) traité HF	La(Cp) ₃	H ₂ O	260	7 nm	-
LHL066 AG	pSi(100) traité HF	La(Cp) ₃	O ₃	260	28 nm	-
LHL066 600	pSi(100) traité HF	La(Cp) ₃	O ₃	260	16 nm	600°C 60s 1 mbar
SAV159 AG	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	O ₃	200	32 nm	-
SAV159 600	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	O ₃	200	37 nm	600°C 60s 1 mbar
SAV161 AG	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	O ₃	200	20 nm	-
SAV161 600	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	O ₃	200	21 nm	600°C 60s 1 mbar
SAV163 AG	Ge traité HF	La(^t PrCp) ₃	O ₃	200	9 nm	-
SAV163 400	Ge traité HF	La(^t PrCp) ₃	O ₃	200	9 nm	400°C 60 s N ₂
SAV164 AG	Ge traité HF	La(^t PrCp) ₃	O ₃	200	6 nm	-
SAV164 400	Ge traité HF	La(^t PrCp) ₃	O ₃	200	6 nm	400°C N ₂ 60 s

Films à base de La (e-beam) : empilement Si/SiO₂/La₂O₃/SiO₂

nom	T _g	épaisseur	recuit
Mircea AG	150	60 nm	-
Mircea 450°C	150	60 nm	450°C N ₂ 1h
Mircea 700°C	150	60 nm	700°C N ₂ 1h
Mircea 800°C	150	60 nm	800°C N ₂ 1h

Films LaZrO_x (ALD)

nom	état du substrat	La source	Zr source	O source	T _g	épaisseur	La:Zr	première couche	recuit
SAV200 AG	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(30 nm)	1:1	Zr	-
SAV200 600	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(30 nm)	1:1	Zr	600°C 60s 1 mbar
SAV210 AG	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(11 nm)	1:1	Zr	-
SAV210 600	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(11 nm)	1:1	Zr	600°C 60s 1 mbar
SAV203 AG	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	22 nm	1:4	Zr	-
SAV203 600	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	24 nm	1:4	Zr	600°C 60s 1 mbar
SAV209 AG	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	12 nm	1:4	Zr	-
SAV209 600	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	12 nm	1:4	Zr	600°C 60s 1 mbar
SAV218 AG	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	5 nm	1:4	Zr	-
SAV218 600	nSi(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	6 nm	1:4	Zr	600°C 60s 1 mbar
SAV284Si AG	Si(100) ox. chim.	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	15 nm	1:30	La	
SAV284Si 400	Si(100) ox. chim.	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	16 nm	1:30	La	400°C 60s N ₂
SAV287Si AG	Si(100) ox. chim.	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(30 nm)	1:30	La	
SAV287Si 400	Si(100) ox. chim.	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(30 nm)	1:30	La	400°C 60s N ₂
SAV283 AG	Ge(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(10 nm)	1:30	Zr	-
SAV283 400	Ge(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(10 nm)	1:30	Zr	400°C 60s N ₂
SAV284 AG	Ge(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	12 nm	1:30	La	-
SAV284 400	Ge(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(10 nm)	1:30	La	400°C 60s N ₂
SAV287 400	Ge(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(30 nm)	1:30	La	400°C 60s N ₂
SAV288 400	Ge(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(20 nm)	1:30	La	400°C 60s N ₂
SAV289 400	Ge(100) traité HF	La(^t PrCp) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(5 nm)	1:30	La	400°C 60s N ₂
ASMM 1868	Si ox. chim.	La(thd) ₃	ZrD-04	O ₃	300	(30 nm)	1:4	Zr	-
ASMM 2516	Si ox. chim.	La(thd) ₃	ZrD-04	O ₃	300	14 nm	1:4	Zr	-
ASMM 2517	TiN top planar	La(thd) ₃	ZrD-04	O ₃	300	11 nm	1:4	Zr	-

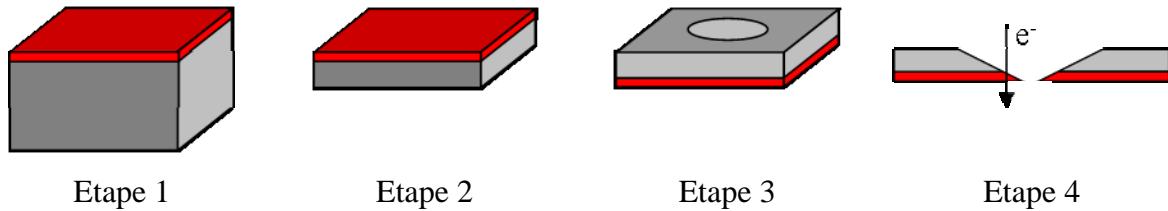
Annexe 2 : Préparation d'échantillons de MET

Pour l'observation en microscopie électronique, l'épaisseur de l'échantillon doit être très faible : typiquement 20-30 nm pour de la haute résolution et 40-80 nm pour une analyse en spectroscopie de perte d'énergie d'électrons. La préparation d'échantillon est un exercice délicat mais primordial car il conditionne le bon déroulement de l'observation MET.

Il existe communément deux types de préparation d'échantillon : la vue plane et la section transverse. Le choix de la préparation se fait en fonction des informations recherchées.

- ***La vue plane***

Dans cette configuration les électrons traversent l'échantillon perpendiculairement à l'interface. Les étapes de la préparation sont présentées dans la figure suivante :



Etape 1 : découpe à la scie à fil diamanté d'un carré de 2 mm de côté.

Etape 2 : polissage mécanique du substrat jusqu'à une épaisseur d'environ 20 μm .

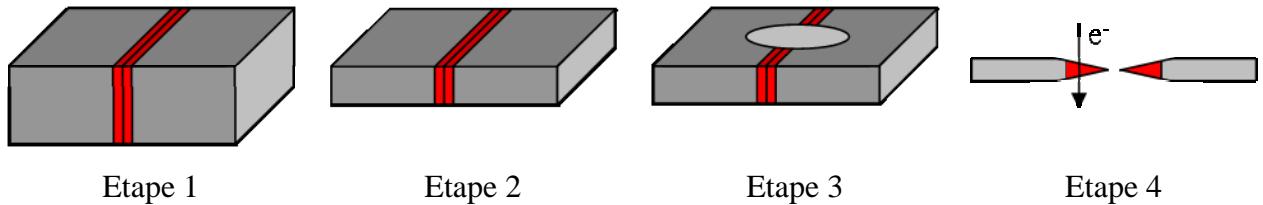
Etape 3 : polissage à la meuleuse concave pour atteindre une épaisseur au centre de la concavité d'environ 2-3 μm .

Etape 4 : attaque au PIPS (Polishing Ion Precision System) par le côté substrat pour ne pas altérer ou polluer la couche mince, jusqu'à obtention du trou.

- ***La section transverse***

Dans ce cas de figure, les électrons traversent l'échantillon parallèlement à l'interface.

La préparation suit la procédure suivante :



Etape 1 : collage des deux faces d'intérêt en regard.

Etape 2 : polissage mécanique du substrat jusqu'à une épaisseur d'environ 20 µm.

Etape 3 : polissage à la meuleuse concave pour atteindre une épaisseur au centre de la concavité d'environ 2-3 µm.

Etape 4 : attaque au PIPS des deux côtés jusqu'à obtention de parties fines au niveau de la zone d'intérêt.

Annexe 3 : Le microscope électronique à transmission

Un microscope électronique à transmission est constitué d'une colonne sous vide qui peut être dissociée en deux parties principales : la source d'illumination (canon à électrons et lentilles condenseur) et les bobines et diaphragmes permettant la formation de l'image sur l'écran. La Figure A3-1 montre le SACTEM que nous avons utilisé dans nos observations sur section transverse.



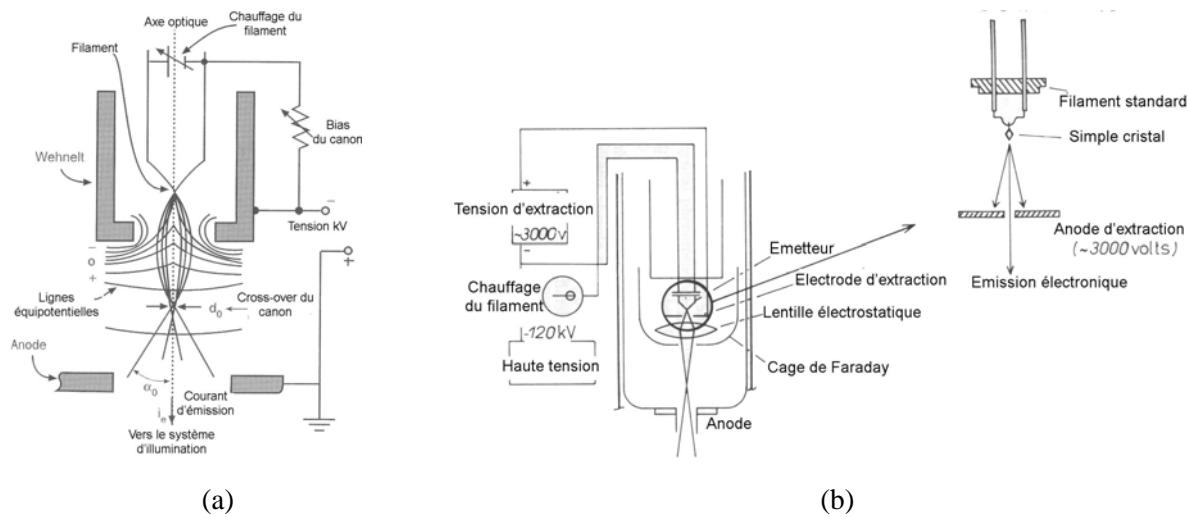
Figure A3-1 : SACTEM FEI *TecnaiTM F20*. Le correcteur d'aberration sphérique est situé sous la lentille objectif (partie brillante au niveau de la colonne).

- ***Le canon à électrons***

Deux types de canons existent actuellement : la canon thermoélectronique et le canon à effet de champ (Figure A3-2).

Le canon thermoélectronique est constitué d'un filament (typiquement LaB_6 ou W) chauffé à des températures avoisinant 2000°C . Les électrons émis sont attirés par l'anode portée à un fort potentiel positif et rencontrent en chemin le wehnelt. Ce dernier est chargé négativement et focalise les électrons en un point appelé cross-over, situé entre le wehnelt et l'anode, qui détermine la source optique du microscope. Les microscopes CM20 et CM30 du CEMES possèdent ce type de canon.

Dans le cas du canon à émission de champ, l'émission des électrons est régie par l'effet tunnel entre le filament (tungstène recouvert de zircone pour diminuer le travail de sortie) et l'anode soumise à un fort potentiel positif. Le filament utilisé est en forme de pointe, ce qui constitue directement la source optique du microscope. Le canon à émission de champ propose une brillance ($x 100-1000$) et une cohérence du faisceau d'électrons plus importantes que le canon thermoélectronique, mais nécessite un vide plus poussé. Le SACTEM possède un canon de ce type.



• *Trajet optique*

Le schéma du microscope électronique à transmission est présenté sur la Figure A3-3. Les électrons émis par le canon sont focalisés à l'aide de plusieurs lentilles condenseurs sur l'objet. Un diaphragme condenseur permet de limiter l'ouverture angulaire du faisceau au niveau de la source.

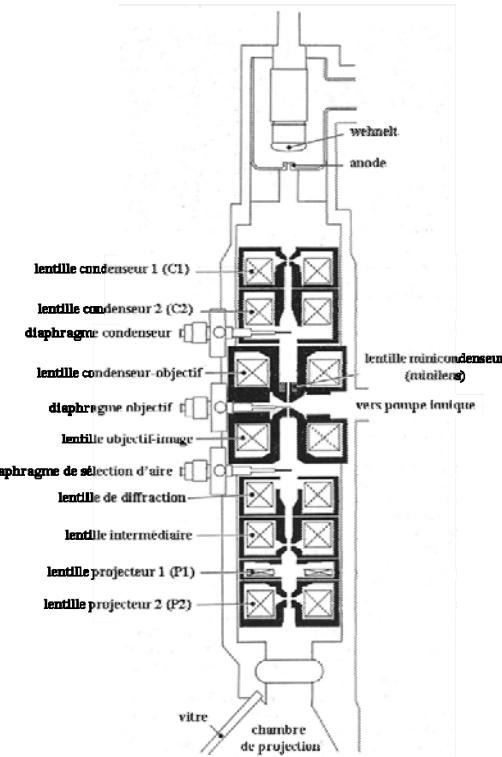


Figure A3-3 : coupe transversale du microscope électronique à transmission FEI.

Les électrons qui ont traversé l'échantillon sont focalisés au niveau du plan image de l'objectif grâce à la lentille objectif. Un diaphragme de contraste situé juste après la lentille objectif permet de sélectionner le ou les faisceaux diffractés qui vont contribuer à l'image. Il est ainsi possible de réaliser un champ clair en sélectionnant le faisceau central ou un champ sombre en sélectionnant un ou plusieurs faisceaux diffractés.

Enfin, des lentilles intermédiaires et des lentilles projecteurs permettent d'agrandir l'image obtenue pour la rendre visible à l'œil humain. Au final cette image est projetée sur l'écran du microscope ou sur une caméra située sous la colonne. Un dernier diaphragme, appelé diaphragme de sélection d'aire, est situé au niveau de la première image intermédiaire et permet de délimiter une zone de l'échantillon, notamment en diffraction électronique.

• ***Correcteur d'aberration sphérique***

Le trajet des électrons à travers les bobines électromagnétiques situées entre le canon et les détecteurs induit la présence de nombreuses aberrations. On peut les classer en trois catégories :

- aberrations géométriques (aberration de sphéricité, coma, courbure de champ, astigmatisme, distorsion)

- aberration chromatique
- aberration de charge d'espace.

Sans rentrer dans le détail de ces aberrations, notons que la résolution actuelle des MET est limitée par l'aberration de sphéricité.

Le SACTEM (FEI Tecnaï™ F20) est équipé d'un correcteur d'aberration de sphéricité constitué d'un ensemble de lentilles de transfert, de quadrupôles, d'octopôles et de dodécapôles situés sous la lentille objectif (Figure A3-4) [Haider1995]. Le principe du correcteur est d'introduire des éléments d'optique électronique qui produiraient une aberration sphérique négative, permettant de contrebalancer celle des lentilles rondes positive.

Un premier doublet permet de transférer l'image du plan coma-free au centre du premier dodécapôle. La correction de l'aberration de sphéricité est effectuée par les deux dodécapôles à l'intérieur desquels se trouve un autre doublet qui transfère l'image du centre du premier dodécapôle au centre du second avec un grandissement de 1. A la fin du dispositif est placée une lentille adaptatrice dont le rôle est de remplacer les images intermédiaires (en mode image et diffraction) pour que les lentilles de grandissement ne voient pas de différence entre la colonne avec ou sans le correcteur. Notons que la hauteur du correcteur (24 cm) est le fruit d'un compromis entre l'importance de l'aberration chromatique (de 1,3 à 1,7 mm) et de la taille de la colonne.

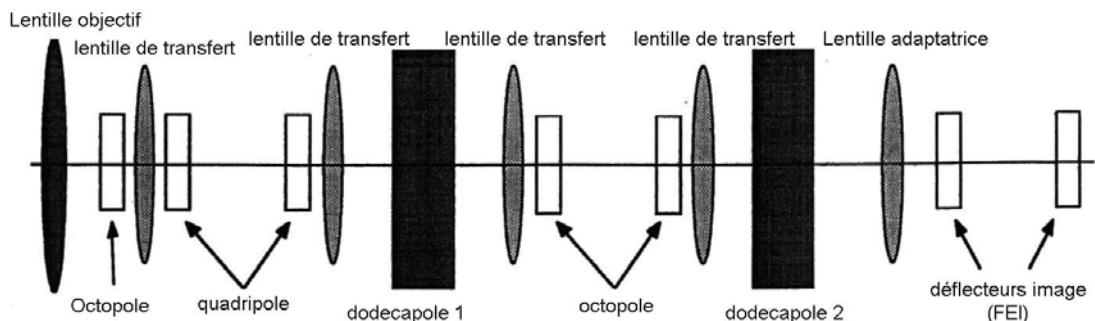


Figure A3-4 : schéma de principe d'un correcteur d'aberration de sphéricité [Haider1995].

Le premier effet du correcteur d'aberration sphérique est d'améliorer la résolution spatiale, de 2 à 1,2 Å dans le cas du SACTEM présent au CEMES.

Un autre effet important concerne la délocalisation. Lorsque l'aberration sphérique n'est pas corrigée, les images créées par le faisceau transmis d'une part et les faisceaux diffractés d'autre part ne se superposent pas parfaitement au niveau du plan image. Cela conduit à l'apparition de franges qui peuvent être assimilées à la présence de plans atomiques

hors de l'objet associé. Cette délocalisation du contraste est d'autant plus importante que le gradient de la phase associée à la fréquence spatiale des faisceaux diffractés est élevé. La Figure A3-5 représente la fonction de transfert de contraste de phase du microscope pour un coefficient d'aberration sphérique de 1,2 mm (courbe bleue) et nul (courbe rose). Lorsque la fréquence spatiale augmente, la variation de la courbe bleue devient plus importante que celle de la courbe rose et induit donc davantage d'effets de délocalisation. Notons que même dans le cas où l'aberration sphérique est corrigée, la délocalisation apparaît si on s'éloigne de la défocalisation nulle car des variations importantes peuvent ainsi apparaître dans la fonction de transfert.

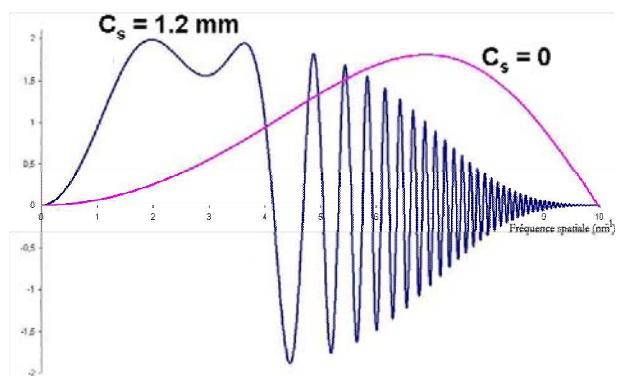


Figure A3-5 : fonction de transfert du Tecnaï F20 [Houdellier2006].

Dans le cas particulier de l'étude des interfaces, l'élimination de cette délocalisation est très importante car elle évite les erreurs d'interprétation dues à la présence de contraste pouvant faire croire à la présence de plans atomiques.

- ***Spectroscopie de perte d'énergie d'électrons - analyse élémentaire***

PRINCIPE DE LA METHODE EELS

Les électrons du faisceau incident qui traversent l'échantillon cèdent une partie de leur énergie aux électrons des atomes qui le constituent. Cette énergie dépend de l'élément chimique et de l'état quantique de l'électron receveur. Ces électrons sont collectés par le spectromètre de pertes d'énergie d'électrons qui est placé en dessous de la colonne du microscope électronique. A l'entrée du spectromètre, les électrons traversent l'optique multipolaire, qui aligne transversalement le faisceau d'électrons incidents et corrige jusqu'au

troisième ordre les aberrations du prisme magnétique. Au niveau de ce dernier, les électrons sont dispersés en fonction de leur énergie (Figure A3-6) pour former le spectre de pertes d'énergie d'électrons. La deuxième optique multipolaire permet de grandir le spectre et de le focaliser sur le scintillateur qui convertit le spectre d'électrons en photons, qui sont ensuite détectés et comptés par une caméra CCD.

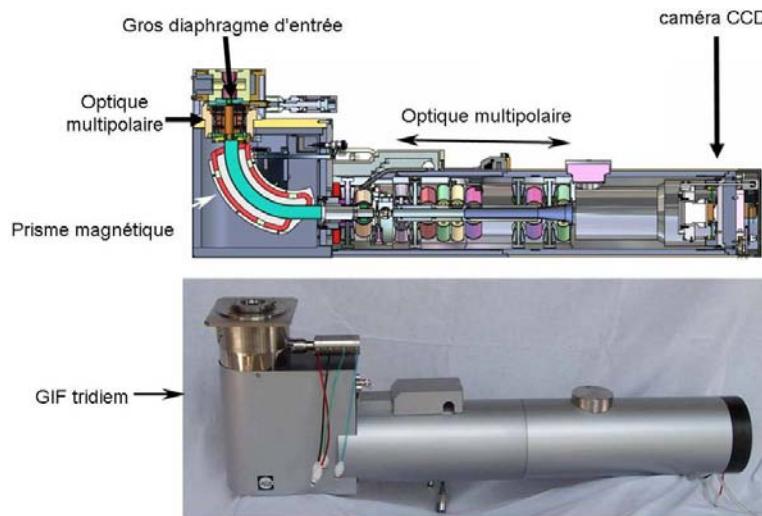


Figure A3-6 : schéma et photo d'un spectromètre EELS.

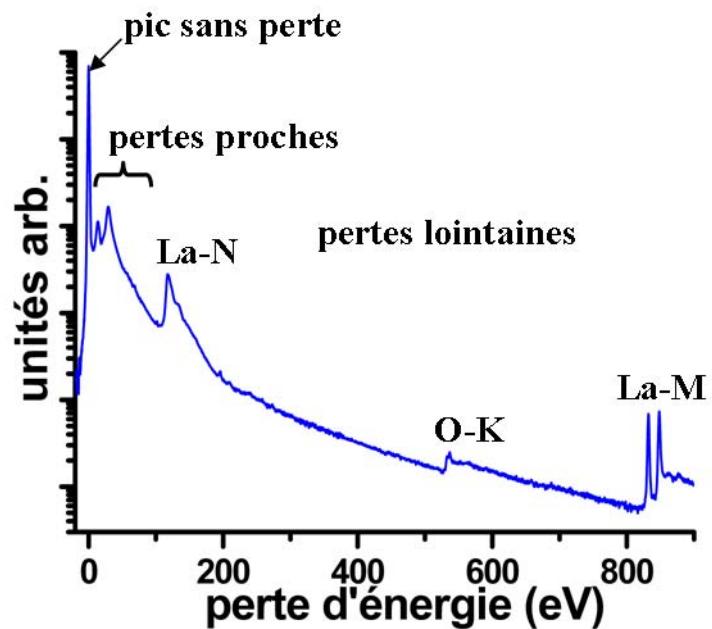


Figure A3-7 : spectre EELS de La_2O_3 dans la fenêtre d'énergie [0-900] eV. L'échelle d'intensité est logarithmique pour permettre la vision globale du spectre dont la dynamique est très importante.

Le spectre de pertes d'énergie d'électrons représente donc le nombre d'électrons collectés en fonction de la perte d'énergie qu'ils ont subie à la traversée de l'échantillon. Un spectre typique obtenu en EELS est représenté sur la Figure A3-7.

Il est caractérisé par un fond continu fortement décroissant sur lequel se superposent des signatures, visibles par des sauts d'intensité du signal à des énergies caractéristiques de la phase ou de l'élément analysé. Un spectre EELS est composé de trois parties (Figure A3-7) :

- Le pic sans perte, qui correspond comme son nom l'indique aux électrons qui ont traversé l'échantillon sans interagir avec la matière. Sa largeur à mi-hauteur détermine la résolution en énergie du spectre. Elle vaut dans nos conditions d'expérience 1,2 eV à 0,3 eV/canal ;
- Le domaine des faibles pertes d'énergie, dit des pertes proches, qui correspond aux excitations individuelles (transitions intra/interbandes) et collectives (plasmons) des électrons de valence (Figure A3-8). L'intervalle d'énergie est typiquement [0-plusieurs dizaines d'eV] ;
- Le domaine des pertes d'énergie lointaines qui correspond aux excitations d'électrons de niveau de cœur ($1s, 2s, 2p\dots$) vers un état de conduction inoccupé (Figure A3-8). Ces transitions sont représentées sur le spectre par des distributions en intensité, appelées distributions caractéristiques, dont l'énergie du seuil (premier saut en intensité) est caractéristique de l'élément analysé et de la nature de la transition électronique. L'énergie des seuils que nous considérons dans ce travail est comprise entre quelques dizaines d'eV et 2300 eV (Tableau A3-1).

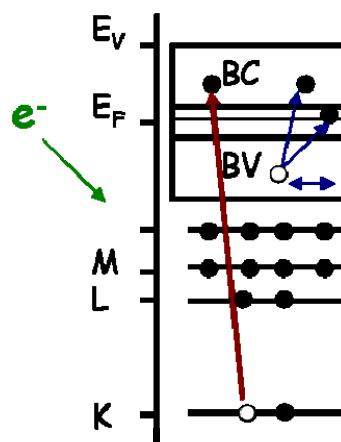


Figure A3-8 : transitions électroniques correspondant aux pertes proches (flèches bleues) et aux pertes lointaines (flèche rouge).

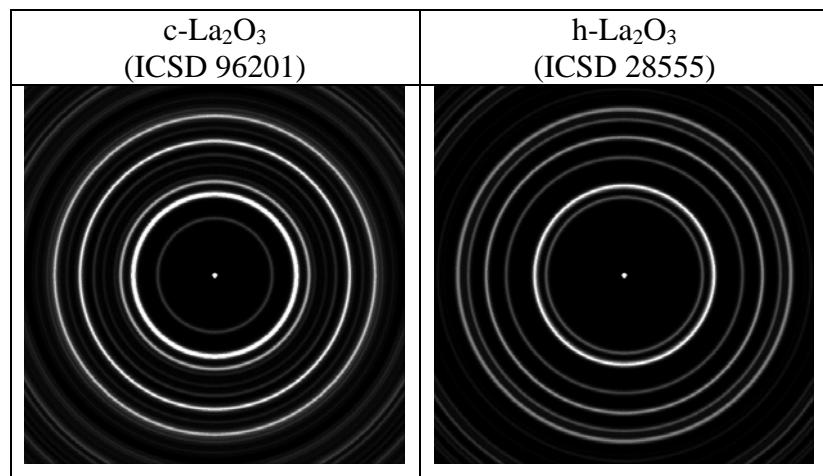
Le SACTEM possède un filtre en énergie de troisième génération, qui combine une correction d'aberration du spectromètre de troisième ordre avec une caméra CCD multi-port, haute vitesse et haute sensibilité. Elle possède 2048 canaux, ce qui permet d'avoir, à dispersion en énergie égale, un intervalle d'énergie deux fois plus étendu qu'une caméra 1024 canaux de génération antérieure. Ainsi, plusieurs signatures venant d'éléments différents peuvent être enregistrées dans une même fenêtre avec une résolution en énergie de l'ordre de l'eV permettant, à partir d'une seule acquisition, une analyse élémentaire quantitative et une analyse des structures fines aux seuils des distributions caractéristiques (cf ELNES).

Références

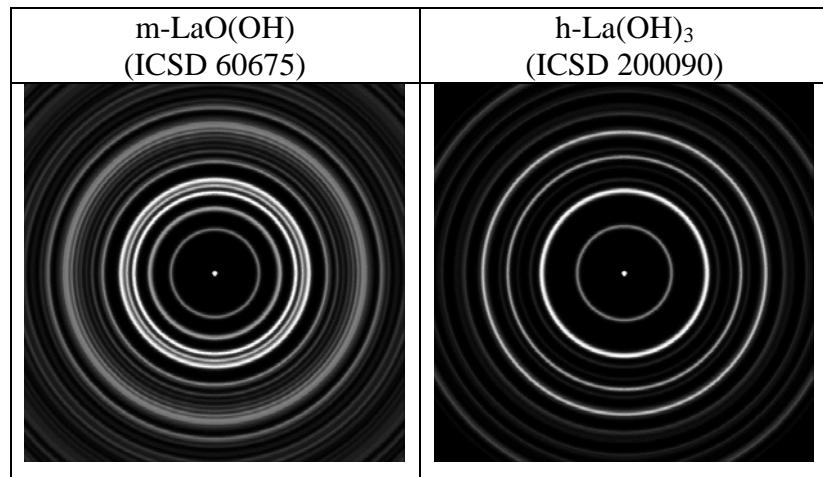
- [Egerton1996] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, second edition, Plenum Press, New York (1996)
- [Haider1995] M. Haider, G. Braunshausen, E. Schwan, *Optik* **99**(4), 167 (1995)
- [Hofer1993] F. Hofer et G. Kothleitner, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **4**, 539 (1993)
- [Houdellier2006] F. Houdellier, *Contribution au développement du CBED et de l'holographie HREM pour l'analyse des déformations de couches épitaxiées*, Thèse INSA n° 841 (2006)
- [Jeanguillaume1989] C. Jeanguillaume, C. Colliex, *Ultramicroscopy* **28**, 252 (1989)
- [Leapman1988] R. D. Leapman et C. R. Swyt, *Ultramicroscopy* **26**, 393 (1988)
- [Leapman1991] R. D. Leapman et J. A. Hunt, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **2**, 231 (1991)
- [Manoubi1990] T. Manoubi, M. Tencé, M. G. Walls et C. Colliex, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1**, 23 (1990)
- [Shuman1987] H. Shuman et A. P. Somlyo, *Ultramicroscopy* **21**, 23 (1987)
- [Tencé1995] M. Tencé, M. Quartuccio, C. Colliex, *Ultramicroscopy* **58**, 42 (1995)

Annexe 4 : Diagrammes de diffraction électronique simulés

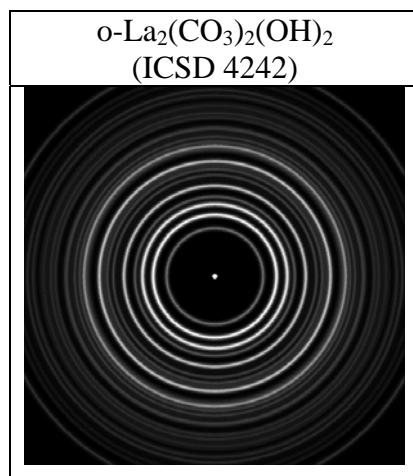
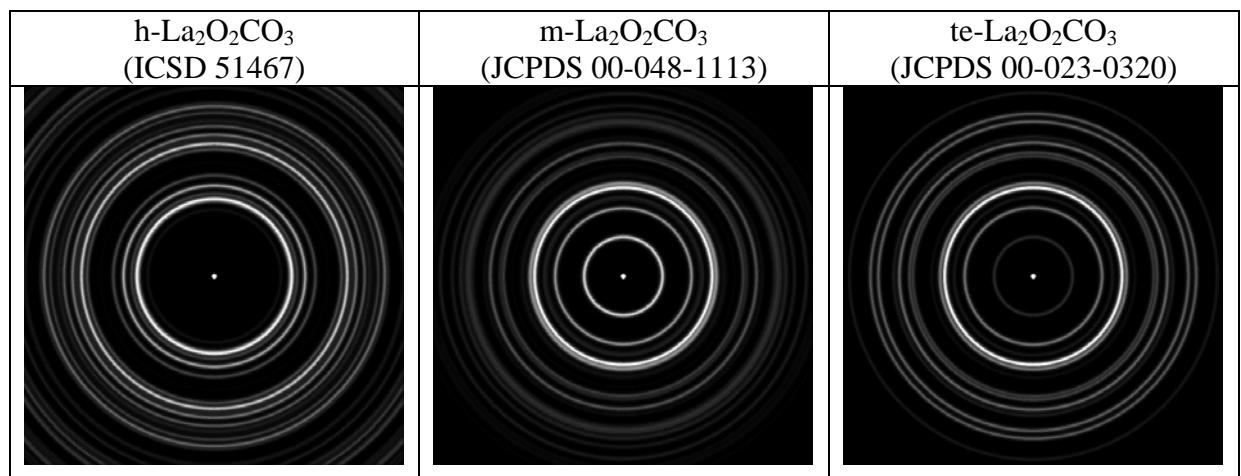
- *Composés à base de lanthane*



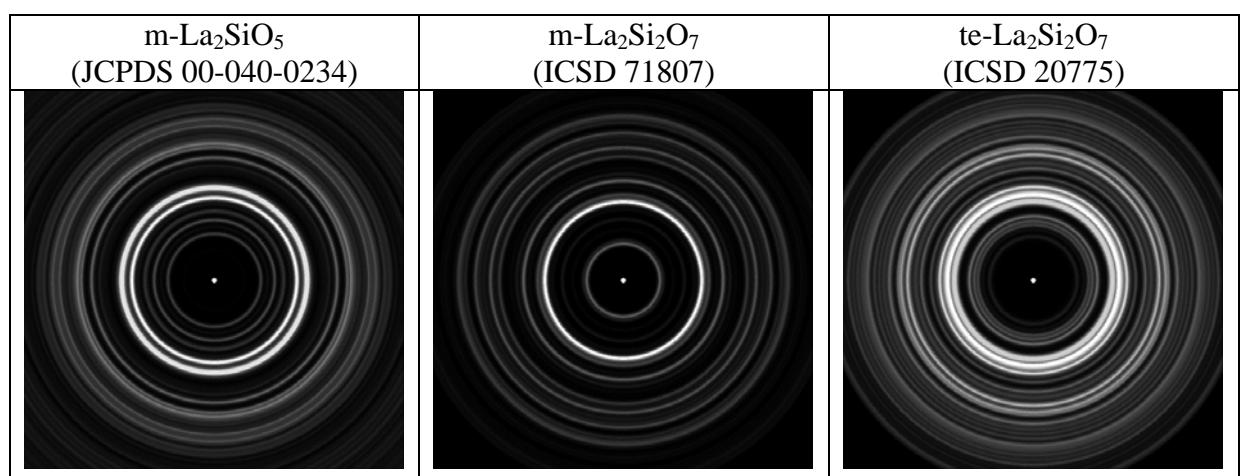
→ Hydrolyse



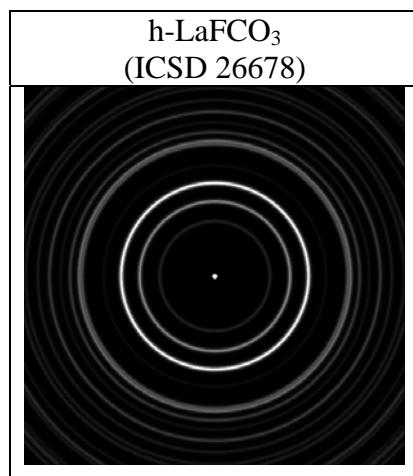
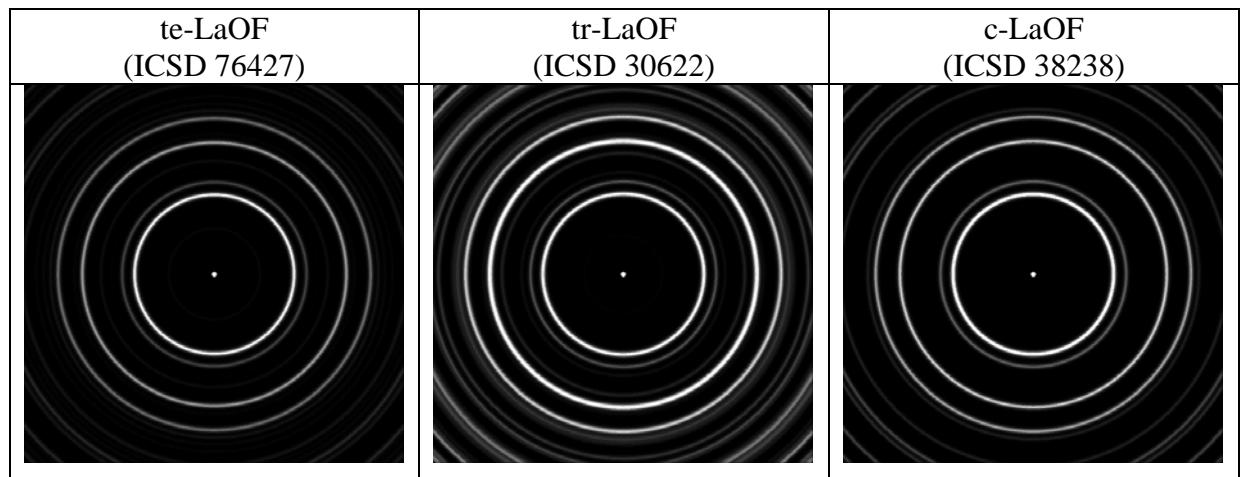
→ Carbonatation



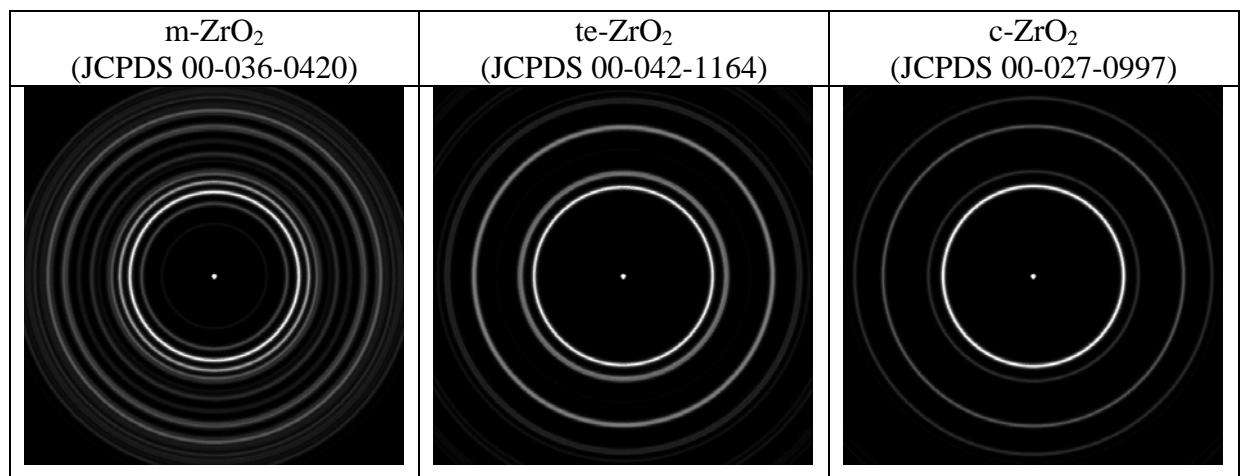
→ Réaction avec le silicium



→ Introduction du fluor



• *Composés à base de zirconium*



Annexe 5 : Calculs *ab initio* - ELNES

Le code FEFF8 [Ankudinov1998] et le code Wien2k [Schwarz2002] sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT = Density Functional Theory) établie en 1964-1965 par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg1964] [Kohn1965] qui permet de décrire l'état fondamental d'un ensemble d'électrons formant un système à N corps.

- ***Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

L'Hamiltonien décrivant le comportement d'un système à N électrons peut s'écrire, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\eta^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (\text{A5.01})$$

Soit :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{A5.02})$$

Avec \hat{T} l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, \hat{V}_{int} les interactions électron-électron et \hat{V}_{ext} les interactions électron-noyaux.

Cette équation est très complexe à résoudre à cause du potentiel d'interaction entre électrons. Pour tenter de la résoudre, Hohenberg, Kohn et Sham ont élaboré la théorie de la fonctionnelle de la densité et proposé l'utilisation de certaines approximations. En particulier, les théorèmes d'Hohenberg et Kohn, sur lesquels se base cette théorie, ainsi que les équations de Kohn et Sham seront rappelées.

Théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964)

Hohenberg et Kohn ont formulé les deux théorèmes suivants :

→ **Théorème 1 :** Il y a une correspondance univoque entre la densité électronique $n(\vec{r})$ d'un système d'électrons dans l'état fondamental et le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Il en résulte que la

valeur moyenne sur l'état fondamental d'une observable quelconque est une fonctionnelle de la densité électronique dans l'état fondamental.

→ **Théorème 2 :** Il existe une fonctionnelle universelle de la densité $F_{HK}[n]$, indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$, telle que :

$$F_{HK}[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \Psi \rangle \quad (\text{A5.03})$$

L'énergie totale de l'état fondamental peut maintenant s'écrire :

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[n] &= F_{HK}[n] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= T[n] + E_{int}[n] + E_{ext}[n] \end{aligned} \quad (\text{A5.04})$$

Cependant, il est impossible de calculer $F_{HK}[n]$.

Equations de Kohn et Sham (1965)

Kohn et Sham ont proposé l'existence d'un potentiel externe $V_{KS}(\vec{r})$ pour un système fictif d'électrons indépendants (sans interactions mutuelles) et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le système réel (avec interactions).

L'énergie totale de l'état fondamental s'écrit alors [Kohn1965] :

$$E_{V_{ext}}[n] = T_0[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + E_{ext}[n] \quad (\text{A5.05})$$

avec $T_0[n]$ la fonctionnelle pour l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et avec la même densité électronique dans l'état fondamental que celle du gaz d'électrons avec interactions, $E_H[n]$ la contribution de Hartree (répulsion électrostatique « classique » entre électrons) et $E_{xc}[n]$ la fonctionnelle qui représente l'énergie d'échange et de corrélation, donnée par :

$$E_{xc}[n] = E_{int}[n] - E_H[n] + T[n] - T_0[n] \quad (\text{A5.06})$$

Ainsi, le problème à N corps se résume maintenant à un problème d'électrons sans interaction soumis au potentiel de Kohn et Sham :

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{A5.07})$$

Avec V_{ext} le potentiel dû aux noyaux, V_H le potentiel de Hartree et V_{xc} le potentiel d'échange et de corrélation.

→ **Le potentiel de Hartree** $V_H(\vec{r})$ représente le potentiel de répulsion Coulombienne entre électrons, et s'exprime par :

$$V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} \quad (\text{A5.08})$$

→ **Le potentiel d'échange et de corrélation** $V_{xc}(\vec{r})$ représente les interactions entre électrons qui ne sont pas déjà prises en compte dans $V_H(\vec{r})$. Il peut s'exprimer dans le cadre de certaines approximations. En particulier, il existe deux approximations communément utilisées :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA = Generalised Gradient Approximation) [Perdew1992] [Perdew1996] exprime $V_{xc}[n(\vec{r})]$ en fonction de la densité électronique et du gradient de la fonction $n(\vec{r})$.
- L'approximation de la densité électronique locale (LDA = Local Density Approximation) [Lundqvist1983] [Dreizler1990] permet d'exprimer $V_{xc}[n(\vec{r})]$ de la façon suivante :

$$V_{xc}[n(\vec{r})] = \left. \frac{\partial n\epsilon_{xc}(n)}{\partial n} \right|_{n=n(\vec{r})} \quad (\text{A5.09})$$

avec $\epsilon_{xc}(n)$ l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité n . Dans la littérature plusieurs expressions analytiques de cette fonction existent.

Il est ainsi possible de calculer le potentiel de Hartree, le potentiel d'échange et de corrélation et l'énergie totale du système, à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

→ **Nécessité de calculs autocohérents** : la densité électronique dans l'état fondamental peut se calculer à partir du potentiel de Hartree V_H et du potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} , qui se calculent eux-mêmes à partir de cette même densité électronique dans l'état fondamental (équations de Kohn et Sham). Le système d'équations doit être résolu de manière autocohérente. Des itérations jusqu'à la convergence de $n(\vec{r}, E)$ sont nécessaires pour l'obtention finale de la densité d'états électronique.

- **Code Wien2k**

Le code Wien2k est basé sur la méthode FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves), dont l'objectif est de calculer les fonctions d'onde électroniques dans les solides cristallins en partitionnant l'espace en sphères atomiques (rayon R_α centrée en r_α) et espace interstitiel [Andersen1975] [Koelling1975] [Singh1994] [Sjöstedt2000] [Madsen2001]. Ce code permet de calculer la structure électronique d'un cristal infini avec des conditions aux limites périodiques. Les fonctions d'ondes $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ sont développées sur la base de fonctions $\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r})$ suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \quad \text{si } \vec{r} \in \text{espace interstitiel} \\ \phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{l,m} (A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha)) Y_{l,m}(\vec{r}) & \quad \text{(A5.10)} \\ & \quad \text{si } \vec{r} \in \text{sphère atomique de l'atome } \alpha \end{aligned}$$

avec \vec{k} le vecteur d'onde de Bloch et \vec{K} les vecteurs du réseau réciproque, V le volume de la cellule unité, $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$, $\vec{r}' = \frac{\vec{r}'}{\|\vec{r}'\|}$, $u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) = \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_l^\alpha}$ et $Y_{l,m}(\vec{r})$ les harmoniques sphériques. Il est alors possible de déduire les états de Bloch électroniques, qui seront utilisées dans les équations de Kohn et Sham :

$$\Psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^v \phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{A5.11})$$

avec v l'indice de bande.

Les coefficients $A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ et $B_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont déduits des conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée sur la surface des sphères atomiques. La précision de la méthode FLAPW est dépendante de la taille de la base. Typiquement, il faut que $K_{\max} R_\alpha^{\min} \approx 7.5 - 9.0$. Le calcul des fonctions de Bloch et des énergies propres associées permet de déterminer la densité d'états locale $n(\vec{r}, E)$ par une intégration sur la première zone de Brillouin (de volume V_{ZB}) du cristal et par une sommation sur les différentes bandes d'énergie :

$$n(\vec{r}, E) = \frac{1}{V_{ZB}} \sum_v \int_{\text{ZB}} \delta(E - E_v(\vec{k})) |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, E_v(\vec{k}))|^2 d^3 k \quad (\text{A5.12})$$

- **Code FEFF8**

Le code FEFF8 sépare l'espace en deux parties : les sphères atomiques, qui sont associées à un potentiel à symétrie sphérique, et la zone interstitielle correspondant à un potentiel constant.

Ce code permet de calculer la structure électronique d'un cluster d'atomes de taille suffisamment grande pour être représentatif du cristal infini (typiquement un cluster de 10 Å de rayon). La Figure A5-1 montre l'exemple du fichier input du composé c-La₂O₃.

```
* This feff8 input file was generated by WebAtoms 1.8 (Atoms 3.0beta10)
* Atoms written by and copyright (c) Bruce Ravel, 1998-2001
```

```
TITLE La2O3_cubique
```

```
* O K edge energy = 543.10 eV
```

```
EDGE   K
S02    1.0
```

```
*          pot      xsph     fms     paths   genfmt ff2chi
CONTROL 1        1        1        1        1        1
PRINT    1        0        0        0        0        0
```

```
*** ixc=0 means to use Hedin-Lundqvist
*          ixc  [ Vr  Vi ]
EXCHANGE 0        0.0    0.7
HOLE    1 1.0
```

```
*** Radius of small cluster for
*** self-consistency calculation
*** A sphere including 2 shells is
*** a good choice
*** l_scf = 0 for a solid, 1 for a molecule
*          r_scf [ l_scf  n_scf  ca ]
SCF      7.0
```

```
*** Upper limit of XANES calculation.
*** This *must* be uncommented to
*** make Feff calculate full multiple
*** scattering rather than a path expansion
*          kmax  [ delta_k  delta_e ]
XANES   5.0
```

```
*** Radius of cluster for Full Multiple
*** Scattering calculation
*** l_fms = 0 for a solid, 1 for a molecule
*          r_fms  l_fms
```

Figure A5-1 : fichier input de c-La₂O₃.

Le code FEFF8 se base sur la théorie des diffusions multiples [Ankudinov1998] [Ankudinov1996] [Rehr2000] [Ankudinov2000] [Ankudinov2002]. Cette théorie exprime la densité électronique locale comme le résultat des interférences entre les différentes ondes associées aux électrons diffusant sur les différents centres atomiques du cluster. L'ensemble des chemins de diffusion possibles est pris en compte.

Ce code permet de calculer la fonction de Green à un électron :

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_j \frac{\psi_j(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r}')}{E_j - E + i0^+} \quad (\text{A5.13})$$

en la décomposant en deux contributions distinctes :

- $G^c(\vec{r}, \vec{r}', E)$ est liée à l'atome central du cluster (qui sera l'atome absorbeur lorsque l'on calculera le spectre EELS) ;
- $G^{sc}(\vec{r}, \vec{r}', E)$ est liée aux événements de diffusion.

Au final, la fonction de Green s'écrit donc :

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = G^c(\vec{r}, \vec{r}', E) + G^{sc}(\vec{r}, \vec{r}', E) \quad (\text{A5.14})$$

Pour calculer la fonction de Green associée aux événements de diffusion G^{sc} , il est intéressant de la décomposer suivant les différents chemins de diffusion, en utilisant les éléments de matrice du propagateur libre G^0 et de la matrice de diffusion t .

De manière simplifiée, on peut écrire :

$$G^{sc} = G^0 t G^0 + G^0 t G^0 t G^0 + K \quad (\text{A5.15})$$

Les différents termes de cette somme correspondent aux différents ordres de diffusion.

Un simple calcul matriciel permet d'écrire G^{sc} de la manière suivante :

$$G^{sc} = G^0 (1 - t G^0)^{-1} = (1 - G^0 t)^{-1} G^0 \quad (\text{A5.16})$$

A partir de la fonction de Green $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ calculée, on peut déduire la densité d'états locale par la relation :

$$n(\vec{r}, E) = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} G(\vec{r}, \vec{r}', E) \quad (\text{A5.17})$$

Il est important de noter que pour l'ensemble des calculs effectués par ce code, le nombre quantique orbital doit être choisi suffisamment grand. Dans nos calculs, $l_{max} = 3$.

• *Calcul du spectre EELS (ELNES)*

Le spectre EELS rend compte de la probabilité qu'à un électron de cœur de transiter vers un état de valence inoccupé, sous la perturbation du faisceau électronique.

Cette perturbation peut s'écrire :

$$\hat{W}(\vec{r}, t) = W(\vec{r}) e^{\frac{iEt}{\hbar}} = W_0 e^{i(\vec{q}\vec{r} - \frac{Et}{\hbar})} \quad (\text{A5.18})$$

avec E et \vec{q} l'énergie et le vecteur d'onde transférés.

La probabilité de transition par unité de temps d'un électron de cœur $|c\rangle$ d'énergie E_c

est donnée par la règle d'or de Fermi [Cohen-Tannoudji1977] :

$$P_{\psi_c}(E_c + E) = \frac{2\pi}{\eta} \sum_v |\langle v | W(\vec{r}) | c \rangle|^2 \delta(E_v - E_c - E) \quad (\text{A5.19})$$

où les caractéristiques des états de valence initialement inoccupés $|v\rangle$, d'énergie E_v , ont été calculées par Wien2k.

Il est possible d'exprimer cette probabilité de transition à partir de la fonction de Green calculée avec le code FEFF8, grâce à la relation :

$$\text{Im} G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \pi \sum_j \psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \delta(E - E_j) \quad (\text{A5.20})$$

Ce qui donne :

$$P_{\psi_c}(E_c + E) = \frac{2}{\eta} \int d^3r \int d^3r' \psi_c^*(\vec{r}') W^+(\vec{r}') \text{Im} G(\vec{r}, \vec{r}', E_c + E) W(\vec{r}) \psi_c(\vec{r}) \quad (\text{A5.21})$$

où $E_c + E \geq E_F$.

L'approximation dipolaire électrique permet d'exprimer simplement la perturbation $W(\vec{r})$:

$$W(\vec{r}) \approx i W_0 \vec{q} \vec{r} \quad (\text{A5.22})$$

Au final, le spectre EELS s'obtient en convoluant la probabilité de transition par unité de temps par une Lorentzienne dont la largeur Γ rend compte de la résolution expérimentale :

$$P_{\psi_c}^\Gamma(E_c + E) = \int_{E_F - E_c}^{\infty} P(E_c + E') \frac{\Gamma}{\pi \{(E - E')^2 + \Gamma^2\}} dE' \quad (\text{A5.23})$$

La prise en compte des effets liés à la présence du trou de cœur est indispensable. En effet, l'interaction attractive qui existe entre les électrons excités de la bande de conduction et le trou laissé dans la bande de valence modifie fortement les spectres.

FEFF8 résout ce problème en calculant *ab initio* le potentiel de Kohn et Sham et les fonctions d'onde des états de valence inoccupés qui interviennent dans l'équation en présence d'un trou de cœur totalement relaxé, c'est-à-dire sans peupler l'état de cœur concerné lors du calcul de la densité électronique [Rehr2000]. Les effets liés à la présence du trou de cœur peuvent également être pris en compte lorsqu'on calcule le spectre avec Wien2k.

Références

- [Andersen1975] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975)
- [Ankudinov1996] A. L. Ankudinov, S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, *Comp. Phys. Comm.* **98**, 359 (1996)
- [Ankudinov1998] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **58**(12), 7565 (1998)
- [Ankudinov2000] A. L. Ankudinov et J. J. Rehr, *Phys. Rev. B* **62**(4), 2437 (2000)
- [Ankudinov2002] A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims et H. Hung, *Phys. Rev. B* **65**(10), 104107 (2002)
- [Cohen-Tannoudji1997] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, in *Mécanique quantique*, Collection Enseignement des sciences, Hermann (1977)
- [Dreizler1990] R. M. Dreizler et E. K. U. Gross, in *Density Functional Theory*, Springer-Verlag (1990)
- [Hohenberg1964] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**(3B), 864 (1964)
- [Koelling1975] D. D. Koelling, G. O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975)
- [Kohn1965] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**(4A), 1133 (1965)
- [Lundqvist1983] S. Lundqvist, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, ed. By S. Lundqvist et N. H. March (Plenum, New-York, 1983)
- [Madsen2001] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt et L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001)
- [Perdew1992] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**(23), 13244 (1992)
- [Perdew1996] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865 (1996)
- [Rehr2000] J. J. Rehr et R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**(3), 621 (2000)
- [Schwarz2002] K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, *Comp. Phys. Comm.* **147**, 71 (2002)
- [Singh1994] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht and London (1994)
- [Sjöstedt2000] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000)

Titre: Films minces d'oxydes à grande permittivité pour la nanoélectronique : organisation structurale et chimique et propriétés diélectriques

Résumé :

Malgré les gros efforts de recherche consacrés depuis dix ans à l'étude de nouveaux films minces d'oxyde à grande permittivité κ pour remplacer la silice en microélectronique, les relations qui existent entre les propriétés structurales/chimiques et électriques de ces films restent encore peu explorées. Des films minces d'oxydes à base de zirconium et de lanthane, préparés par dépôt chimique de couches atomiques (ALD) sur substrats de silicium et/ou germanium, font l'objet de ce mémoire. Les paramètres quantitatifs relatifs à l'organisation à l'échelle nanométrique dans ces films et aux interfaces, déterminés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MEHR) et spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) mises en œuvre sur un microscope moderne, sont directement corrélés avec les propriétés électriques (κ et densité d'états d'interface D_{it}). Par recuit sous vide, le sesquioxyde La_2O_3 peut-être obtenu avec sa phase hexagonale de grande permittivité ($\kappa \sim 27$) mais il s'hydrolyse rapidement et une couche interfaciale amorphe étendue de type silicate et de faible permittivité se forme à l'interface avec le silicium. L'oxyde ternaire $\text{La}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($x \leq 0,2$) est non hygroscopique. Sur substrat de silicium et avec $x \sim 0,2$, il est stabilisé après recuit sous sa forme cubique ($\kappa \sim 30$) avec une couche interfaciale amorphe riche en silice peu étendue. Sur substrat de germanium et avec $x \sim 0,05$, il est stabilisé en contact direct avec le substrat sous sa forme tétragonale de plus grande permittivité ($\kappa \sim 40$) grâce à la diffusion du germanium dans le film. Le lanthane, présent surtout près de l'interface, forme un germanate qui diminue D_{it} . Ce travail a été développé dans le cadre du programme européen REALISE.

Title: High permittivity oxide thin films for nano-electronics: structural/chemical organization and dielectric properties

Summary:

Despite the considerable research work devoted since ten years to the study of new high permittivity (κ) thin films for replacing silica in microelectronics, the relationships that exist between the structural/chemical and electrical properties of the films are not widely studied today. Thin Zr- and La-based oxide films, prepared by atomic layer deposition on silicon and/or germanium, are considered in this work. Quantitative parameters in relation with the organization at the nanometre level in the films and at the interfaces, determined by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and electron energy-loss spectroscopy (EELS) operated on a modern electron microscope, are directly connected to electrical parameters such as κ and D_{it} (interface state density). After annealing under vacuum, the La_2O_3 sesquioxide can be obtained with its high permittivity hexagonal phase ($\kappa \sim 27$) but is not stable. It is hygroscopic and forms with the silicon substrate an extended amorphous interfacial layer silicate in composition. The $\text{La}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($x \leq 0.2$) ternary oxide is not hygroscopic. On a silicon substrate and with $x \sim 0.2$, it is stabilized in the cubic structure ($\kappa \sim 30$) with annealing and forms a silica-rich interfacial layer with a spatial extension limited to 1-2 nanometres. On a germanium substrate and with $x \sim 0.05$, the ternary is stabilized with the high permittivity tetragonal structure ($\kappa \sim 40$) due to germanium diffusion within the film and develops in direct contact with the substrate. Lanthanum is essentially present near the interface and forms a germanate that lowers the D_{it} . This work has been developed in line with the European program REALISE.