

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute
Température et Irradiation

THÈSE présentée par :
Mathias ALEMANY

soutenue le : **20 décembre 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité : Sciences des Matériaux

**Caractérisation de lacunes d'oxygène dans
les diélectriques à haute permittivité à
destination des transistors « High-k Metal
Gate ».**

THÈSE dirigée par :
M.-F. BARTHE

Directeur de recherche, CEMHTI, CNRS Orléans

RAPPORTEURS :
F. TUOMISTO
L. SANTINACCI

Professeur Dépt. Phys. Appl., Université d'Aalto, Finlande
Chargé de recherche, CINAM, Université d'Aix-Marseille

JURY

E. MILLION
D. DELERUYELLE
E. MILLON
F. BERTIN
M. GROS-JEAN

Professeur, GREMI, Université d'Orléans, Président du jury
Professeur, Institut de Nanotechnologies, INSA Lyon
Professeur, GREMI, Université d'Orléans
Ingénieur de recherche, HDR, CEA LETI Grenoble
Ingénieur de recherche, HDR, STMicroelectronics Crolles

Remerciements

Le lecteur de ce manuscrit de thèse pourrait penser que celui-ci résulte de l'aboutissement d'un travail individuel. La réalité en est tout autre. Les travaux présentés dans ces manuscrits sont le résultat de trois ans de recherches, de gestions, d'élaboration, d'expérimentations, d'observations, de traitements, de synthèses, de rédactions, réalisés au sein de trois organismes différents, STMicroelectronics, Le CEA-LETI, le CEMHTI, dépendant du CNRS à Orléans. Ces travaux n'auraient pu s'accomplir sans la participation de nombreuses personnes. Au travers de ces quelques lignes, je compte exprimer ma reconnaissance la plus sincère envers ces personnes qui m'ont accompagné durant ces trois années de thèse, de près ou de loin.

Mes premiers remerciements sont tout d'abord destinés à mes encadrants de thèses, pour leur disponibilité, pour du soutien et l'apport d'aides apporté à chaque moment de ce travail. En effet je peux me vanter d'avoir eu un encadrement de qualité, qui en plus de relever du l'excellence de l'expertise scientifique, s'est montré disponible et persévérant faces nombreux défis liés à cette thèse.

Mes remerciements s'adressent bien naturellement à ma directrice de thèse, Marie-France Barthe, déjà pour la confiance accordée pour travailler sur un sujet d'une certaine complexité, pour l'accueil au sein du laboratoire CEMHTI, pour m'avoir fait découvrir un aspect de la recherche scientifique plus fondamental, et de m'avoir donné l'opportunité d'exploiter un outil d'analyse rare qu'est la spectroscopie d'annihilation de positon. Je remercie également ma directrice pour la passion et la ferveur qu'elle a montré pour m'accompagner dans cette recherche. Marie-France, par son exigence, et au travers de discussions parfois difficiles, a su me montrer ce qu'est la rigueur et le sens du détail. Avec le recul, je me dis que je ne serais pas allé aussi loin dans certains aspects de ma thèse si Marie-France ne m'avait pas poussé dans mes derniers retranchements.

Je remercie Mickael Gros-Jean de STMicroelectronics qui en plus de m'avoir donné cette excellente l'opportunité de réaliser cette thèse, m'a suivi avec enthousiasme et avec intérêt. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec Mickael qui, en plus de son œil d'expert dans les propriétés électrostatiques des matériaux et en nanoélectronique, a su apporter sa confiance et son optimisme même durant les périodes les plus difficiles.

Je tiens à témoigner ma gratitude à François Bertin, pour m'avoir accordé sa confiance en m'accueillant au CEA-LETI, m'avoir fait découvrir la richesse et la complexité d'un service intégralement dédié à la caractérisation de la matière, où se côtoient une grande diversité d'instruments scientifiques. Je pense que peu de monde peut se vanter d'avoir obtenu une telle opportunité. Outre pour son expertise scientifique de grande qualité, je ne peux qu'exprimer ma grande reconnaissance envers François, monument de sagesse, peu avare en conseils de bon sens. Sans François, je pense que ma thèse aurait été bien différente.

Enfin, que serait alors cette section de remerciements, si j'oubliais Amal Chabli. Amal a également participé à la possibilité de découvrir cette fabuleuse plateforme de nano-caractérisation du CEA-LETI, en soutenant avec conviction ma candidature à ce sujet de thèse. Je suis reconnaissant de l'expertise scientifique apportée mais surtout, de la rigueur, de la méticulosité et de l'endurance qu'Amal m'a inculpées, valeurs essentielles pour mener à bien une recherche de qualité et qui me serviront tout au long de la carrière. Véritable force de travail, Amal s'est montré toujours présente, même dans les pires moments, pour me soutenir, pour me forcer à aller au-delà de mes possibilités. Je remercie également Amal pour ses qualités humaines, et lui dire que même si cela n'a pas été toujours très simple sur la fin, mon amitié en est toujours intact.

Bien sûr, je tiens à remercier, Christophe Verove, de STMicroelectronics Crolles, pour m'avoir intégré dans l'équipe Traitement Thermique, ainsi que toutes les personnes que j'ai pu côtoyer dans cette équipe et en

dehors, que ce soit pour leur contribution, que celle-ci soit infime ou majeure, ou tout simplement pour la bonne ambiance qui y règne. Je pense notamment à David Barje, qui s'est démené pour m'aider à récupérer des échantillons dans l'urgence, à Julien Ferrand, lui-même thésard à l'époque, pour m'avoir accompagné dans la découverte de la salle blanche et de l'environnement professionnel de STMicroelectronics en général, à Virginie Begun, qui m'a formé avec patience, à la machine de dépôt ALD... Je n'oublie évidemment pas Pascal Caubet pour les dépôts de TiN, même si, hélas, ces échantillons n'ont que peu été étudiés durant cette thèse. Je ne peux évidemment pas omettre d'exprimer une belle dédicace à Evan Oudot, collègue thésard, que je remercie pour les avancées apportées dans mes travaux, grâce à son expertise en caractérisation par décharge corona, mais que je remercie aussi, avant tout, pour ses qualités humaines, sa sympathie et son dévouement. Enfin, un grand merci à Gabriel Mugny, maître de la simulation sous UTOX, pour m'avoir permis de prendre en main ce logiciel crucial pour la compréhension des propriétés électrostatiques de nos échantillons, mais aussi pour sa disponibilité et sa sympathie. Et bien entendu, un grand merci également aux permanents, Yves Campidelli, Didier Dutartre, Clément Pribat, Vincent Mazzochi, Patrick Maury qui m'ont tous apporté, à un moment ou à un autre, aide, conseils, soutien, ou tout simplement sympathie et bonne humeur.

Du côté du CEMHTI à Orléans, je témoigne ma gratitude à Pierre Desgardin, pour avoir pris la disponibilité de me former, avec pédagogie, à l'utilisation de cette complexe machine de spectroscopie d'annihilation de positon, mais aussi tout simplement pour ses nombreux conseils importants et tout simplement pour sa sympathie. Merci également à Tayeb Belhabib et Moussa Sidibé, collègues post-docs, qui m'ont accompagné lors des premières prises en main du spectromètre à annihilation de positons, mais aussi pour leur accueil en tant que voisins du bureau et pour les longues et passionnantes discussions autour d'un café. Je ne peux oublier Jérôme Joseph, que je remercie chaleureusement pour m'avoir sorti de l'impasse lorsque j'étais en difficulté sur le spectromètre, et pour m'avoir permis d'utiliser sa superbe machine à recuit, intégralement fabriquée par ses soins. Je fais une énorme dédicace à William Asplet, collègue thésard, qui a eu la sympathie de prendre de son temps, alors que je demandais au dernier moment, de me sous-traiter des traitements de données, alors que je n'avais plus d'accès au logiciel VEPFIT. J'exprime une grande reconnaissance également à Emmanuel Autissier, qui a plus d'un tour disponible dans son sac, en cas de problèmes techniques. Un grand merci également à Jacques Botsoa, pour son soutien, ses conseils sensés, et tout simplement pour sa gentillesse. Bien sûr, je ne peux dire qu'un énorme merci à Martine Lapan, vaillante secrétaire du CEMHTI-site Cylcotron, pour son dévouement, sa grande patience (je n'étais pas le meilleur quand il s'agissait de tâches administratives, je le reconnais...) et pour sa gentillesse. Bien entendu, je suis redevable à Marie-France Rouiller, qui a pris le relais à Martine, à la suite de son départ à la retraite. J'exprime également ma reconnaissance, envers l'équipe irradiation du CEMHTI, avec qui j'ai travaillé. Enfin un sincère merci à l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyées durant mes missions au CEMHTI, de près ou de loin.

Bien que mon employeur soit STMicroelectronics Crolles, que mon laboratoire référent soit le CEMHTI, situé à Orléans tout comme mon école doctorale, la majeure partie des travaux de recherches constituant cette thèse de doctorat, se sont déroulés au sein du CEA-LETI à Grenoble.

Ainsi je remercie les responsables hiérarchiques de la PFNC et du laboratoire SCMC du CEA-LETI, Jean Claude Royer, Nicolas Lhermet, Frédéric Laugier et Vincent Delaye, pilote du service microscopie électronique, de m'avoir accueilli et permis de bénéficier de bonnes conditions de travail. De nombreuses personnes se sont investies pour me permettre de mener à bien cette recherche. Je voudrais commencer par exprimer toute ma gratitude pour Nicolas Bernier, qui fut un véritable partenaire pour le vaste chantier que représentait l'analyse du HfO₂ en microscopie électronique en transmission et pour m'avoir donné l'opportunité d'exploiter des instruments comme le MET Titan Ultimate. Outre le partenariat scientifique, je remercie également Nicolas pour sa sympathie, sa bonne humeur et sa disponibilité. Je ne peux être que reconnaissant envers l'équipe de la préparation d'échantillons MET, avec Guillaume Audoit, Hugo Dansas, Audrey Jannaud, et Nicolas Mollard pour s'être impliqué dans la préparation d'échantillon pour la MET. Je remercie Hugo et Audrey, grâce à qui j'ai pu obtenir des lamelles de qualité gravées au FIB, et je remercie

Nicolas Mollard pour m'avoir formé à la fabrication de lame par le polissage mécanique par Tripode, et pour m'avoir donné de nombreux conseils pour optimiser la technique. Je tiens également à remercier le personnel de la PFNC, pour l'aide apporté dans les caractérisations générales des dépôts de HfO_2 étudiés au cours de ces travaux. Je pense notamment à Nicolas Vaxélaire pour la DRX, Eugénie Martinez pour le XPS, Denise Muyard pour les observations MEB, Christophe Licitra pour l'ellipsométrie, Adeline Grenier pour la sonde atomique... J'exprime ma gratitude plus particulièrement à François Pierre et à Névine Rochat, avec qui j'ai eu une collaboration plus importante pour mener à bien les mesures RBS et de cathodoluminescence, pour leur sympathie et pour leur qualité humaine. Je n'oublie pas les permanents avec qui j'ai pu avoir de nombreuses discussions enrichissantes comme Denis Rouchon, François Saint Antonin, David Cooper, Anne-Marie Papon, ...

Il serait injuste de ne pas mentionner les personnes du côté du LETI qui m'ont aidé à finaliser l'élaboration des échantillons destinés aux mesures de spectroscopie d'annihilation de positons. Je pense notamment à Anne Roule et à Hélène Grampaix, qui ont eu la gentillesse d'élaborer les dépôts PVD de forte épaisseur dans un délais très court. Un grand merci également à Denis Renaud qui a eu l'amabilité d'établir les carnets de lots pour travailler correctement en salle blanche, et à Marianne Danielou pour m'avoir assisté dans la réalisation des recuits. Je suis redevable également de Lukas Borowik, qui a eu l'amabilité de m'assister dans la démarche de réaliser des recuits de longue durée pour d'améliorer la qualité de nos dépôts de HfO_2 , parfois au grand dam de la chambre de préparation.

Plusieurs personnes, extérieures à STMicroelectronics, au CEA ou au CEMHTI, ont aussi participé à cette recherche et je voudrais leur exprimer ma grande gratitude. Je pense notamment à Paul Hurley et à Karim Cherkaoui de l'Institut National de Tyndall à qui j'adresse mes respectueux remerciements pour avoir eu l'amabilité de nous réaliser un dépôt de HfO_2 de $0,5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, même si hélas, celui-ci ne fut guère exploitable. Je tiens également à remercier chaleureusement à Patricia Donnadiou et à Edgar Roche qui ont pris de leurs temps, dans une collaboration improvisée, pour tenter une mesure plus directe des propriétés électrostatiques des dépôts de HfO_2 .

J'exprime mes plus sincères remerciements aux membres du jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Tout d'abord, j'exprime ma gratitude à Filip Tuomisto, Professeur de l'Université d'Aalto et à Lionel Santinacci, chargé de recherche au CINAM, qui ont accepté la lourde tâche d'être rapporteur. Le fait d'avoir les points de vue du Professeur Tuomisto et celui du Docteur Santinacci, respectivement expert en spectroscopie d'annihilation de positon et élaboration de couches minces, a été particulièrement enrichissant et m'a aidé à approfondir la réflexion. Je suis très reconnaissant pour leur évaluation de mon manuscrit et pour leur rapport détaillé on ne peut plus élogieux. Je tiens à exprimer également ma sincère gratitude pour Damien Deleruyelle, Professeur à l'INSA Lyon et à Eric Millon, Professeur à l'Université d'Orléans, pour avoir accepté de participer au Jury. Je remercie le Professeur Deleruyelle pour avoir proposé également une relecture du manuscrit et pour avoir conduit une discussion enrichissante en tant que spécialiste des nanodispositifs. Enfin, je remercie avec force le professeur Millon, experts en croissance de dépôts, pour avoir pris la présidence du Jury et d'avoir, par ses interventions, approfondi la réflexion, et qui au nom du Jury m'a félicitée pour mon travail et m'a décerné le titre de docteur. Merci à tous pour la confiance que vous m'avez accordée, votre soutien, vos conseils, vos encouragements et félicitations.

Outre les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse, je ne peux ignorer toutes les personnes côtoyées en tant que simple collègue, mais qui ont en réalité participé à au fait que je mène à bien ce travail, par leur qualité humaine, de leurs soutiens et encouragements. Je pense notamment aux permanents de STMicroelectronics, du CEA-LETI, et du CEMHTI, mais aussi à tous les précaires : post-docs, thésards, stagiaires... Ainsi je remercie du côté de STMicroelectronics, en plus de ceux que j'ai déjà cité, Nacer, Fabienne, Alexis, Charly, Bilel, Alexia, Louise, et tant d'autre... Du côté du CEMHTI, je pense à Théo, Sylvia, Yasmina, Chen Wei, et beaucoup de monde aussi... Enfin au CEA, j'ai pu interagir avec de nombreuses personnes, au-delà même de la PFNC. Je remercie toutes celles qui ont pu contribuer à bon déroulement de la thèse, qu'ils soient thésards, post-doc ou permanents. Une dédicace toute particulière aux anciens thésards et post-docs rencontrés au CEA, et qui aujourd'hui continuent leurs

carrières ailleurs, comme les anciens de la team « miam, miam » Julien, Patricia, Georgio, Vincent, Fabien, Corentin, Mourad, Thilo, Mathilde... Les thésards de la PFNC avec Nicolas (l'expert en Tripode), Ben (Mon Anglais préféré), Dimitri, Lucas, Andréa, Joyce, Mustapha, Édouard... Et j'en oublie beaucoup d'autres...

Face à l'épreuve que constitue l'aboutissement d'une thèse, l'appui apporté par mes amis fut primordial. Je pense tout d'abord à mes amis Marseillais et thésards toujours partant pour un tacos le vendredi, Issam (l'expert en chicha), Anouar (grand fidèle de « l'équipe BU des thésards en galère de rédac »), Alexandre alias « Z » (le plus grand des commerciaux de chez Free), Nasser (le buveur de « sucre au café »), Maxime, ancien « luminien » de cœur, sans qui, le destin n'aurait peut-être pas été forcé, et sans oublier Loïc (spécialiste autoproclamé en cryptomonnaies), même s'il n'est pas Marseillais. Un grand remerciement à mes amis Toulonnais Adrien, mon ancien camarade de terrain de rugby et colocataire à Marseille, à son frère, Mathieu, et à Mélissa, mon ancienne collègue des vendanges, ainsi qu'à l'ancienne « luminienne » Élodie. Une dédicace toute particulière à toute l'équipe « BU des thésards en galère de rédac » avec Anouar, Gabriel, Mathilde, Mustapha et Céline pour tous les moments de vécu dans cette bibliothèque universitaire des Sciences du campus de Saint Martin d'Hères. Bien entendu, je remercie de tout cœur mes petites parisiennes, Jémila, Binour et Lyda, qui, malgré la distance, m'ont soutenue dans les moments les plus difficiles de cette thèse et qui ne m'ont pas lâché pendant la rédaction, exigeant même un quota de lignes à faire par jour !

Je voudrais également adresser ma gratitude à des personnes qui pourraient paraître insolite aux yeux du lecteur, mais qui revêtent pour moi, une symbolique particulière, car celles-ci ont été présentes pendant une partie de ma thèse. Ainsi je remercie Mustapha, patron du regretté Tacos des Amis, pour nous avoir régaler tous les vendredis. Et je dis merci à tous les pratiquants du Club de Taijitsu d'Eybens qui ont fait part de leur soutien, notamment pendant la difficile étape finale que représentait la rédaction du manuscrit.

Enfin, pour terminer, ceux que je souhaite remercier le plus, c'est ma famille. Mon père, ma mère, ma mamie et mon frère, qui ont fait preuve d'un soutien sans faille, sans lequel, tout aurait été bien plus difficile.

Sincère remerciement à tous.

Mathias

.

Table des matières

Introduction générale.....	13
Chapitre I Contexte et problématique scientifique.....	17
I.1. Contexte	18
I.1.1. Le transistors MOS	18
I.1.1.1 Historique.....	18
I.1.1.2 Composition et fonctionnement d'un transistor MOSFET.....	19
I.1.2. Miniaturisation	21
I.1.3. Introduction des diélectriques High-k	23
I.1.3.1 Diélectrique, capacité et miniaturisation.....	23
I.1.3.2 Choix du High-k.....	25
I.2. Le dioxyde d'hafnium	26
I.2.1. Quelques propriétés physico-chimiques du HfO_2	28
I.2.2. Défauts dans le HfO_2	32
I.3. Lacunes d'oxygène	33
I.3.1. « Découverte ».....	33
I.3.2. Mécanisme de formation des lacunes, impact sur les propriétés du high-k.....	35
I.3.2.1 Etats de charges.....	35
I.3.2.2 Mécanisme de formation.....	36
I.3.2.3 Fermi Level Pinning.....	37
I.3.3. Lacune d'oxygène dans la couche d'interface	38
I.3.4. Comment agir sur la concentration ?	39
I.3.5. Caractérisation des lacunes	39
I.3.5.1 Introduction	39
I.3.5.2 Spectroscopie d'annihilation de positons	41
I.3.5.2.a Travaux de Uedono et al.	42
I.3.5.2.b Autres travaux.....	43
I.3.5.3 Microscopie électronique en transmission : spectrométrie des pertes d'énergie des électrons 43	
I.3.5.3.a Analyse des défauts ponctuels par EELS	44
I.3.5.3.b Structure électronique du HfO_2	45
I.3.5.3.c Structure fine du seuil O-K.....	46
I.3.5.3.d Conclusion	50
I.3.5.4 Luminescence.....	50
I.3.5.4.a Des niveaux dans la bande interdite	51
I.3.5.4.b Ce qui a été vu en luminescence... ..	53
I.3.5.5 Conclusion.....	58
I.4. Comment mener l'étude ?.....	59

I.4.1.	Contexte et objectifs de l'étude	59
I.4.2.	Etapes de recherche	60
I.5.	Conclusion	61
Chapitre II	Matériaux et méthodes.....	63
II.1.	Caractérisation des lacunes d'oxygène	64
II.1.1.	Spectroscopie d'annihilation de positons (PAS)	64
II.1.1.1	Principe général	65
II.1.1.1.a	Source de positons.....	65
II.1.1.1.b	Faisceau de positons	65
II.1.1.1.c	Implantation et diffusion du positon dans la matière	66
II.1.1.1.d	Spectroscopie d'élargissement Doppler.....	71
II.1.1.2	Comment détecter des lacunes ?.....	74
II.1.1.3	Effet de champ électrique sur l'annihilation des positons : modélisations avec VEPFIT 77	
II.1.1.4	PAS-DBS sur HfO ₂ et Conclusion.....	79
II.1.2.	Microscopie électronique en transmission, spectroscopie des pertes d'énergie	79
II.1.2.1	Principe La microscopie électronique en transmission	79
II.1.2.1.a	La spectroscopie des pertes d'énergie.....	81
II.1.2.2	Préparation de lames TEM.....	83
II.1.2.2.a	Préparation FIB.....	84
II.1.2.2.b	Polissage mécano-chimique	86
II.1.3.	Cathodoluminescence	88
II.1.3.1	Principe	88
II.1.3.2	Instrumentation et mode d'acquisition	89
II.2.	Description des échantillons.....	90
II.2.1.	Élaboration des films de HfO ₂	90
II.2.2.	Traitements thermiques	92
II.2.3.	Caractérisations préliminaires	94
II.2.3.1	Morphologie des dépôts.....	94
II.2.3.1.a	Réflectivité de rayons X - XRR	94
II.2.3.1.b	Microscopie électronique à balayage - MEB.....	95
II.2.3.2	Analyse structurale	97
II.2.3.2.a	Diffraction de rayons X - DRX.....	97
II.2.3.2.b	Microscopie électronique en transmission à haute résolution.....	100
II.2.3.3	Analyses chimiques	103
II.2.3.3.a	Composition et stœchiométrie par RBS et NRA.....	103
II.2.3.3.b	Formes de l'oxygène en excès	106
II.2.4.	Conclusion	110

II.3. Caractérisation du champ électrique interne.....	111
II.3.1.1 Mesures électriques par décharge corona.....	111
II.3.1.2 Simulation de champs électriques par UTOX.....	113
II.4. Conclusion	113
Chapitre III Étude par spectroscopie d'annihilation de positons	115
III.1. Profils d'implantation des positons.....	116
III.1.1. Profil d'implantation des positons dans le HfO ₂	116
III.1.2. Profil d'implantation dans le silicium	117
III.2. Premières analyses	117
III.2.1. Mesures sur HfO ₂ massif et sur couches minces.....	117
III.2.1.1 Mesure de HfO ₂ massif	117
III.2.1.2 Mesures de couches de HfO ₂	119
III.2.1.2.a Caractéristiques d'annihilation des substrats de Silicium.....	120
III.2.1.2.b Caractéristiques d'annihilation dans la couche de HfO ₂ de 50 nm déposée par PVD	121
III.2.1.3 Comparaison des mesures sur les couches PVD et discussion de l'effet de l'épaisseur	122
III.2.1.4 Conclusion.....	123
III.2.2. Impact des étapes technologiques.....	124
III.2.2.1 Effet de la technique de dépôt.....	124
III.2.2.2 Effet du recuit.....	125
III.2.2.3 Conclusion.....	127
III.3. Mise en évidence d'un champ électrique dans les couches de HfO₂.....	128
III.3.1. Mesures PAS sur couches de 10 nm.....	128
III.3.2. Mesures électriques par décharge corona.....	131
III.3.3. Simulation du champ électriques avec le logiciel UTOX.....	132
III.3.3.1 Méthodologie de calcul de profil de champs électriques	133
III.3.3.1.a Impact de la nature des charges	133
III.3.3.1.b Effet de la position des charges.....	135
III.3.3.1.c Effet de la concentration des charges	136
III.3.3.2 Discussion et conclusion.....	137
III.3.4. Discussion : Champs électriques et charges dans le HfO ₂	138
III.4. Discussion générale	140
III.4.1. Est-on en présence de lacunes d'oxygène ?.....	141
III.4.1.1 Des lacunes d'oxygène dans les ALD 10 nm ?.....	141
III.4.1.2 D'autres défauts dans les couches de fortes épaisseurs ?.....	142
III.5. Conclusion	144

Chapitre IV Étude locale par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et cathodoluminescence.....	147
IV.1. Analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons en MET	148
IV.1.1. Protocole d'acquisition et traitement.....	148
IV.1.2. Impact de la préparation d'échantillon.....	151
IV.1.3. Exploitation des spectres.....	151
IV.1.3.1 Topologie des spectres expérimentaux.....	152
IV.1.3.2 Paramétrage des spectres EELS	152
IV.1.3.3 Comportement latéral des spectres	155
IV.1.3.4 Comportement en profondeur des spectres	157
IV.1.3.5 Impact du degré de cristallinité et de l'écart à la stœchiométrie	158
IV.1.4. Analyse critique des mesures de spectroscopie de perte d'énergie des électrons	160
IV.2. Analyse par Cathodoluminescence	161
IV.2.1. Analyse qualitative des spectres.....	161
IV.2.2. Décomposition des spectres	163
IV.2.3. Relation avec les propriétés des dépôts.....	166
IV.2.3.1 Évolution de la position en énergie des composantes	166
IV.2.3.2 Évolution de la largeur à mi-hauteur des composantes	167
IV.2.3.3 Évolution de la contribution des composantes	169
IV.2.3.4 Évolution de l'aire normalisée des composantes	171
IV.2.3.5 Évolution de l'aire normalisée globale	172
IV.2.3.6 Impact des propriétés des dépôts	173
IV.2.4. Analyse critique des mesures de cathodoluminescence.....	173
IV.3. Conclusions et perspectives	176
 Conclusion Générale	 179
 Bibliographie.....	 185
 Annexes	 199
Annexe I Description des couches 25 et 100 nm.....	201
Annexe II Profils Tof-Sims sur dépôts de 10 nm d'épaisseur.....	209
Annexe III Tentative de mesures expérimentales des champs électriques par holographie « in-line »	211
Annexe IV Annexe cathodoluminescence :	217

Introduction générale

L'invention du transistor à effet de champs a durablement révolutionné le monde de l'électronique. Constituant la brique de base des circuits intégrés, ce composant a permis d'intégrer sur une surface de $0,1 \text{ cm}^2$, dans les premières puces électroniques, une puissance de calcul nécessitant préalablement une installation occupant la superficie d'un terrain de tennis. Afin de répondre à l'évolution de la société et des technologies, demandant toujours plus de performances et de puissance de calcul, il est nécessaire d'intégrer toujours plus de composants dans un volume constant. Ainsi, alors que les premières puces comprenaient quelques milliers de transistors (microprocesseur Intel 4004, 2300 transistors, 1969), ce nombre est aujourd'hui de l'ordre du milliard pour un processeur Intel i5 de 6^e génération. L'augmentation de la densité de ces dispositifs a été possible par la réduction constante de la taille des transistors. Cette miniaturisation, est guidée par la loi de Moore, qui prévoit la division par deux de la taille du transistor tous les dix-huit mois.

Ces transistors sont basés sur la réalisation d'empilements MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur). La réduction des dimensions latérales du transistor doit s'accompagner de celle de l'épaisseur de l'oxyde de grille constituée classiquement par une couche de SiO_2 . Toutefois, cet amincissement conduit à l'apparition de courants de fuites entre l'électrode de grille et le substrat. Ces derniers sont responsables d'une consommation énergétique accrue et de la perte de la maîtrise des propriétés électroniques du transistor. Pour le nœud 32 nm -demi distance entre deux transistors intégrés sur le même circuit-, il aurait été nécessaire de déposer une épaisseur de SiO_2 de 1,3 nm. Les courants de fuites auraient été tels que la puissance dissipée par unité de surface aurait été comparable à celle d'une plaque de cuisson ($\approx 10 \text{ W.cm}^{-2}$). Pour faire face à ces problèmes, de nouveaux matériaux sont introduits dans la réalisation des transistors à partir du nœud technologique 32 nm. Le dioxyde de hafnium, HfO_2 , remplace aujourd'hui le SiO_2 . La constante diélectrique du HfO_2 , cinq fois plus élevée que celle du SiO_2 autorise une épaisseur d'oxyde suffisante pour retrouver la maîtrise des propriétés électriques du composant et diminuer sa consommation énergétique.

Toutefois, avec les modes d'élaborations actuels, le HfO_2 déposé dans ces empilements MOS présente certains défauts ponctuels dans sa structure. Ces défauts peuvent piéger des charges électriques au sein de la couche d'oxyde et rendent difficile le contrôle des propriétés électriques de ces transistors. De nombreuses études incriminent les lacunes d'oxygène, défauts intrinsèques du HfO_2 . Cependant, les preuves apportées sont essentiellement théoriques ou résultent de mesures électriques, mais aucune détection directe de ces défauts n'a été réalisée à ce jour dans le HfO_2 au sein d'un empilement MOS. En effet, si des techniques de caractérisations dédiées à l'étude de la defectivité ponctuelle au sein d'un matériau ont été développées, l'application de celles-ci à l'étude du HfO_2 est marginale.

L'objectif initial de ce travail de thèse est de proposer un protocole de caractérisation de lacunes d'oxygène dans le HfO_2 , au sein d'un empilement de type transistor MOS. Pour cela nous proposons d'évaluer une combinaison de caractérisations d'échantillons « modèle » avec trois techniques : la spectroscopie d'annihilation de positons (PAS), la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS) dans un microscope électronique en transmission et la cathodoluminescence (CL). La spectroscopie d'annihilation de positons est une technique de caractérisation spécifiquement développée pour l'analyse des défauts de type lacunaire dans un matériau. Cependant cette technique ne peut s'appliquer à des dépôts de quelques nanomètres d'épaisseur, typiques de la microélectronique, de par sa résolution en profondeur limitée. Le EELS et la CL, sont deux techniques locales optimisées pour la caractérisation de matériaux au sein de nano-dispositifs mais pour lesquelles les signatures des lacunes d'oxygène ne sont pas encore identifiées de manière formelle.

Le premier objectif de ce travail est d'utiliser le PAS pour déterminer des concentrations de lacunes d'oxygène, dans une série d'échantillons « modèles » spécifiques incluant des couches de HfO_2 d'épaisseurs plus importantes par rapport aux standards de la microélectronique. Le deuxième objectif consiste à caractériser, par EELS et par CL, la couche de HfO_2 au sein de nano-dispositifs. Il s'agit enfin de s'appuyer sur la caractérisation PAS comme technique de référence pour mettre en évidence d'éventuelles signatures liées aux lacunes d'oxygène dans les spectres EELS et CL.

Le premier chapitre expose le contexte historique et scientifique de ce travail de thèse. Ce chapitre détaille d'abord les difficultés liées à la miniaturisation, à l'introduction du HfO_2 dans la technologie MOS. Dans un deuxième temps, le rôle joué par les lacunes d'oxygène dans les propriétés électriques du transistor, le mécanisme de formation et l'état des connaissances concernant ces défauts et leur caractérisation sont abordés. Ce chapitre se termine par la description de la démarche adoptée dans ce travail.

Les aspects expérimentaux mis en œuvre au cours de cette étude sont exposés dans le chapitre II. Celui-ci se structure en trois parties. La première partie consiste en une présentation détaillée des techniques de caractérisation des lacunes d'oxygène exploitées au cours de ce travail de thèse. La deuxième partie est dédiée à la description des échantillons préparés et des procédés d'élaboration utilisés. Les caractérisations préliminaires mises en œuvre afin de connaître précisément les propriétés de ces échantillons sont également reportées et discutées. Le chapitre se termine par la description de la technique COCOS utilisée pour mesurer les propriétés électrostatiques des échantillons et ainsi que celle d'un logiciel utilisé pour simuler ces propriétés.

L'étude des dépôts de HfO_2 en PAS fait l'objet du chapitre III. Dans un premier temps, les caractéristiques d'annihilation de différents échantillons sont montrées, l'impact des techniques d'élaboration et du traitement thermique sur les signaux PAS sont discutés. Dans un deuxième temps, une étude plus approfondie est proposée avec la confrontation des mesures PAS aux résultats de caractérisation et de simulation des propriétés électrostatiques de certains de nos échantillons.

Le dernier chapitre est consacré à l'analyse des échantillons par EELS et par CL. L'étude est centrée dans un premier temps sur l'EELS, et sur la démarche adoptée pour acquérir et traiter les spectres de pertes d'énergie des électrons associées au seuil K de l'oxygène. Les paramètres extraits de l'analyse des spectres acquis sur différents échantillons sont discutés en fonction de leur structure et de leur stœchiométrie. Dans un deuxième temps un travail similaire est mené sur les spectres acquis en CL. Le chapitre s'achève sur une synthèse des résultats obtenus en EELS et en CL, avec une analyse critique de la méthodologie adoptée.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui synthétise l'ensemble des résultats obtenus, et présente les perspectives à l'issue de ce travail de thèse.

Chapitre I

Contexte et problématique scientifique

Contexte, présentation de l'étude et état de l'art

Ce premier chapitre a pour but d'introduire le contexte et les enjeux de cette étude. Celui-ci se divise en quatre parties. La première partie est une introduction succincte de la microélectronique dans lequel sont évoqués quelques aspects historiques, avant de décrire le fonctionnement du transistor MOS. Cette première partie se termine par la justification de l'introduction, due à la miniaturisation, de nouveaux matériaux avec l'avènement du transistor « *high-k metal gate* ». La deuxième partie est consacrée essentiellement au dioxyde d'hafnium. Sont d'abord exposées les principales propriétés physico-chimiques de ce matériau avant d'aborder le sujet des défauts dans le HfO_2 . La troisième partie insiste sur un défaut particulier du HfO_2 : la lacune d'oxygène. Cette partie aborde d'abord des mécanismes de formation, et le rôle joué par les lacunes d'oxygène sur les propriétés électroniques d'un transistor MOS. Ensuite sont exposés les différentes techniques potentiellement utilisables pour la caractérisation et l'analyse des lacunes d'oxygène, avec pour chacune d'entre elles, un état de l'art. Enfin ce chapitre se conclut par une quatrième partie présentant les enjeux et objectifs de cette étude, ainsi que les axes de travail mis en œuvre pour y répondre.

I.1. Contexte

Avant d'aborder l'aspect purement scientifique, il est important de connaître et de comprendre le contexte technologique dans lequel se situe cette thèse. En effet, aujourd'hui, à l'heure de l'accès permanent à l'information et du développement de l'internet des objets, de nombreux défis sont à relever, comme la réalisation de technologies toujours plus fiables avec une puissance de calcul toujours plus importante, tout en prenant en compte la volonté de limiter l'impact sur l'environnement et la consommation d'énergie. Cette partie explique donc comment, dans le contexte technologique et scientifique actuel, l'industrie de la microélectronique, est venue à employer le matériau au centre de cette étude : le dioxyde d'hafnium. Cette section propose donc, de présenter brièvement l'histoire et le fonctionnement du transistor, dispositif au cœur des technologies de l'information, et d'aborder l'évolution de ce composant par le biais de la loi de Moore.

I.1.1. Le transistors MOS

I.1.1.1 Historique

Le transistor, est le composant élémentaire à la base de toutes les technologies de l'information : internet, ordinateurs, tablettes, smartphones... Néanmoins, avant l'apparition du transistor, il existait un dispositif jouant un rôle similaire. Il s'agissait de la lampe triode, inventée en 1906 par un ingénieur américain du nom de Lee De Forest. Cette lampe, employée en tant qu'amplificateur du signal électrique, permet l'apparition de quelques technologies révolutionnaires, prémices de celles qui existent aujourd'hui, comme la transmission sans fil (incluant la radiodiffusion par exemple). Cependant, la lampe triode comporte certains inconvénients comme sa fragilité, sa forte consommation énergétique et son encombrement. En effet, le supercalculateur ENIAC, l'un des premiers ordinateurs au monde, s'appuyant sur les lampes triodes, occupait une surface de 167 m^2 et consommait 150 kW , pour une puissance de calcul équivalente à un microprocesseur de 100 kHz .

Ainsi, dès les années 30, plusieurs laboratoires dans le monde (en France, en Allemagne, aux Etats Unis...), créent des équipes de chercheurs avec l'objectif de trouver une alternative solide, économe et moins encombrante à la lampe triode. Ce sera le laboratoire de la Compagnie Bell (Etats Unis) qui gagnera la course, avec l'aide du laboratoire français du Centre National d'Etudes des Télécommunications en inventant le transistor bipolaire en 1948. Le brevet est alors déposé par trois physiciens et ingénieurs américains, travaillant pour la compagnie Bell : John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley. Plus fiable, moins encombrant et plus économique, ce petit composant remplace alors la lampe triode. En 1960, Bell se distingue une fois de plus par son innovation, avec l'invention du transistor à effet de champs (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor* ou MOSFET) par les ingénieurs M.M. Atalla et D. Khang.

L'industrialisation du transistor prend vraiment son envol à la fin des années 1950, avec l'avènement du circuit intégré. En effet, Jack Kilby, ingénieur travaillant chez Texas Instrument, conçoit en 1958, le premier circuit intégré, plus connu dans le langage courant sous le nom de « puce électronique ». Le circuit intégré consiste en un substrat de silicium d'environ 2 cm^2 sur lequel est intégré un certain nombre de transistors interconnectés entre eux.

Le transistor, est d'abord limité dans ses applications, le composant est utilisé dans un premier temps dans la fabrication de radios portables à bas prix. Néanmoins, son utilité s'étend rapidement dans l'ensemble des technologies de télécommunication, ainsi que de l'informatique. Cette progression technologique est dépendante de l'évolution des puces électroniques. Celle-ci est alors subordonnée à la miniaturisation, gouvernée par la loi de Moore, prévoyant le doublement du nombre de transistors sur une même surface chaque année. Cette réduction de taille permet de gagner chaque année en puissance de calcul. La puissance de calcul équivalente au supercalculateur ENIAC est atteinte dès 1971, avec la sortie par Intel de son premier microprocesseur, la puce 4004. La puce occupe une surface d'à peine $0,1 \text{ cm}^2$ pour une consommation électrique d'un watt. En 2015, un microprocesseur d'Intel I5 de 6^{ème} génération est doté d'une puissance de calcul $3,6 \times 10^8$ fois plus élevée que l'ENIAC. Toutefois, cette réduction et ce gain de puissance sont accompagnés par une augmentation de la complexité des procédés de fabrication.

Depuis sa création, le transistor a évolué, si les premiers composants se limitaient aux plus anciennes architectures, exclusivement, celles du transistor à point de contact ou du transistor binaire, aujourd'hui plusieurs dizaines de technologies existent. On en dénombrait 37 en 2009 [Cressler 2009]. La plus couramment utilisée de nos jours est le transistor à effet de champ ou MOSFET, avec notamment la technologie CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*).

I.1.1.2 Composition et fonctionnement d'un transistor

MOSFET

Le transistor MOSFET, dit parfois MOS en abrégé, est la brique de base des circuits intégrés utilisés dans la microélectronique. Le dispositif, représenté schématiquement dans la *Figure I-1*, est composé d'un substrat de silicium monocristallin, dopé p ou n, dans lequel sont implantés des contacts appelés sources et drains, constitués également de silicium, mais de dopage contraire au substrat. Entre la source et le drain, est localisée la grille, constituée traditionnellement de Si polycristallin (ou poly-Si) fortement dopé. Le poly-Si est séparé du substrat par une couche d'oxyde, traditionnellement du SiO_2 amorphe. On peut comparer le transistor, au niveau du fonctionnement, à un interrupteur.

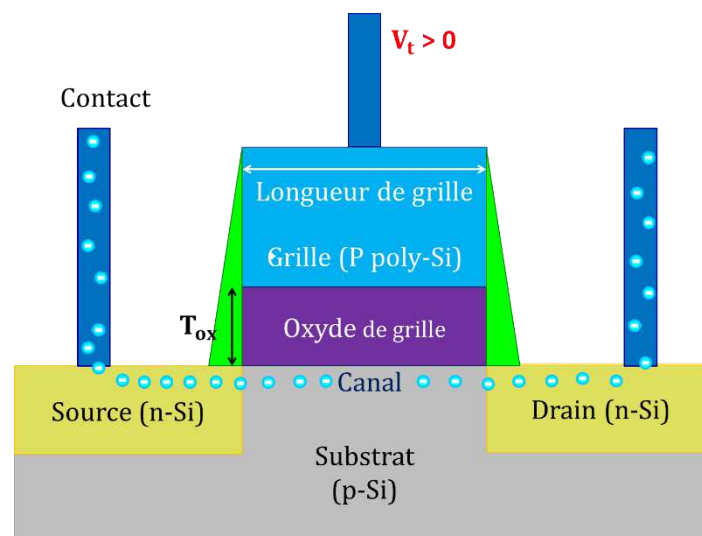


Figure I-1 : représentation schématique d'un transistor MOSFET.

Pour donner une brève description du principe de fonctionnement du transistor, nous considérons le cas d'un MOSFET, avec une source et un drain dopés n, sur un substrat dopé p. Dans le substrat, les porteurs majoritaires sont des trous alors que dans les sources et drain, ce sont, les électrons. Une tension positive, V_g , est appliquée au niveau de la grille.

Lorsque l'électrode de grille est polarisée avec une tension V_g supérieure à une valeur limite appelée tension de seuil ou V_t (t pour *threshold*, seuil en anglais), le champ électrique produit par la polarisation est assez puissant pour chasser les trous présents dans le substrat entre la source et le drain et attirer les électrons vers le canal. Les électrons se déplaçant de la source au drain, forment alors un « canal ». Le transistor est passant, en état « ON ». Lorsque $V_g < V_t$, le champ électrique n'est pas suffisamment important pour attirer les électrons, le canal est fermé et le transistor est à l'état « OFF ».

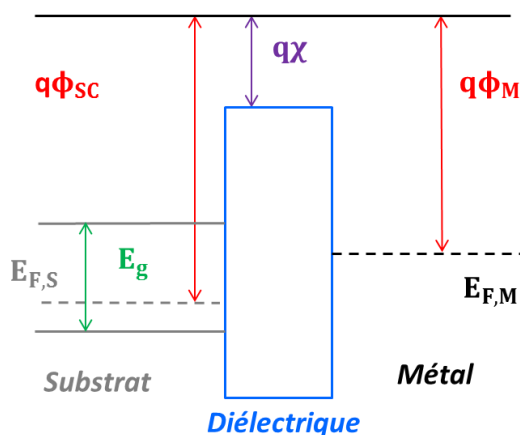


Figure I-2 : représentation de la structure de bande d'un empilement de type MOS idéal, en condition de bande plate et en l'absence de polarisation.

Les performances électriques d'un transistor MOS sont directement liées aux propriétés électroniques des matériaux qui le composent. Dans la Figure I-2, les grandeurs physiques clés y sont présentées au sein d'un diagramme de bande caractéristique d'un empilement de grille idéal, en régime de bande plate et en l'absence de polarisation. Le travail de sortie $q\Phi_M$ de l'électrode de grille est défini comme étant l'écart entre son niveau de Fermi et le niveau du vide. La bande interdite est notée E_g . L'affinité électronique de l'isolant $q\chi$ est l'écart entre le bas de la bande de conduction et le niveau du vide du diélectrique. Le travail de sortie du substrat est noté $q\Phi_{sc}$. La tension de seuil, V_t , s'exprime par :

$$V_t = \Phi_M - \Phi_{SC} + 2\Phi_F + \varphi_s - \frac{Q_{depl} - Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (I.1)$$

Avec :

Φ_F : différence de potentiel entre le niveau de Fermi du substrat, et le niveau de Fermi du silicium intrinsèque.

φ_s : potentiel de surface du semi-conducteur.

Q_{depl} : charge totale dans la couche de déplétion (dans le canal du transistor)

Q_{ox} et C_{ox} : respectivement la charge et la capacité de l'oxyde grille

Un transistor fonctionne typiquement avec une tension seuil de quelques centaines de millivolts à quelques volts selon les technologies et les applications, avec un contrôle à ± 10 mV. Cette faible tension permet de limiter la consommation électrique et l'échauffement du circuit intégré.

Il existe plusieurs types de MOSFET : le nMOSFET, associant substrat dopé p, source/drain dopés n, grille de poly-Si dopé n ; le pMOSFET, associant substrat dopé n, source/drain dopés p, et grilles dopées p. Le CMOS, correspond à l'association d'un nMOS et d'un pMOS, et est couramment appelé transistor à grilles duales et joue le rôle d'une grille logique.

I.1.2. Miniaturisation

Depuis la création du MOSFET, sa taille n'a fait que diminuer. Il s'agit de réduire les dimensions latérales, c'est-à-dire la longueur du canal, afin d'augmenter la densité de dispositifs dans un circuit intégré (Figure I-3). Alors que le coût du transistor est réduit, la complexité des calculs pouvant être effectués par l'association de transistors augmente. Ainsi, Gordon Moore, prédit en 1965, que le nombre de transistors sur un circuit intégré doublerait tous les 18 mois. La prédiction, dénommée Loi de Moore, fut vérifiée jusque dans la fin des années 1990. Depuis la fin des années 1990, jusque dans les années 2010, un ralentissement s'est produit : le doublement de la densité d'intégration s'accomplissant plutôt tous les deux ans. Ainsi, le premier transistor commercialisé au sein de la puce 4004 d'Intel, était doté d'un canal long de 10 μm . Aujourd'hui, un ordinateur utilise des processeurs contenant des dispositifs avec un canal de 45 à 22 nm. De plus les puces de toute dernière génération comportent des transistors ayant un canal de 14 nm de long comme les puces Intel Core qui sont commercialisées depuis 2015. La miniaturisation a provoqué, depuis la création du circuit intégré, la diminution de la taille du transistor de trois ordres de grandeurs en moins.

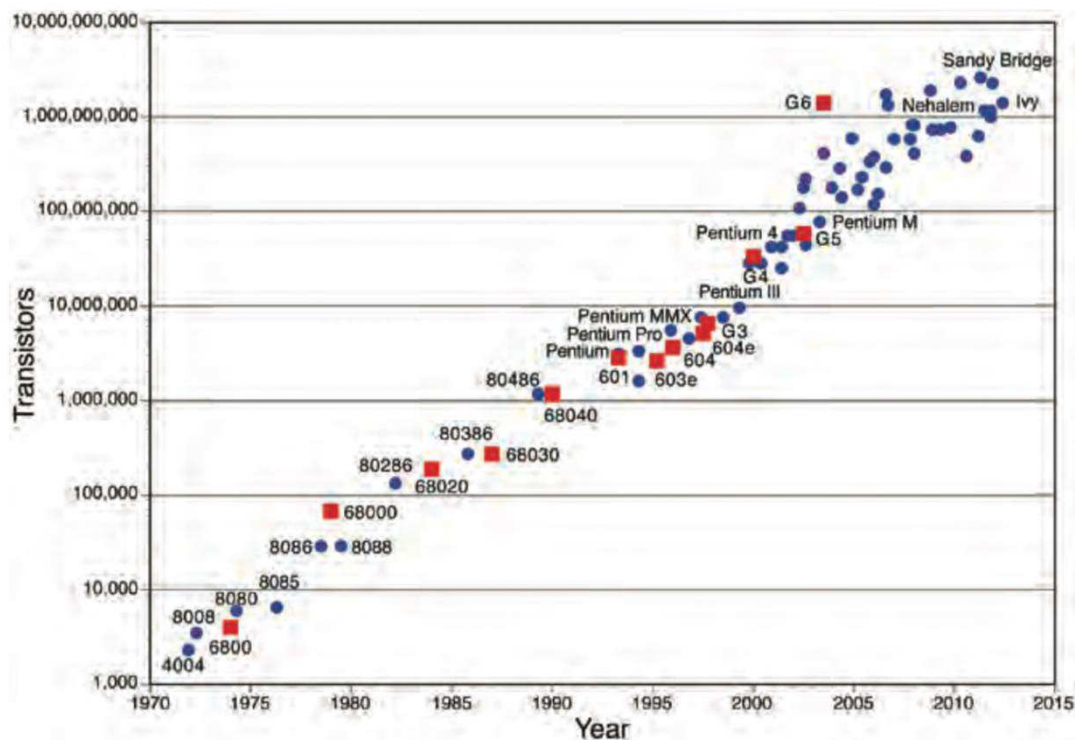


Figure I-3 : Evolution de la loi de Moore, montrant le nombre de transistors intégrés par puce [Czerniak 2015].

De nos jours, la Loi de Moore est mise à mal par les contraintes physiques qu'imposent la réduction de taille. En effet, en dessous de 14 nm, la miniaturisation fait face à de nombreuses barrières physiques. En effet les prochains nœuds technologiques, sur lesquels travaillent les industriels du semi-conducteur sont les nœuds 10, 7, 5 nm, pour 2017, 2019 et 2021 respectivement. Il est même suggéré l'existence des nœuds 3 et 1,5 nm, pour l'horizon 2024 et 2030 [ITRS 2015]. À 7 nm, le canal n'aura une taille que d'environ 20 atomes, et pour 3 nm, la distance ne sera alors seulement que d'environ 10 atomes. Ainsi, à cette échelle, de nombreuses difficultés seront à surmonter pour l'industrie de la microélectronique tels que l'apparition de courants de fuites, l'effet tunnel, l'impact de la défektivité des matériaux et des interfaces plus importants, la difficulté

des propriétés électriques des transistors [ITRS 2015] ... Sans compter les défis technologiques qui seront à surmonter comme par exemple gagner en finesse de gravure : la lithographie en extrême UV, employé aujourd'hui pour les nœuds inférieurs les plus fins ne sera alors plus applicable pour réaliser des dispositifs de taille inférieure à 10 nm.

Régulièrement, depuis les années 2010, la fin de la loi de Moore est annoncée, en raison des difficultés croissantes rencontrées à chaque étape de réduction [Colin Johnson 2009; Loukil 2016a]. Outre les barrières physiques et technologiques, ce sont bien sûr les contraintes économiques qui se sont ajoutées comme obstacle à la continuité de la loi de Moore. À titre d'exemple, les coûts de fonctionnement d'une usine de production ont augmenté de 400% entre les nœuds 130 nm (2001) et 22 nm (2012) [Kechichian 2013]. De plus, en 2012, pour la première fois depuis la création du transistor, le coût de fabrication à l'unité, a augmenté entre les nœuds 28 nm et les nœuds 20 et 14 nm, ce qui est un frein à la rentabilité des entreprises de microélectronique [Or-Bach 2014]. D'ailleurs, depuis 2001, le nombre des entreprises participant à la poursuite de la loi de Moore, dans une stratégie dite « More Moore », n'a cessé de diminuer, passant de 19 firmes en 2001 à 5 au début des années 2010 (Figure I-4). Ainsi STMicroelectronics, leader européen, travaille au côté de Global Foundries, TSMC, Samsung et Intel, pour surmonter les défis imposés par la miniaturisation. Néanmoins STMicroelectronics abandonne la stratégie « More Moore » en 2015, et Intel, ne cesse de repousser la commercialisation de puces avec transistors de 10 nm [Loukil 2015; Juban 2017].

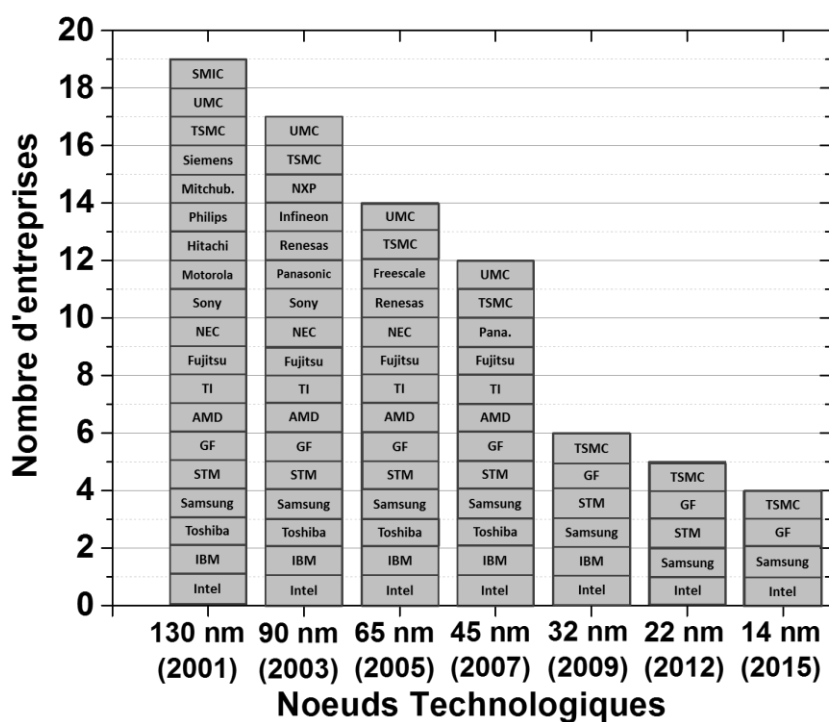


Figure I-4 : Nombres d'entreprises produisant les différentes générations de transistors représentées en taille de nœuds pour la technologique MOS [Kechichian 2013; Jones 2012; Loukil 2015].

Nombre des entreprises ayant abandonné leurs participations à la continuité de la loi de Moore se sont orientées vers une stratégie industrielle alternative, dite « More than Moore ». Sous la stratégie « More Moore », l'industrie de la microélectronique catalysait le développement d'applications toujours plus puissantes, pour l'informatique, la télécommunication, ou encore le divertissement. La démarche « More than Moore » consiste cette fois-ci à évaluer les besoins d'une application, et trouver les solutions techniques pour les satisfaire. Ainsi la logique de la miniaturisation ne s'applique plus, et laisse place à la recherche de nouveaux matériaux, nouvelles architectures ou nouvelles méthodes de conception [Loukil 2016a] ... Par conséquent, fleurissent de nos jours, matériaux et dispositifs exotiques, comme le graphène, les semi-conducteurs III-V, les nanotubes de carbones, ou encore la molybdénite. L'intégration 3D, architecture consistant à empiler les puces les unes sur les autres, prend également son essor, permettant ainsi de créer des composants puissants

pour un encombrement presque identique. [Hamon 2011]. D'autres technologies se développent comme les composants photoniques, comme les imageurs, dans lesquels, par exemple, STMicroelectronics s'implique davantage [Loukil 2017b].

Cependant, la loi de Moore n'est pas encore abandonnée. En effet, quatre entreprises participent toujours à la continuité de la loi, dont Intel, qui malgré ses retards par rapport à ses concurrents asiatiques, annonce la commercialisation de puces dotées de transistors de 10 nm fin 2017 [Loukil 2017a]. De son côté TSMC, la firme Taïwanaise, affirme atteindre le nœud 7 et 5 nm respectivement pour 2018 et 2020 [Loukil 2016b]. Du côté scientifique, la course à la miniaturisation est relancée avec l'annonce par une équipe de chercheurs du *Lawrence Berkeley National Laboratory* d'un transistor doté d'une grille de 1 nm de longueur. La grille est alors constituée d'un nanotube de carbone, et le canal est fait de disulfure de molybdène [Desai 2016].

Un des effets de la loi de Moore a été la nécessité de se séparer, pour la technologie MOSFET, des matériaux constituant la grille de façon traditionnelle (voir I.1.1.2). Le changement concerne notamment le diélectrique : le SiO₂ longtemps utilisé est substitué par des isolants dit « à haute permittivité ». La section suivante propose donc de définir ce qu'est un diélectrique et d'expliquer les raisons du remplacement du SiO₂.

I.1.3. Introduction des diélectriques High-k

I.1.3.1 Diélectrique, capacité et miniaturisation

Le diélectrique est un milieu, qui ne contient que peu de charges électriques libres. Ce milieu ne conduit donc pas de courant électrique et est donc par définition un isolant électrique, les charges présentes ne pouvant se déplacer sur de grandes distances. Les milieux diélectriques peuvent désigner le vide, l'air sec, l'huile minérale, le bois, et bien entendu une partie des céramiques.

Bien qu'isolants, les diélectriques ne sont pas inertes électriquement. Dans un matériau diélectrique exposé à un champ électrique, des déplacements de charges peuvent se faire à l'échelle atomique et moléculaire, ce qui conduit à la formation de dipôles et à la polarisation du milieu (d'où le terme de diélectrique). Si au niveau microscopique, la polarité est reliée au moment dipolaire par unité de volume [Gros-Jean 2012], au niveau macroscopique, la polarisation dépend du champ électrique extérieur responsable de celle-ci.

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{\mathbf{E}} \quad (I.2)$$

$$\text{Avec } \chi_e = 1 + \epsilon_r \quad (I.3)$$

Où :

ϵ_0 est la permittivité du vide,

χ_e est la susceptibilité diélectrique du matériau, elle-même reliée à sa permittivité relative ϵ_r .

$\vec{\mathbf{E}}$ est le champ électrique extérieur.

En conséquence, plus la permittivité relative du matériau est élevée, plus la polarisation sous l'action d'un champ électrique extérieur sera importante. La permittivité relative du matériau diélectrique est une donnée importante, puisqu'elle fait partie des variables qui conditionnent la tension seuil d'un transistor.

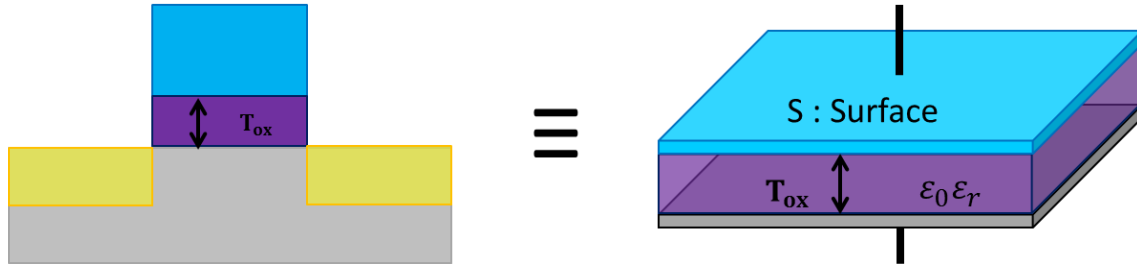


Figure I-5 : Analogie de l'empilement d'un transistor avec un condensateur plan. T_{ox} représente l'épaisseur de l'oxyde diélectrique.

En effet, l'empilement type constituant un transistor peut être assimilé à celui d'un condensateur plan (Figure I-5). Le condensateur est un dispositif qui a la propriété de pouvoir accumuler des charges électriques opposées dans deux électrodes mises en parallèle, séparées par un matériau diélectrique. L'isolant a pour but d'éviter un court-circuit. La capacité du condensateur représente la quantité de charges que peut alors stocker celui-ci. Celle-ci dépend, selon l'équation (I.4), de l'épaisseur $d_{\text{diélectr.}}$ et de la permittivité relative du diélectrique ϵ_r , de la permittivité du vide ϵ_0 et de la surface S du condensateur. Dans le transistor, la grille et le substrat font office d'électrodes, et l'oxyde joue le rôle du diélectrique. La capacité intervient dans le calcul de la tension seuil (I.5).

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d_{\text{diélectr.}}} \quad (I.4)$$

$$V_t \propto \frac{1}{C_{ox}} \quad (I.5)$$

Dans le paragraphe précédent (I.1.2), il a été stipulé que la taille de la grille du transistor ne cesse de diminuer en accord avec la loi de Moore. Cette miniaturisation a pour conséquence de faire apparaître l'effet « canal court » qui rend plus difficile l'établissement d'un canal passant entre la source et le drain. Le canal est en effet du même ordre de grandeur que (la distance entre ?) la zone de charge d'espace de la source et du drain. Le but est donc de maintenir constante la capacité, afin d'empêcher des jonctions de la zone de charge d'espace de la source et du drain.

En se référant à la formule (I.4) la capacité peut donc être maintenue constante soit en diminuant l'épaisseur de l'oxyde de grille, soit en employant un diélectrique, avec une permittivité relative plus élevée. Lorsque le SiO_2 ($\epsilon_r = 3,9$) était utilisé comme oxyde isolant, pour les premiers transistors, l'épaisseur dépassait les 100 nm. Mais celle-ci a diminuée progressivement et devait atteindre théoriquement l'épaisseur de 1,3 nm pour le nœud 32 nm [ITRS 2003; de Almeida 2003]. A ce stade, cette faible épaisseur fait apparaître un problème majeur : les courants de fuite se produisant par effet tunnel deviennent si importants, qu'ils rendent le transistor inopérant. En effet, pour une tension de grille de 1 V, les courants de fuites atteignent 1 A.cm^{-2} , alors que ceux-ci ne devraient pas dépasser $10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$ pour des applications de basse consommation [Wilk 2001; Cheng 2003]. Ce besoin de conserver une capacité constante tout en gardant une épaisseur d'isolant suffisante pour éviter tout courants de fuite, conduisit à l'obsolescence du SiO_2 .

La seule solution pour maintenir la continuité de la loi de Moore consiste alors à opter pour un matériau diélectrique à forte permittivité. Ce type de matériau est communément appelé « *high-k* » dans la communauté de la microélectronique. Une plus forte permittivité permet de revenir à une épaisseur d'oxyde plus importante, conduisant à la diminution du courant de fuite par effet tunnel. Cette diminution est exponentielle et permet de contrôler efficacement le transistor. [Wilk 2001]. Le paramètre physique utilisé

pour quantifier le gain offert par un matériau dit « *high-k* » par rapport au SiO₂ est « l'épaisseur équivalente d'oxyde » ou EOT (pour *equivalent oxide thickness* en anglais). Il s'agit de l'épaisseur théorique de SiO₂ nécessaire pour atteindre la même capacité qu'une couche d'oxyde à haute permittivité d'épaisseur $t_{\text{high-k}}$ et de constante diélectrique $\epsilon_{\text{high-k}}$ [Mathieu 2001]. L'EOT se calcule de la manière suivante :

$$d_{\text{eq}} = \text{EOT} = \left(\frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{high-k}}} \right) \cdot d_{\text{high-k}} \quad (I.6)$$

Avec :

d_{eq} : épaisseur d'oxyde équivalente ou EOT.

$d_{\text{high-k}} = d_{\text{diélectr}}$: épaisseur du diélectrique.

ϵ_{SiO_2} et $\epsilon_{\text{high-k}}$: permittivité du SiO₂ et du diélectrique « *high-k* » respectivement.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde permet de limiter les courants de fuite tout en conservant un bon couplage de la grille et du canal.

I.1.3.2 Choix du High-k

L'obsolescence du SiO₂ a été prédite dans les années 1990, et les premières recherches en vue de remplacer l'oxyde de silicium débutèrent à partir du nœud 45 nm. De nombreux isolants sont connus pour avoir une constante diélectrique supérieure à celle du SiO₂. En effet une majorité des oxydes de métaux de transition et de terres rares possèdent cette propriété [Schlom 2008]. Devant répondre à des critères bien précis, la liste des candidats au remplacement du SiO₂ demandèrent un effort colossal de recherche au début des années 2000, et continuent aujourd'hui pour les nœuds les plus avancés. Une très large gamme de matériaux candidats existe alors : Ta₂O₅, ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, HfO₂...

Outre une permittivité élevée, les diélectriques dits « *high-k* » doivent répondre à certains critères :

- Une propriété importante que doit posséder le nouvel oxyde, concerne la théorie des bandes. En effet, le décalage des bandes de valence et de conduction entre le matériau de forte permittivité et le silicium doit être supérieur à 1 eV. Cette propriété permet de faire barrière aux porteurs de charges (électrons, trous) et de limiter les courants de fuite.
- Un isolant, soumis à ses bornes à un champ électrique, peut s'ioniser et devenir conducteur. Le phénomène, appelé claquage, est irréversible. L'intensité du champ électrique requis pour que l'ionisation se produise est nommée champ de claquage. Il est nécessaire d'utiliser un diélectrique doté d'un champ de claquage le plus élevé possible pour éviter ce phénomène [Gros-Jean 2012; McPherson 2004].
- Les aspects thermodynamiques sont des critères importants. Au cours de la fabrication du transistor, les matériaux sont soumis à plusieurs reprises à des budgets thermiques important pouvant atteindre les 1000°C. Certains oxydes dits « *high-k* » réagissent avec le silicium et perdent leurs propriétés électriques avantageuses. C'est le cas par exemple du Ta₂O₅, qui réagit avec le silicium pour donner un siliciure de tantale TaSi₂, aux propriétés plutôt semi-conductrices [Hubbard 1996].
- Toujours dans le champ de la thermodynamique, il est préférable d'employer un matériau ayant la capacité de rester amorphe sur des épaisseurs de 2 nm, y compris après recuit d'activation des dopants. L'intérêt est d'éviter toute cristallisation, risquant d'avantager l'apparition de courants de fuite.

L'ensemble des études menées sur les oxydes à haute permittivité, que ce soit d'un point de vue thermodynamique ou électrique, ont convergé vers le choix de composés d'hafnium, comme le HfSiO₂ ou le HfO₂. Dans la section suivante, est proposée une description de ce matériau permettant la continuité de la miniaturisation en microélectronique.

Le changement de diélectrique a pour conséquence la mise en œuvre d'une électrode de grille métallique et d'un oxyde de silicium piédestal. Concernant l'électrode de grille, la mauvaise interface entre les diélectriques « high-k » et le poly-Si, et l'apparition d'une zone de déplétion dans ce même poly-Si ont motivé son remplacement par du nitrure de titane (TiN). Ce type d'empilement est nommé dans le jargon de la microélectronique « high-k metal gate » ou HKMG. Si l'empilement HKMG permet d'améliorer la qualité de l'interface entre le diélectrique et l'électrode, et inhibe l'apparition d'une zone de déplétion, celui-ci possède quelques inconvénients qui semblent liés au comportement de l'oxygène. Une description plus complète sur la mise en œuvre d'une grille en métal est faite dans la thèse d'A. Kechichian [Kechichian 2013] et une présentation du rôle de l'oxygène dans les empilements HKMG est faite en partie (I.3.2).

Concernant l'oxyde de silicium piédestal, il s'agit d'une petite couche de SiO₂, de quelques angströms, située à l'interface HfO₂/Si. Celle-ci est importante, puisqu'elle permet d'intercepter les phonons provenant du HfO₂ et d'empêcher que ceux-ci dégradent la mobilité des charges dans le canal [Fischetti 2001]. Cette couche d'interface inhibe également la propagation de l'oxygène vers le substrat, durant le dépôt du HfO₂. Ainsi, un film d'oxyde de silicium déjà existant, protège paradoxalement, le substrat, d'une croissance d'une couche de SiO₂ plus importante, qui aurait pour effet de détériorer l'EOT dans l'empilement HKMG [Green 2002]. De plus, l'interface Si/SiO₂ constitue une meilleure interface qu'une jonction HfO₂/Si directe d'un point de vue défektivité. Ce film de SiO₂ apparait naturellement, mais pour plus d'efficacité, mieux vaut contrôler sa formation en la faisant croître artificiellement. Le rôle de cette petite couche d'interface sera de nouveau abordé dans la partie (I.3.3).

I.2. Le dioxyde d'hafnium

Avant d'entrer dans l'aspect physico-chimique, cette section démarre sur une brève description de l'hafnium en tant que métal et du dioxyde d'hafnium en tant que céramique.

L'hafnium, est l'élément n°72 du tableau périodique, désigné sous le symbole Hf. Le métal fut observé pour la première fois dans un échantillon de zircon, en 1923, par D. Corser et G. Hevesy à Copenhague. En hommage au lieu de la découverte, ce nouvel élément porte le nom d'hafnium, référence au nom latin de la ville de Copenhague, *Hafnia* [Coster 1923].

L'hafnium est un métal de transition, c'est-à-dire « un élément chimique dont la sous-couche électronique d est incomplète ou qui peut former des cations avec une sous-couche électronique d incomplète » selon la définition de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [IUPAC 1997]. Les métaux de transition comme l'hafnium se distinguent en général des autres métaux par leur capacité de bon conducteur électrique, leur température de fusion élevée, et leur propension à former une grande variété d'états d'oxydation. Élément rare, il est présent dans la croûte terrestre à hauteur de 5,8 ppm, ce qui en fait une ressource peu fréquente, moins abondante que certains éléments dits « terres rares » [Lee 1928]. Par exemple, le cérium, une terre rare, est près de 10 fois plus abondant dans la croûte terrestre que l'hafnium. N'étant pas un métal noble, celui-ci n'existe pas en état natif. On le trouve généralement combiné dans des solutions solides, notamment, avec des composés du zirconium, élément avec lequel le hafnium partage de nombreuses propriétés chimiques. Le hafnium est d'ailleurs extrait des minerais zirconifères comme des silicates de zirconium mais également des minerais titanifères comme l'ilménite.

Sous forme natif, il s'agit d'un métal de couleur blanc-gris (Figure I-6a), ayant une température de fusion de 2506 K (2233°C). Celui-ci est relativement résistant à la corrosion, grâce à la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Grâce à cette propriété, le hafnium intervient dans plusieurs domaines comme le secteur du nucléaire, où le métal est utilisé dans les systèmes de contrôle neutronique de réacteurs nucléaires, que ce soit pour des applications civiles (énergie), ou bien militaires (sous-marins nucléaires par exemple) [Hedrick 2008; Pomerance 1951]. Le hafnium est employé également en métallurgie pour l'élaboration d'alliages avec le fer, le titane. L'ajout de ce métal permet d'obtenir des alliages résistants à la corrosion et aux importantes variations de température. C'est ainsi que par exemple, un alliage d'hafnium, de niobium et de titane fut

utilisé dans la fabrication des moteurs destinés aux modules lunaires des missions Apollo [Hebda 2001]. Enfin une des principales applications du hafnium de nos jours, est l'utilisation de composés de hafnium et notamment de son oxyde, le HfO_2 , dans l'industrie de la microélectronique et des nanotechnologies. Les travaux de cette thèse sont focalisés sur l'étude du HfO_2 dans ce domaine spécifique.

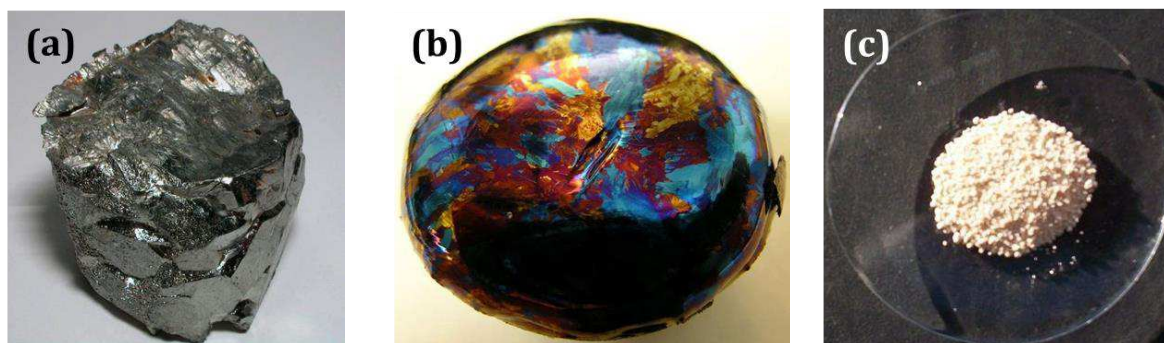


Figure I-6 : (a) : échantillon d'hafnium métallique non oxydé. (b) : hafnium métallique doté d'une couche d'oxyde multicolore, la coloration provenant d'un phénomène de diffraction de la lumière. (c) : poudre de dioxyde d'hafnium.

L'état d'oxydation du hafnium le plus courant dans la nature est +IV, résultant sur un métal tétravalent. L'oxyde associé le plus courant est alors le HfO_2 ou dioxyde d'hafnium, appelé dans le langage courant « oxyde d'hafnium » ou en anglais « *hafnia* ». Présent sous forme de film mince jouant le rôle de couche de passivation, le HfO_2 orne le métal de reflets multicolores (Figure I-6b). Sous forme de céramique, le HfO_2 apparaît généralement sous l'apparence de poudre blanche (Figure I-6c), ou de pastille blanche quand celle-ci est frittée. Concernant les applications, avant son introduction dans la microélectronique et les nanotechnologies, l'intérêt du HfO_2 résidait essentiellement dans ses propriétés réfractaires. En effet, pouvant rester solide jusqu'à des températures de 2758°C (3031 K) l'oxyde est employé par exemple, dans la fabrication de thermocouples pouvant opérer à des températures élevées supérieures à 1600°C [Rempe 2006]. Néanmoins, de nos jours, la principale application du HfO_2 est de jouer le rôle d'oxyde de grille dans les transistors MOS de dernière génération. L'oxyde est aussi un candidat de poids en tant que diélectrique pour l'élaboration des mémoires résistives.

Il a été vu dans la section précédente (I.1.3), que pour les transistors dernières générations, il est nécessaire de changer d'oxyde de grille, et d'utiliser un diélectrique à haute permittivité. Si de nombreux candidats existaient, allant de l'alumine Al_2O_3 à l'oxyde de tantale Ta_2O_5 , le choix final s'est porté sur les composés d'hafnium. Les dérivés du hafnium du type HfSiO , HfSiON furent utilisés pour les nœuds compris entre 45 et 28 nm, puis le HfO_2 seul pour les nœuds inférieurs à 28 nm. Les critères principaux ayant motivé ce choix sont les suivants :

- En phase amorphe, la constante diélectrique du HfO_2 est de 18,
- Son affinité électronique permet un décalage de bande avec le silicium de +1,5 eV pour la bande de conduction, et de -3,4 eV pour la bande de valence.
- Champs de claquage et hauteur de potentiel adéquats
- Son enthalpie libre de formation est plus importante que celle du SiO_2 ce qui lui permet d'être stable chimiquement et thermiquement sur un substrat de silicium.
- Sa bonne stabilité chimique avec les électrodes de TiN .

Pour les nœuds technologiques de 45 à 28 nm, l'utilisation de dérivés comme le HfSiO s'explique par l'emploi d'un oxyde de grille d'épaisseur plus importante que pour les nœuds de tailles inférieures. L'objectif était de garder l'oxyde de grille amorphe, et ainsi éviter toute cristallisation, et pour prévenir l'apparition de courants de fuite. L'ajout de Si permet de stabiliser la phase amorphe au cours du recuit. Une phase polycristalline est à éviter car les courants de fuites sont favorisés par la présence de joints de grains. Pour

les nœuds de 22 à 10 nm, l'épaisseur d'oxyde requise est de 2 nm environ (3-4 monocouches atomiques). Le HfO_2 reste amorphe même après recuit à haute température.

I.2.1. Quelques propriétés physico-chimiques du HfO_2

Afin de connaître quelques propriétés physico-chimiques importantes, et de mieux comprendre son utilisation dans la microélectronique, nous présentons ci-dessous quelques données concernant le HfO_2 .

Dans la section précédente, il a été précisé qu'en microélectronique, dans le cas d'un transistor MOS de taille inférieure à 28 nm, le HfO_2 de grille, sous forme de film de 2 nm d'épaisseur, est amorphe. Mais qu'en est-il pour un film plus épais, ou tout simplement, une céramique ? Il existe quatre principaux polymorphes du HfO_2 : celui-ci cristallise sous forme monoclinique, orthorhombique, quadratique et enfin cubique. Trois des quatre structures sont présentées dans la Figure I-7 (a). Pour les phases cubiques et quadratiques, l'agencement des atomes est clair, il s'agit de réseaux face centrée avec des atomes d'oxygène en position interstitielle contenue dans la maille. Cependant, si on se réfère uniquement à la Figure I-7 (a), il est très difficile, pour le cerveau humain, d'appréhender l'agencement des atomes dans le réseau monoclinique. A noter que la coordinance est également assez complexe : si l'atome de Hf est doté d'une coordinance de 7, avec sept atomes d'oxygène en tant que plus proches voisins, la coordinance de l'atome d'oxygène dépend de la position de celui-ci. En effet, comme illustré sur la Figure I-8, les atomes d'oxygène peuvent présenter soit trois, soit quatre plus proches voisins.

Tableau I.1 : Paramètres cristallins pour les réseaux monocliniques, quadratiques, et cubiques pour le HfO_2 [Luo 2009].

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)
Monoclinique	0,511	0,516	0,529	99,3
Quadratique	0,505	0,505	0,512	90
Cubique	0,585	0,585	0,585	90

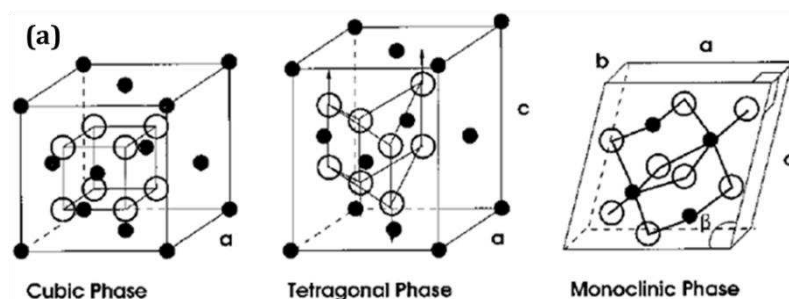
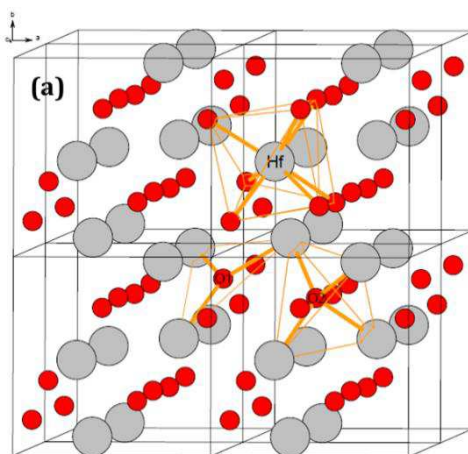


Figure I-7: représentation de trois des quatre principaux polymorphes du HfO_2 . De gauche à droite : HfO_2 sous forme cubique ; sous forme quadratique ; sous forme monoclinique [Zhao 2002]. Les atomes de Hf sont représentés en noir, les atomes d'oxygène en blanc.



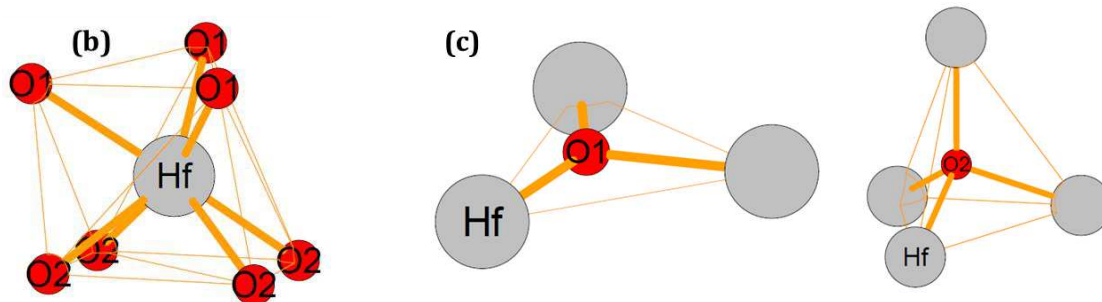


Figure I-8 : (a) : structure monoclinique du HfO_2 (gris : Hf ; rouge : oxygène) avec indiqué les différentes coordinations autour de l'atome de Hf, et des atomes d'oxygènes en position O_1 et O_2 . (b) : coordination autour de l'atome de Hf. (c) : coordination autour des atomes d'oxygènes en position O_1 et O_2 [Liu 2014].

A température et pression ambiante, le HfO_2 cristallise selon la maille monoclinique (Figure I-9 a). En restant à la pression atmosphérique, il est nécessaire de monter à des températures supérieures à 1670°C pour obtenir une phase quadratique, puis à 2300°C pour obtenir une phase cubique. A l'inverse, en restant à la température ambiante, une pression supérieure à 1 Gpa serait requise pour que le HfO_2 subisse une transformation de phase. La composition chimique n'a que peu d'effet sur la phase. En effet, l'oxyde d'hafnium peut théoriquement présenter une structure monoclinique avec un taux d'oxygène d'à peine 25% (Figure I-9 b). La conservation de la phase monoclinique a été confirmée par Traoré *et al.* [Traoré 2015], qui a simulé durant ses travaux de thèse, l'agencement des atomes au sein d'une structure monoclinique dans le cas d'une forte anoxie de l'oxyde. Néanmoins, sur le diagramme proposé en Figure I-9 (b), la conséquence d'une surabondance en oxygène sur la phase cristalline n'est pas évaluée. Dans une publication de H. Okamoto, la phase est montrée comme restant monoclinique pour un pourcentage atomique d'oxygène supérieure à 66,66% [Okamoto 2008].

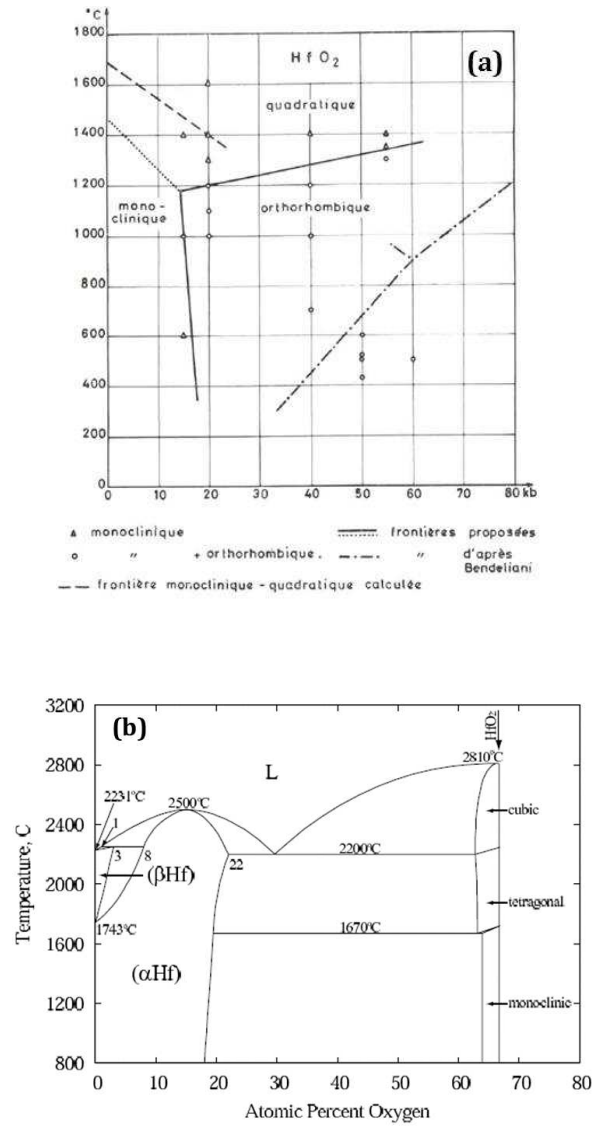


Figure I-9 : (a) diagramme de phase en température et en pression [Bocquillon 1968]. (b) : diagramme de phase binaire O/Hf [Shin 2006].

Si ces diagrammes de phases sont valables dans le cas d'un HfO₂ macroscopique, sous forme de céramique par exemple, au niveau microscopique, la structure monoclinique n'est pas hégémonique. En effet, pour des couches minces, typiques de celles-utilisés dans l'industrie de la microélectronique et des nanotechnologies, d'autres variables sont à prendre en compte comme la technique de dépôt employée, l'épaisseur déposée, la nature, la température du substrat, les précurseurs utilisés... Pour des dépôts ultrafins déposés par CVD et plus précisément par *Atomic Layer Deposition* (ALD) avec des épaisseurs comprises entre 0 et 2 nm, le HfO₂ est sous forme amorphe, et le reste même après les recuits courts type « activation de dopants » (≈ 10 s) jusqu'à des températures de 1050°C. Pour des températures supérieures, la couche devient polycristalline. Si le dépôt se fait sur un substrat de silicium chauffé à 600°C, il est possible de déposer un HfO₂ amorphe, jusqu'à parvenir à une épaisseur de 2,8 à 6,2 nm [Kim 2004]. Si le substrat est chauffé à 350°C, la phase amorphe peut résister jusqu'à une épaisseur de ≈ 8 nm [Van Der Lee 2004]. Dans le procédé de dépôt ALD industriel, il est utilisé un substrat chauffé à 300°C. Paradoxalement, aucune étude n'existe pour déterminer l'épaisseur à laquelle la cristallisation débute pour cette température. Des observations internes à l'usine de STMicroelectronics à Crolles font état d'une cristallisation pour des épaisseurs uniquement supérieures à 25-30 nm dans le cas du ZrO₂. Cependant, pour le HfO₂, selon les connaissances internes à STMicroelectronics, des grains apparaissent pour des dépôts de 8 à 10 nm d'épaisseur en ALD.

On peut également supposer, comme il a été observé sur le ZrO_2 , que la transition amorphe/polycristal dépende de l'épaisseur de la couche [Gros-Jean 2012]. Dans des dépôts de ZrO_2 , des petits cristaux de taille nanométrique, voire inférieure, peuvent se former dans une matrice amorphe. De façon surprenante, ces grains ne cristallisent pas selon une phase monoclinique, mais quadratique voire cubique. Lorsque la taille de ces grains augmente, la phase devient alors monoclinique. La présence de structure quadratique et cubique dans les très petites cristallites provient du fait que la transition de phase, de type martensitique, est gouvernée par le gain en énergie mécanique, pour des tailles suffisamment petites. De plus d'après Stephanovich [Stephanovich 1994; Gottardi 2008; Bogicevic 2001] la présence de lacunes d'oxygène ou d'une sous-stœchiométrie du ZrO_2 en oxygène, favorise l'émergence de petites cristallites de phase quadratique et cubique. Du fait de la proximité chimique entre le ZrO_2 et le HfO_2 , il est envisageable que ce phénomène puisse exister également dans l'oxyde d'hafnium. Bien que cette transition de phase soit moins étudiée dans cet oxyde, l'existence de petites cristallites de phase quadratique a été prouvée [Böscke 2011; Ushakov 2004]. Milius Liu, suggère dans sa thèse que l'existence de polymorphe quadratique dans un dépôt de HfO_2 soit la conséquence d'une faible hypoxie du matériau (ratio O/Hf compris entre 1,9 et 2 ; 2 correspondant au ratio stœchiométrique). Le même chercheur a montré également l'existence de précipités d'hafnium métallique pour des sous-stœchiométries importantes, avec des ratios O/Hf situés autour de 1 à 1,3, [Liu 2014].

La structure cristalline du HfO_2 est une donnée importante à connaître, puisque les propriétés électriques qui intéressent le secteur de la microélectronique vont en dépendre. La constante diélectrique varie fortement selon le polymorphe en présence. Si la différence n'est pas flagrante entre le HfO_2 amorphe (ϵ compris entre 18 et 22) et le HfO_2 monoclinique (ϵ compris entre 16 et 25), celles-ci sont plus importantes dans le cas d'un HfO_2 quadratique, avec selon, les sources, une constante électrique $\approx 3,5$ fois supérieure à celle de l'amorphe ($\epsilon_{\text{quad.}} = 70$, voir Tableau I.2). En imaginant élaborer un transistor avec une couche de HfO_2 quadratique, il faudrait déposer près de 7 nm d'oxyde pour conserver la capacité du MOS constante (voir § I.1.3.1), contre 2 nm pour une couche de HfO_2 amorphe.

Tableau I.2 : Constante diélectrique en fonction des polymorphes du HfO_2 . Celles-ci varient selon les sources.

Sources :	[Y. Wang 2012]	[Kechichian 2013]	[Zhao 2002]
Amorphe	18	22	—
Monoclinique	16	25	16
Quadratique	70	29	70
Cubique	29	—	29

La hauteur de la bande interdite, ou gap du diélectrique, est également une propriété importante pour le bon fonctionnement d'un transistor. Celle-ci comme la constante diélectrique varie en fonction de la structure cristalline du HfO_2 , bien que de façon moins contrastée. Les valeurs reportées dans la littérature diffèrent selon les études, on peut observer que de manière générale le gap soit plus faible dans le cas d'un matériau amorphe (5,3 à 5,5 eV) et plus fort dans le cas de la structure quadratique (5,8 à 6,4). Pour les phases orthorhombique et cubique, des valeurs intermédiaires sont rapportées (5,8 à 6). Concernant le HfO_2 de structure monoclinique, les différentes évaluations de la bande interdite existantes dans la littérature donnent des valeurs soit similaires à la phase amorphe (5,25 à 5,65 eV), soit proches des grandeurs rapportées pour les polymorphes cristallins quadratique et cubique (5,7 à 5,8 eV).

Tableau I.3 : Bande interdite, en eV, en fonction des polymorphes du HfO_2 . [Robertson 2004] : valeurs simulées. [Cheynet 2007] : (*) valeurs mesurées par spectroscopie des pertes d'énergies ; (**) : citée par Cheynet et al. Autre sources : (i) : [Broqvist 2007] ; (ii) : [Balog 1977] ; (iii) : [Hildebrandt 2011].

Sources	[Robertson 2004]	[Cheynet 2007]	Autres sources
Amorphe	—	—	5,3 – 5,8 (i)
Monoclinique	5,8	5,3 (*) ; 5,25-5,65 (**)	5,68 (ii) ; 5,7 (iii)
Quadratique	6,4	5,8 (**)	—
Orthorhombique	5,8	—	—
Cubique	6	5,5 (**)	—

Précédemment, il a été mentionné que les variations de stœchiométrie en oxygène dans l'oxyde d'hafnium peuvent avoir un impact sur la structure de petites cristallites apparaissant au sein d'un matériau amorphe. Hildebrandt *et al.* ont montré que le gap varie en fonction de la quantité d'oxygène existante dans l'oxyde. En effet la bande interdite a été mesurée par photospectroscopie d'absorption sur des dépôts de HfO_x déposés par épitaxie moléculaire réactive. Pour introduire une variation de la stœchiométrie en oxygène, le flux d'oxygène a été régulé durant le dépôt. Pour un oxyde hypoxique, de type HfO_{2-x} , plus le flux d'oxygène durant l'élaboration du matériau est faible, plus le gap décroît. En d'autres termes, la bande interdite, augmente donc avec la quantité d'oxygène dans un oxyde de type HfO_{2-x} . Un maximum est atteint lorsque l'oxyde est stœchiométrique, sous forme de HfO_2 , avec une valeur rapportée dans le Tableau I.3. Le gap diminue de nouveau quand l'oxyde devient suroxygéné, sous forme de HfO_{2+x} . Une variation de la résistivité de l'oxyde est également observée, elle augmente avec le flux d'oxygène utilisé durant le procédé de déposition. Les auteurs suggèrent, que les variations de ces propriétés électroniques de l'oxyde d'hafnium puissent provenir de l'existence de défauts cristallins. Dans le cas d'un matériau hypoxique, il s'agirait de lacunes d'oxygène, neutres ou chargées positivement, qui, en plus d'introduire des niveaux dans la bande interdite, provoqueraient une courbure de bande responsable de la diminution de la valeur du gap. Dans le cas d'un oxyde suroxygéné, la diminution du gap n'est à ce jour pas expliquée, même si Hildebrandt *et al.* émettent l'hypothèse de l'existence de défauts de type interstitiels d'oxygène pouvant également jouer un rôle électrique [Hildebrandt 2011].

Hildebrandt *et al.* ont montré que l'existence de défauts ponctuels tels que les lacunes d'oxygène peuvent avoir un impact sur des propriétés physiques de l'oxyde d'hafnium. Cependant, nous allons voir, dans les sections suivantes de ce chapitre, que le rôle des défauts ponctuels peut être encore plus important en microélectronique, dans le fonctionnement de dispositifs tels que les transistors, ou encore les mémoires résistives.

I.2.2. Défauts dans le HfO_2

Les couches de HfO_2 contiennent de nombreux défauts. Toutefois, si certains défauts sont nuisibles, d'autres peuvent jouer un rôle bénéfique.

Les premières imperfections étudiées concernent plutôt l'oxyde sous forme de céramique, il s'agit souvent d'impuretés. Les imperfections les plus répandues dans les céramiques sont souvent des impuretés de titane sous forme de TiO_2 ou encore des impuretés de zirconium, en raison de l'origine du hafnium issu de minerais zirconifères ou titanifères [Curtis 1954]. Cependant, l'industrie de l'aéronautique, de l'astronautique et nucléaire, s'intéressant aux propriétés réfractaires de composés comme le ZrO_2 ou le HfO_2 , cherchèrent à améliorer les propriétés de ces matériaux, notamment en tentant d'annihiler la transition entre les phases monocliniques, quadratiques et cubique, se produisant respectivement à 1670°C et 2200°C . En effet, le volume occupé par le matériau varie de 8% entre la phase monoclinique et cubique, ce qui entraîne l'apparition de contraintes, fissures et autres fragilités mécaniques. Pour préserver un polymorphe cubique à température ambiante, l'astuce d'introduire volontairement certains défauts dans le HfO_2 fut proposé. Les premières expériences furent menées avec l'introduction en position interstitielle du CaO [Curtis 1954] ou encore du MgO [Buckley 1968], mais la céramique obtenue avait la fâcheuse tendance de se décomposer à haute température. Cet inconvénient fut résolu en employant de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 comme additif. Celui-ci permet, contrairement aux deux précédents, de conserver la phase cubique, sans détériorer les propriétés mécaniques et réfractaires du HfO_2 [Stacy 1971].

Aujourd'hui, le HfO_2 dopé au Y_2O_3 est davantage étudié pour son possible usage dans la microélectronique, dans l'objectif d'obtenir une permittivité plus importante : en effet, la phase cubique possède une constante diélectrique de 29, contre 18 pour la phase monoclinique ou amorphe (voir Tableau I.2). Un tel matériau fut étudié pour remplacer le SiO_2 en oxyde de grille dans les transistors MOS, ainsi que pour d'autres dispositifs comme les capacités MIM (*Metal – insulator – Metal*). La haute permittivité permet d'accroître davantage l'épaisseur de l'oxyde tout en conservant les propriétés électriques désirées, et donc de limiter les

courants de fuite (voir partie I.1.3) [Kita 2005; Zheng 2007]. Il s'agit ici d'un exemple d'une défectivité introduite volontairement car pouvant être bénéfique.

Depuis que le HfO_2 a été introduit dans la microélectronique et les nanotechnologies, de nouveaux défauts ont été observés et sont toujours en cours d'étude. Contrairement au cas de l'utilisation du HfO_2 sous forme de céramique, en dehors des impuretés les défauts intrinsèques à la structure du matériau peuvent jouer un rôle majeur. Plusieurs types de défauts ponctuels sont susceptibles d'exister dans le HfO_2 . Ainsi, pour aborder une dernière fois les impuretés, Foster *et al.* suggèrent l'existence de plusieurs défauts de substitution comme des atomes de Zr remplaçant un atome de Hf. Cependant la proximité des propriétés physiques et chimique du Zr laisse supposer que cette substitution n'a que peu d'impact sur le diélectrique. Cependant d'autres substitutions pourraient être actives électriquement comme le remplacement d'un atome de Hf par un atome de germanium (Ge) [Foster 2002].

Les défauts n'impliquant pas d'impuretés mais pouvant agir sur les propriétés du HfO_2 sont les imperfections du réseau cristallin. Les lacunes et interstitiels d'oxygène font partis de ce groupe de défauts et peuvent influencer les propriétés électriques du HfO_2 . De plus, ces défauts peuvent avoir plusieurs états de charges. Outre les défauts liés à l'oxygène, des défauts reliés au sous réseau hafnium pourraient demeurer dans le diélectrique. En luminescence par exemple, Strzhememchny *et al.* supposent l'existence, dans une couche de HfO_2 sous oxygénée, d'interstitiels Hf^{3+} , imperfection pouvant conduire à plusieurs états de charges également [Strzhememchny 2008][Wright 2007]. Des calculs théoriques prévoient aussi l'existence de lacunes métalliques, mais Foster et suggèrent qu'ils ne joueraient aucun rôle électrique, quelque soient leurs états de charges [Foster 2002]. D'autres défauts ponctuels plus complexes, qui pourraient jouer un rôle électrique sont des systèmes de lacunes d'oxygène associés à un ou plusieurs atomes d'azote [Xiong 2006]. Foster *et al.*, proposent également l'existence de couples impuretés – lacunes d'oxygène [Foster 2002].

Ainsi, dans la communauté de la microélectronique, il est généralement admis que les imperfections cristallines impactant le plus les propriétés électriques du HfO_2 sont les lacunes d'oxygène. Ces défauts sont supposés jouer un rôle électrique non négligeable dans des dispositifs de type transistor MOS, ou de type mémoire résistives RRAM (*Resistive Random Access Memory*). Dans la section suivante, une présentation approfondie des lacunes d'oxygène est proposée. Sont décrits les mécanismes de formation au sein d'un empilement de type MOS, le supposé rôle électrique, et les possibilités de caractérisation des lacunes d'oxygène dans le HfO_2 . Les caractéristiques d'autres défauts comme les interstitiels d'oxygène seront également présentés et discutés dans la partie I.3.5.4 et dans le reste du manuscrit.

I.3. Lacunes d'oxygène

L'intérêt porté par le monde de la microélectronique aux lacunes d'oxygène provient notamment des difficultés rencontrées lors de l'intégration de matériaux diélectriques dans un empilement du type transistor MOS. Ces difficultés se sont illustrées notamment par la difficulté de contrôler la tension seuil des transistors HKMG, se manifestant généralement par une valeur trop élevée. Les nombreuses recherches faites pour expliquer cette instabilité de la tension de seuil semblent converger vers un rôle important joué par l'oxygène et ses défauts associés, les lacunes d'oxygène dans le HfO_2 . De plus, il est supposé, dans le domaine des mémoires résistives RRAM, que les lacunes d'oxygène puissent participer à la construction du filament conducteur, donc de jouer ici un rôle plutôt bénéfique [Yu 2012]. Les sections de cette partie se focaliseront essentiellement sur le rôle des défauts lacunaires dans les empilements de type MOS.

I.3.1. « Découverte »

L'une des principales constatations lors de l'utilisation de diélectriques à base d'oxyde de hafnium dans les empilements dits HKMG fut une difficulté de contrôler leur tension de seuil V_t . Tout d'abord la valeur de V_t sur les empilements HKMG est différente de celle obtenue pour un empilement classique à base de d'oxyde de silicium. Cet écart peut atteindre une valeur de 0,75 V, et il existe, quel que soit le matériau de

grille utilisé [Hobbs 2004] et est d'autant plus important avec une grille métallique [Lee 2006]. Ce décalage change avec le type de transistor. Si l'on compare à un empilement avec un oxyde de grille de type SiON, la tension de seuil a tendance à se décaler vers les valeurs négatives et peut atteindre -0,6 V dans le cas d'un pMOS, alors que pour un nMOS le décalage est positif et égal à +0,4 V, comme le montre la Figure I-10 ci-dessous [Gusev 2001].

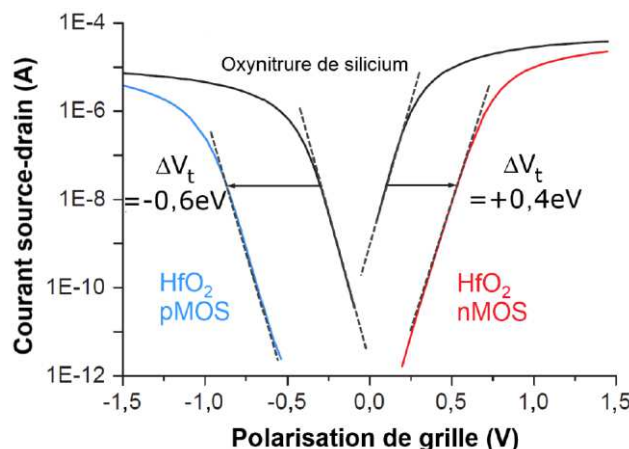


Figure I-10 : Caractéristique intensité – tension (I-V), courant entre la source et le drain en fonction de la tension appliquée à l'électrode de grille dans le cas d'un pMOS et d'un nMOS. Comparaison de ces caractéristiques I-V dans le cas de l'utilisation d'un oxyde de grille en SiON et en HfO₂ [Kechichian 2013; Gusev 2001].

Ce phénomène est la conséquence du comportement du niveau de Fermi du métal de grille, qui tend à se déplacer vers des énergies plus hautes [Robertson 2007; Shiraishi 2006a; Shiraishi 2006b]. Ce comportement du niveau de Fermi est nommé « *Fermi level pinning* » (FLP) en Anglais, ce que l'on pourrait traduire en ces termes : accrochage du niveau de Fermi. Ce comportement sera décrit avec plus de précision dans la section suivante.

Plusieurs causes possibles ont été alors explorées pour expliquer ces phénomènes. Il fut notamment soupçonné une origine impliquant les dopants de type bore, diffusant depuis le silicium dans le diélectrique « high-k ». Ce modèle a été réfuté récemment par Miyamura *et al* [Miyamura 2004]. L'origine qui fait le plus consensus aujourd'hui, est l'implication des lacunes d'oxygène du diélectrique, notamment les lacunes chargées électriquement et plus particulièrement celles de charges positives. Cette origine fut démontrée notamment par S. Guha *et al*. Au cours de leurs travaux ces chercheurs ont constaté que la pression partielle d'oxygène présente au cours d'un recuit d'un empilement HKMG avait un impact direct sur les propriétés électriques de celui-ci. En effet, plus la pression partielle d'oxygène est importante durant le recuit, plus les caractéristiques C-V de ces empilements se décalaient vers un potentiel positif (décalage de 0,5 V, Figure I-11). Guha *et al*. attribue ce décalage à une diminution de la quantité de charges positives dans le diélectrique qui seraient des lacunes d'oxygènes positives [Guha 2007].

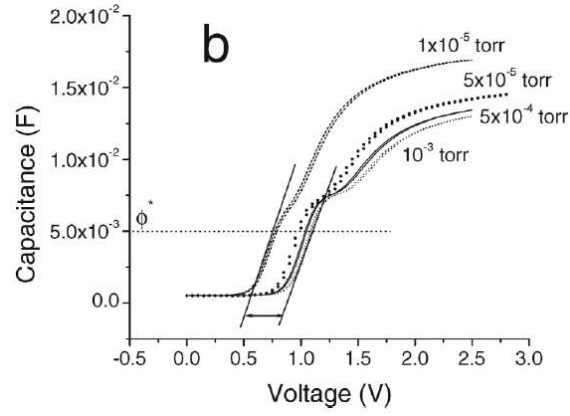


Figure I-11 : Caractéristique électrique capacité-tension mesurée sur un empilement Re/HfO₂/Si (substrat) après recuit, à différentes pressions partielles d'oxygène. Le décalage de la tension seuil atteint une valeur de -0.3 V, pour une même capacité de 5×10^{-3} F/cm² lorsque la pression fixée pendant le recuit décroît de deux ordres de grandeur de 10^{-3} à 10^{-5} torr [Guba 2007].

D'autres effets néfastes ont été attribués à la présence de lacunes. L'un d'entre eux est un phénomène d'accumulation de lacunes chargées aux interfaces Substrat Si/HfO₂ qui conduit à la dégradation de la mobilité des charges dans un transistor HKMG (partie I.3.3) [Clark 2011; Saito 2003].

I.3.2. Mécanisme de formation des lacunes, impact sur les propriétés du high-k

Avant de décrire le mécanisme de formation au sein d'un empilement, définissons ce qu'est la lacune d'oxygène. Le mot lacune est le terme utilisé en cristallographie pour désigner un défaut bien spécifique : l'absence d'un atome, sur un site normalement occupé. Dans le HfO₂, cristal ionique composé d'ions Hf⁴⁺ et O²⁻, l'oxygène quittant son site laisse alors deux électrons dans le réseau à proximité immédiate.

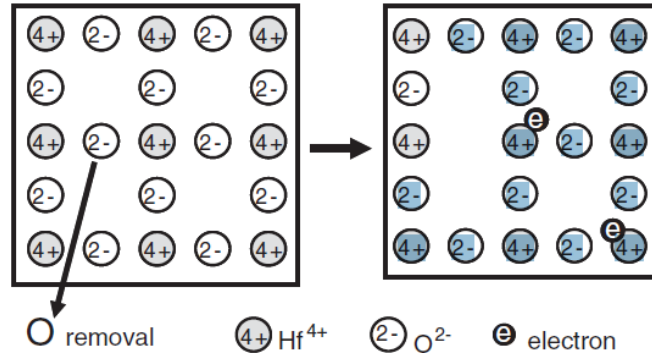


Figure I-12 : Schématisation d'une lacune d'oxygène dans un cristal ionique de HfO₂ [Shiraishi 2006a].

I.3.2.1 Etats de charges

Les lacunes d'oxygène peuvent induire des niveaux dans la bande interdite du HfO₂ et ces niveaux dépendent de l'état de charge de la lacune. Le processus de formation des lacunes et les phénomènes électriques induits par celles-ci sont dépendants de l'état de charge et de ces niveaux.

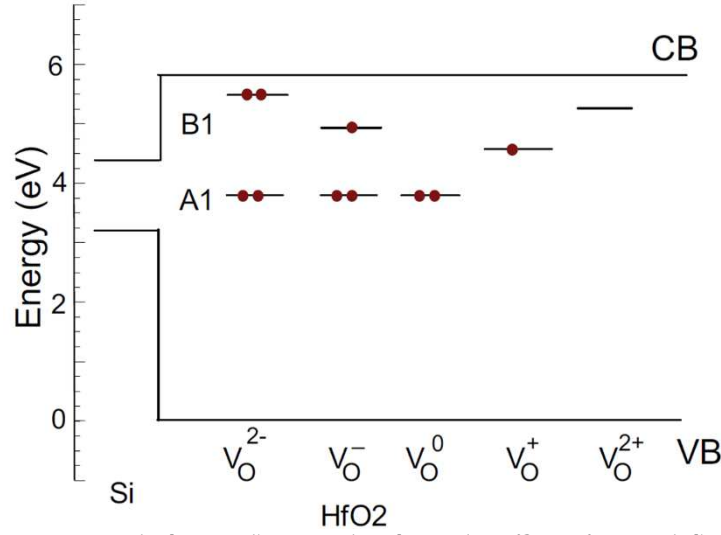


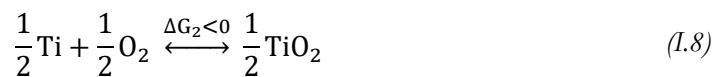
Figure I-13 : Niveaux énergétiques des lacunes d'oxygène dans le gap du HfO₂ en fonction de l'état de charge de la lacune, d'après [Tse 2007].

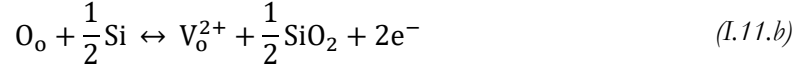
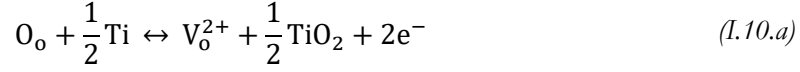
Selon les travaux théoriques de Tse *et al.* et Liu *et al.* [Tse 2007], la lacune d'oxygène peut avoir cinq états de charges différents dans le HfO₂ : V_O²⁻ ; V_O⁻ ; V_O ; V_O⁺ ; V_O²⁺ (Figure I-13). Les lacunes chargées positivement (V_O⁺ ; V_O²⁺) et les lacunes neutres (V_O) induisent un unique niveau dans la bande interdite. La lacune neutre crée un niveau dégénéré unique, situé à 3,8 eV au-dessus de la bande de valence de l'oxyde. Celui-ci est occupé par deux électrons. La présence d'une lacune neutre ne modifie que de peu la position des atomes de Hf environnant. La distance entre atomes de Hf passe de 3,54 Å à 3,59 Å lorsqu'une lacune est générée entre ces atomes. Dans le cas d'une lacune positive, les ions Hf³⁺ subissent une répulsion depuis l'emplacement de la lacune, qui conduit à un élargissement des distances Hf – Hf, passant à 3,74 Å dans le cas d'une V_O⁺ et à 3,90 Å dans le cas d'une V_O²⁺. Cette relaxation des distances Hf – Hf a pour effet de modifier la position du niveau dans le gap, vers de plus hautes énergies. Celui-ci se situe alors à 4,7 eV au-dessus de la bande de valence pour une lacune V_O⁺ ; et à 5,2 eV pour une lacune V_O²⁺ [Xiong 2005].

Dans le cas de lacunes chargées négativement, les électrons piégés dans la lacune provoquent une distorsion de l'arrangement des atomes de Hf autour du défaut et donc de la symétrie locale. Cette distorsion induit l'apparition d'un deuxième niveau dans la bande interdite du HfO₂. Ce deuxième niveau se situe à 4,9 eV au-dessus de la bande de valence dans le cas d'une V_O⁻ et à 5,5 eV dans le cas d'une V_O²⁻ [Xiong 2005; Tse 2007].

I.3.2.2 Mécanisme de formation

Dans un empilement de type HKMG, (Substrat de silicium + HfO₂ + TiN), les interactions entre films ultrafins sont à l'origine de la création des lacunes d'oxygène. En effet, de façon intrinsèque, il est très difficile pour une lacune d'oxygène de se former, car il s'agit d'un processus endothermique, avec une enthalpie de formation positive ($\Delta G_1 > 0$; l'énergie de formation serait égale à 6,38 eV selon les calculs de Scopel *et al.* [Scopel 2004]). Si l'apport d'énergie est insuffisant, les atomes d'oxygène restent donc liés au réseau. Cependant au sein d'un empilement HKMG, il existe plusieurs mécanismes pouvant abaisser cette enthalpie de formation. Selon le modèle développé par Shiraishi et Robertson [Robertson 2007; Shiraishi 2006a; Shiraishi 2006b], l'apparition de lacunes d'oxygène suit le processus suivant :





Le processus peut être donc décomposé en trois phases :

- La première phase, décrite par l'équation (I.7) est la formation de la lacune d'oxygène neutre, avec la génération d'un atome d'oxygène libre. Cette première étape est endothermique.
- La deuxième phase, modélisée par l'équation (I.8) consiste à la diffusion de l'atome libre d'oxygène vers le TiN pour réagir avec l'alliage et entraîner l'apparition d'oxyde de titane sous forme de TiO₂.
- La dernière phase, décrite par l'équation (I.9), prévoit la libération des deux électrons libres relâchés par l'atome d'oxygène lors de la formation de la lacune.

La deuxième et la troisième phase sont exothermiques. L'oxydation du TiN seule, bien qu'exothermique, ne suffit pas à rendre la création de lacunes avantageuse énergétiquement, en effet $\Delta G_1 + \Delta G_2 > 0$. C'est la troisième phase qui libère l'énergie nécessaire pour rendre le processus bénéfique, avec une somme des enthalpies négatives. Le transfert des électrons libres vers le métal étant suffisamment exothermique pour rendre le processus entier, résumé dans l'équation (I.10.a), énergétiquement avantageux, avec une enthalpie $\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 < 0$. Cet avantage s'explique aussi par le fait que les niveaux des lacunes d'oxygène sont situés au-dessus du niveau de Fermi. L'énergie libérée durant la troisième phase, permettant au processus entier d'être exothermique provient d'un phénomène bien spécifique, que les chercheurs ont nommé « *Fermi Level Pinning* », que l'on pourrait traduire en français, « accrochage du niveau de Fermi » [Robertson 2007; Shiraishi 2006; Shiraishi 2006]. Ce mécanisme sera décrit dans le paragraphe suivant.

L'oxygène peut également diffuser vers le substrat de Si, et oxyder celui-ci, ou venir oxygéner d'avantage la couche d'interface de SiO₂, notamment si celle-ci est hypoxique [C. Hobbs 2003; Robertson 2007; Akasaka 2006]. Une augmentation de l'épaisseur de la silice interfaciale est même observée [Kechichian 2013]. Cela suggère que la réaction chimique peut avoir lieu également avec le Si, ce qui permet au TiN de récupérer des électrons. Le SiO₂ remplace alors le TiO₂ dans l'équation de réaction (I.10.a).

I.3.2.3 Fermi Level Pinning

Le phénomène *Fermi Level Pinning* trouve justement sa source dans le fait que les lacunes d'oxygène sont créatrices de niveaux dans la bande interdite du HfO₂. Dans le diagramme de bande d'un empilement du type HKMG, le niveau d'énergie de la lacune d'oxygène est supérieur au niveau de Fermi du métal $E_{F,M}$ (représenté dans le cas de cette étude par du TiN). Ce niveau, correspondant à une lacune neutre, est occupé par deux électrons (Figure I-14 a). Ces deux électrons quittent le niveau, et transitent vers le métal. En voyageant vers le métal, les électrons « tombent » vers le niveau de Fermi de celui-ci, et perdent donc de l'énergie (Figure I-14 b). Cette énergie libérée par la chute des électrons dans le métal permet donc au processus de formation des lacunes d'oxygène d'être exothermique. Le transfert des électrons conduit à une lacune doublement positive (V_o^{2+}).

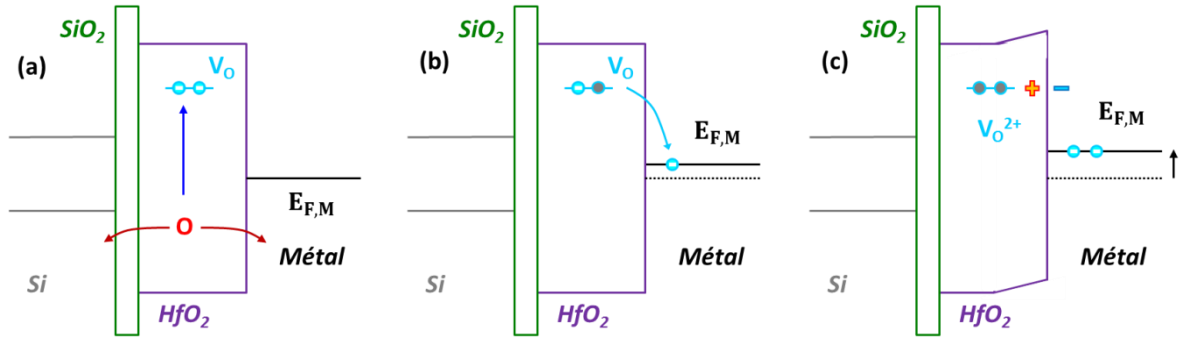
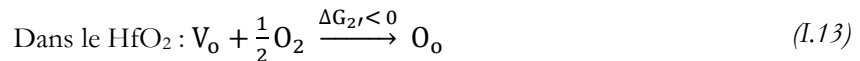
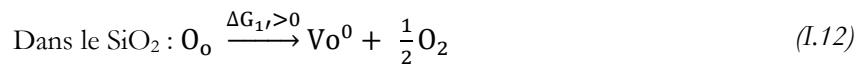


Figure I-14 : représentation schématique du mécanisme du Fermi Level Pinning.

L'apparition de lacunes $V_{O^{2+}}$ et le transfert des électrons du côté du métal a pour conséquence la création d'un plan dipolaire (plan de charges positives juxtaposé à un plan de charges négatives) à l'interface HfO_2/TiN . En effet, les électrons du côté du métal sont attirés par les charges positives des lacunes restées dans le HfO_2 . Les électrons s'accumulent dans les régions proches de l'interface pour créer des charges image aux lacunes positives. La création de ce dipôle induit la modification du niveau de Fermi du métal, élevant sa position énergétique (Figure I-14 c). Le mécanisme cesse lorsque l'écart énergétique entre le niveau de la lacune d'oxygène et le niveau de Fermi n'est plus suffisant pour permettre au processus d'être exothermique, et donc de se poursuivre. La modification du niveau de Fermi du métal entraîne donc la modification du travail de sortie du métal, le plan dipolaire entraîne un décalage des bandes au niveau de l'interface HfO_2/TiN , ce qui impacte directement la valeur de la tension de seuil du transistor [Hobbs 2003; Akasaka 2006; Shiraishi 2006a; Shiraishi 2006b; Robertson 2007].

I.3.3. Lacune d'oxygène dans la couche d'interface

Dans la littérature, plusieurs chercheurs se sont intéressés à un mécanisme alternatif ou complémentaire au *Fermi Level Pinning* en étudiant l'interface HfO_2/Si . Dans ce processus de création de lacunes d'oxygène dans le HfO_2 , les atomes d'oxygène oxydent uniquement le métal de grille, et non pas le substrat, et cette déplétion de l'oxygène concerne également la petite couche de SiO_2 située à l'interface HfO_2/Si . En effet, un HfO_2 sous-oxygéné va entraîner la diffusion de l'oxygène contenu dans le SiO_2 d'interface vers l'oxyde métallique, provoquant l'apparition de lacunes d'oxygène.



Le mécanisme se déroule en deux phases : une phase où les atomes d'oxygène se détachent spontanément du SiO_2 pour migrer vers le HfO_2 déficient, tout en laissant des lacunes dans l'oxyde d'interface. Cette première phase seule, est endothermique, a n'a que peu de chance de se produire. C'est ainsi que comme pour le *Fermi Level Pinning*, le phénomène se réalise pendant le recuit d'activation des dopants, grâce à l'apport d'énergie thermique. De plus Bersuker *et al.* suggèrent qu'à l'interface, les liaisons Si-O sont sous contraintes et donc plus fragiles, celles-ci peuvent alors se briser et relâcher plus facilement les atomes d'oxygène. La deuxième phase concerne la recombinaison des atomes d'oxygène avec les lacunes déjà existantes dans le HfO_2 [Bersuker 2006; Choi 2008].

Ces lacunes d'oxygène générées dans SiO_2 , sont associées à des niveaux dans le gap du SiO_2 , comme pour le HfO_2 . À la différence de l'oxyde métallique, les lacunes dans le SiO_2 d'interface sont dans un premier temps neutre, ce qui induit un niveau, proche de la position énergétique de la bande de conduction du silicium. Cette configuration électronique, ainsi que la proximité avec ces défauts et le canal du transistor a pour conséquence le piégeage de porteurs de charges provenant de ce dernier. Comme dans le cas du HfO_2 ,

les lacunes se chargent positivement de façon préférentielle. La couche de SiO₂ interfaciale chargée induit un changement de la quantité de charge Q_{ox} et donc de la capacité C_{ox} intervenant dans le calcul de la tension seuil du transistor [Bersuker 2006; Kechichian 2013].

I.3.4. Comment agir sur la concentration ?

Les phénomènes à l'origine de la formation des lacunes d'oxygène dans les films minces de HfO₂ au sein d'un empilement HKMG sont influencés par deux matériaux, le métal jouant le rôle d'électrode de grille, et le substrat, jouant également le rôle de canal à électron.

Plusieurs études prennent en compte la nécessité de l'apport thermique du recuit pour déclencher la création de lacunes d'oxygène du matériau [Shiraisbi 2006a; Shiraisbi 2006b; Bersuker 2010]. Dans sa thèse, A. Kechichian propose même des températures minimales de traitement thermique pour déclencher la création de lacunes. Celui-ci observe une croissance de l'oxyde interfaciale dès 450°C et mesure, par XPS, l'apparition de dipôles aux interfaces, en accord avec le phénomène du *Fermi Level Pinning*, dès 600°C. De plus, il a été déterminé que la cinétique de réaction est la plus forte durant les dix premières secondes du recuit, ensuite, celle-ci ralentit fortement probablement limité par un phénomène de diffusion de l'oxygène. Un dipôle est mis en évidence du côté de l'interface Si/silice interfaciale, donnant du crédit au mécanisme proposé par Bersuker *et al.*, et suggérant la simultanéité des deux phénomènes (réaction avec l'électrode à l'interface HfO₂/TiN, et réaction avec le SiO₂ d'interface).

L'atmosphère du recuit est également importante. En effet il a été proposé par Guha *et al.*, et montré par A. Kechichian, qu'une faible quantité d'oxygène dans l'atmosphère de recuit suffit pour impacter le processus. Dans un empilement type HKMG, le TiN, durant le traitement thermique, catalyse alors la réduction du dioxygène ambiant en O²⁻. Ces ions diffusent dans le HfO₂ pour oxyder le substrat et faire croître la couche d'oxyde interfaciale, laissant, dans le high-k, des lacunes d'oxygène. Selon ce modèle une faible quantité d'oxygène dans l'atmosphère de recuit, permet d'entretenir un temps le phénomène du *Fermi Level Pinning* [Guha 2007; Kechichian 2013]. Cependant, le mécanisme de création et de subsistance de lacunes d'oxygène alors qu'il existe un apport continu d'oxygène, n'est ici, pas clair. Néanmoins, dans ses travaux de thèse, A. Kechichian montre l'existence de dipôle prédit dans le cas de l'existence du *Fermi Level Pinning* malgré la réduction de l'oxygène ambiant, dans un empilement recuit sous atmosphère de N₂ de 500 Pa, contenant des traces d'O₂ à hauteur de 1 ppm. Toutefois il est possible qu'une pression partielle comprise entre 10 ppm et 100 ppm suffise pour combler la majeure partie des lacunes d'oxygène dans le HfO₂ [Cartier 2010].

Plusieurs moyens existent donc pour agir sur la concentration de lacunes. La création de lacunes d'oxygène s'opère lors de traitements thermiques à températures élevées, supérieure à 600°C. Il n'est pas nécessaire que celui-ci soit long, dix secondes suffisent, la cinétique de réaction étant limitée ensuite par la diffusion de l'oxygène. L'atmosphère de recuit est également importante, puisque 1 ppm de dioxygène suffit pour diffuser au sein de l'empilement. Pour obtenir une forte concentration de lacunes d'oxygène, un traitement thermique dans une atmosphère appauvri en oxygène résiduel semble recommandé. Dans le cas où une minimisation de la concentration de lacunes est recherchée, il est possible alors d'effectuer un recuit à faible température, dans une atmosphère contenant une pression partielle d'oxygène importante, supérieure à 100 ppm de la pression totale. D'autres techniques peuvent être utilisées, comme l'ajout d'une fine couche métallique faisant office de barrière à la diffusion de l'oxygène, à l'interface Hf/TiN.

I.3.5. Caractérisation des lacunes

I.3.5.1 Introduction

Une question légitime se pose alors : est-il possible d'observer le comportement de l'oxygène et des défauts associés comme la lacune d'oxygène. La capacité de déterminer non seulement la concentration des lacunes, mais également leur position au sein de l'empilement, permettrait de valider ou non les mécanismes décrits

précédemment. D'après les études menées sur d'autres matériaux que le HfO_2 , plusieurs techniques pourraient permettre à priori l'observation et l'analyse de tels défauts :

- La Spectroscopie d'annihilation de positons : cette technique utilise un faisceau de positons (antiparticule de l'électron) pour sonder la matière. Cette particule a tendance à être piégée par des imperfections dites de « volumes libres » comme les lacunes. Une description bien plus avancée de cette technique est faite dans le chapitre II, et l'état de l'art sur le HfO_2 est présenté dans la prochaine section.
- La microscopie électronique en transmission (MET), via la spectroscopie des pertes d'énergies des électrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy* ou EELS). Le principe est de sonder la matière avec un faisceau d'électrons dans une colonne MET. Lorsque ceux-ci traversent le matériau, les électrons sont soumis à des interactions inélastiques, responsables de la perte de l'énergie cinétique incidente sur une partie des particules. Les pertes d'énergies ont plusieurs origines dont certaines sont en corrélation avec la structure électronique du matériau. Les lacunes d'oxygène, en modifiant la structure électronique du HfO_2 , sont potentiellement observables en EELS. Une description plus détaillée de la technique est faite dans le chapitre II, et un état de l'art sur le HfO_2 est présenté dans la section suivante.
- Les techniques de luminescence s'appuient sur le principe suivant : une luminescence peut être générée dans un matériau (en général semi-conducteur) en excitant un électron de la bande de valence et en lui apportant assez d'énergie pour transiter vers la bande de conduction. Lorsque l'électron se désexcite, en retournant vers la bande de valence, celui-ci émet un photon de longueur d'onde proportionnelle à la perte d'énergie liée à la désexcitation. L'électron peut alors se désexciter en plusieurs étapes, en transitant par un niveau vide présent dans la bande interdite (les niveaux créés par des lacunes d'oxygène, par exemple). Certaines de ces transitions peuvent conduire à l'émission de photons d'énergie inférieure à celle de la largeur de la bande interdite. Comme pour les précédentes techniques, un état de l'art et une description sont proposés dans la section suivante et dans le chapitre II respectivement.

D'autres techniques non abordées dans ce manuscrit existent et ont été tentées dans la littérature :

- L'ellipsométrie spectroscopique (SE) : comme pour la luminescence, cette technique est potentiellement sensible à la présence de niveaux dans le gap, induits par la présence de défauts ponctuels comme les lacunes d'oxygène. La technique consiste à envoyer une onde polarisée sur l'échantillon à analyser, et à mesurer la modification de l'état de polarisation après réflexion par sa surface. Les paramètres mesurés sont alors les « angles ellipsométriques », contenant les données relatives aux modifications de l'état de polarisation des ondes réfléchies. Il est alors possible de remonter par traitement numérique à la partie imaginaire du coefficient diélectrique. Celle-ci caractérise l'absorption du matériau. Il est alors possible de déterminer les états d'absorption dans le gap d'un matériau semi-conducteur ou diélectrique. Cette technique est décrite de façon approfondie dans les sources suivantes : [Keita 2012; Fujimara 2007].

Deux papiers montrent les résultats obtenus pour des couches de HfO_2 : de raies d'absorption dans le gap du diélectrique ont été observées pouvant correspondre à l'existence de lacunes d'oxygène [Ferrieu 2007; Price 2012]. Cependant cette technique nécessite de connaître, certaines caractéristiques du dépôt analysé, comme son épaisseur à l'angström près, son gap, au dixième électronvolt près... De plus les parties imaginaires des coefficients diélectriques varient énormément selon les paramètres initiaux employés lors du traitement des données.

Des essais ont tout de même été réalisés dans le cadre de ces travaux, sans grand succès en raison de limites instrumentales, des résultats finaux fortement dépendants de l'ajustement de données expérimentales, et de matériaux certainement trop pauvres en lacunes d'oxygène (voir les discussions dans le chapitre II. ? dédié à la caractérisation des matériaux étudiés).

- La résonance paramagnétique électronique (RPE) : cette technique consiste à appliquer un champ magnétique sur le matériau à analyser. Le principe repose sur l'effet Zeeman : soumis à un champ magnétique, les spins vont subir le phénomène de « levée de dégénérescence ». Plus précisément, les niveaux d'énergies d'un spin S , se divisent en $2S + 1$ niveaux. Un électron peut alors osciller entre les deux niveaux en absorbant ou en émettant un photon. L'énergie du photon émis est fonction, entre autres, du champ magnétique incident, et du facteur de Landé. Ce dernier diffère alors en fonction de l'environnement orbital sondé. Pour un défaut considéré, on obtient une résonance particulière en fixant la fréquence de l'onde associée au photon émis, et en variant le champ magnétique.

La RPE est une technique très sensible, cependant, seules les lacunes V_o^+ et V_o^- sont aptes à être détectées par cette méthode. En effet, une résonance ne peut être obtenue que lorsqu'un seul électron occupe le niveau d'une lacune. De plus, les lacunes ne doivent pas être regroupées par paire.

Les études faites par RPE dans le cadre de la technologie MOS sont rares et concernent essentiellement le silicium, le SiO_2 et l'interface Si/SiO_2 [Bersuker 2010; Ryan 2005].

- D'autres techniques, comme la spectroscopie de photoémission X (XPS) peuvent être sensibles aux effets indirects des lacunes d'oxygène dans le cadre des technologies MOS. La photoémission X est en effet sensible à la présence de champs électriques dans les empilements de type MOS, et permet de mettre en avant et d'apporter des preuves de l'existence de mécanismes comme *le Fermi Level Pinning*. Une investigation complète sur ce sujet fut menée par A. Kéchichian au cours de sa thèse [Kechichian 2013].

I.3.5.2 Spectroscopie d'annihilation de positons

Avant de plonger dans l'état de l'art concernant la caractérisation de lacunes, cette section débute par une brève présentation de la spectroscopie d'annihilation de positons. Une description complète de la technique est reportée dans le chapitre II.

La spectroscopie d'annihilation de positons (*Positron annihilation spectroscopy* ou PAS) est une technique particulièrement intéressante pour la caractérisation de volumes libres dans les solides, des défauts lacunaires aux pores de taille nanométrique. Méthode non destructive, le PAS fait appel à un faisceau de positons pour sonder la matière. Pour la détection de volume libre, la technique s'appuie sur deux propriétés essentielles du positon : sa capacité à être piégée dans ces volumes libres au sein du matériau et sa capacité à s'annihiler avec des électrons du milieu, ce qui permet de sonder la structure électronique des matériaux. Les caractéristiques d'annihilations mesurées dépendent principalement de deux facteurs : de la densité électronique vue par le positon et de la distribution des quantités de mouvement des électrons qui s'annihilent avec la particule. Cette technique permet ainsi de déterminer les propriétés des défauts lacunaires à l'échelle atomique : nature du défaut (monolacune, bilacune, trilacune...), sa charge et son environnement chimique. La PAS a fait ses preuves sur de nombreux matériaux, comme le silicium ou certains métaux alliages métalliques où les volumes libres ont été détectés, identifiés et quantifiés. Deux caractéristiques d'annihilation sont couramment étudiées. Le temps de vie des positons est mesuré grâce à un spectromètre de temps de vie (PALS : positron annihilation lifetime spectroscopy) inversement proportionnel à la densité électronique locale du matériau, il croît lorsque le matériau présente des lacunes. La distribution des moments des paires électron-positon annihilées est accessible par spectrométrie d'élargissement Doppler (PAS-DBS). Un des avantages de cette technique est la possibilité de générer des faisceaux de positons monocinétiques lents qui permettent de sonder les couches minces.

Bien qu'il soit supposé que les lacunes d'oxygène dans le HfO_2 participent au phénomène d'instabilité de la tension de seuil dans un transistor HKMG, ou bien, contribuent à la formation d'un filament conducteur dans une mémoire de type RRAM, cet oxyde métallique n'a été que très peu étudié par PAS, et les

publications portant sur ce sujet sont rares. Cette faible abondance de travaux en PAS sur le HfO_2 provient certainement du peu d'application appelant au dépistage de défauts cristallins dans HfO_2 en dehors de la microélectronique. Néanmoins, la littérature contient quelques papiers portant sur l'étude de films minces de quelques nanomètres en vue d'une application en microélectronique.

1.3.5.2.a Travaux de Uedono *et al.*

Une équipe de chercheurs appartenant à l'Université de Tsukuba et dirigée par A. Uedono, a publié quelques travaux concernant la caractérisation par PAS-DBS et PALS de composés de hafnium destinés à la microélectronique. Les matériaux principalement étudiés sont des alliages de type HfAlO , HfSiO , HfSiON ainsi que du HfO_2 . Les études se sont focalisées sur des empilements composés de hafnium d'épaisseur 3 nm sur des substrats de Si (composé de hafnium (3 nm)/ Si) ou bien sur des structures TiN ou Poly-Si (5 nm)/Composés de hafnium (3 nm)/Si. Plusieurs facteurs pouvant impacter les films de matériaux à base de hafnium ont été étudiés comme l'ajout d'une couche de poly-Si ou de TiN, l'impact d'un recuit, d'une exposition à une atmosphère riche en oxygène ou en azote.

Les mesures PAS effectuées sur HfAlSi ou bien sur HfSiO , suggèrent une amélioration de la qualité des couches après traitement thermique. En effet, en accord avec les épaisseurs déposées, la structure des films est une phase amorphe, et ceux-ci ne cristallisent pas ou peu après traitement thermique (pas de pics visibles en diffraction de rayons X) [Uedono 2004a]. Cependant, les mesures PAS révèlent des différences notables avant et après recuit, indiquant des modifications de la matrice amorphe après traitement thermique. L'équipe de chercheurs interprète ces changements par la réduction, durant le traitement thermique, des volumes libres dans les dépôts de diélectriques à base de hafnium. Il est supposé également que des atomes provenant des impuretés puissent diffuser puis combler les vides [Uedono 2004b]. Ces volumes libres, ont, selon Uedono *et al.*, une taille trop importante pour correspondre à des défauts ponctuels comme des lacunes d'oxygène, les dimensions seraient plus en concordance avec des clusters de lacunes, ou des petites cavités. Toujours d'après les mesures PAS, l'exposition à une atmosphère riche en oxygène durant le traitement thermique semble provoquer également la réduction de la taille des volumes libres dans les films de composées à base de hafnium [Uedono 2005]. Si le recuit semble bénéfique concernant la qualité de films de HfAlSi ou de HfSiO ; dans le cas d'un dépôt de HfSiON , le traitement thermique semble responsable de l'introduction de défauts de type volume libre dans la couche. De plus l'effet est exacerbé par la montée en température. Encore une fois, les résultats PALS suggèrent la présence de volumes libres de tailles supérieures à celles de monolacunes [Uedono 2007a].

Sur le HfSiON , les effets de la nitruration ont été investigués par les chercheurs de l'Université de Tsukuba dans [Uedono 2006a; Uedono 2006b]. Les mesures PAS ont révélé que la nitruration du HfSiO provoquait, lorsque le matériau n'est pas traité thermiquement, une diminution des défauts du type volume libre. Cependant, pour le HfSiON , après recuit, les caractéristiques d'annihilation rapportées par le PAS, indiquent que la concentration et la taille des volumes libres augmentent par rapport à un HfSiO . Il est suggéré que l'azote, puisse avoir un effet catalytique durant le recuit, facilitant la formation de lacunes et de volumes libres plus importants comme des agglomérats de lacunes. Les mécanismes d'action de l'azote pour catalyser la formation de défauts comme les lacunes n'est pas vraiment clair, plusieurs hypothèses ont été posées : l'incorporation d'azote provoque une diminution de l'énergie de formation de lacunes d'oxygène, l'accouplement des atomes d'azotes avec les lacunes d'oxygène... Une autre hypothèse, excluant l'effet catalytique de l'azote sur la formation de volume libre, est émise, suggérant tout simplement que l'incorporation d'azote change la matrice amorphe du HfSiO , ce qui a pour effet d'accroître les vides intrinsèques. Enfin, les auteurs évoquent que la dégradation de la qualité du film de HfSiON puisse trouver son origine dans la multiplication de bi-lacunes métallique Hf-Si ou bien de bi-lacunes Hf et oxygène [Uedono 2007a].

Malgré ces études, les résultats concernant le HfO_2 seuls sont peu nombreux. Uedono *et al.* ont tout de même analysé ce matériau d'abord par PALS. Le temps de vie extrait d'une céramique pure à 98% [Uedono 2005] comprend deux composantes, une correspondante potentiellement au temps de vie intrinsèque du

HfO₂ et une plus élevée, correspondant à un volume libre de taille plus importante que de simples lacunes. Uedono *et al.* suggèrent que ce temps de vie puisse correspondre à des vides situés aux joints de grain [Uedono 2005].

Les mêmes auteurs ont également publié des travaux faits sur films minces aux dimensions typiques de la microélectronique. L'empilement étudié concerne à nouveau un dépôt d'oxyde de 3 nm sur un substrat de Si (HfO₂ (3 nm)/Si ou bien une structure TiN (5 nm)/HfO₂ (3 nm)/ Si. Le HfO₂ est déposé par ALD. Les mesures PAS suggèrent la présence de charges négatives dans le HfO₂ avant dépôt de TiN, puis la présence de charges positives une fois le TiN ajouté. L'explication apportée à ces observations est la formation de lacunes d'oxygène facilitée par l'incorporation d'azote, la génération d'électrons lors de la perte de l'atome d'oxygène, et la migration de ces électrons vers le TiN, créant ainsi des lacunes chargées positivement. A noter que ce mécanisme n'est autre que celui du « *fermi level pinning* » développé par Shiraishi *et al.* et présenté dans la section I.3.1. La suggestion de charges négatives ou positives dans le HfO₂ s'appuie sur le traitement numérique des caractéristiques d'annihilation mesurées, dont les résultats proposent l'existence d'un champ électrique dans le substrat, à proximité de l'interface HfO₂/Si, consécutif à l'apparition d'une zone de déplétion. Ce champ présenterait une orientation différente en fonction de la présence de charges positives ou négatives dans le HfO₂. Le champ serait alors orienté vers la surface en cas de charges négatives, et vers l'intérieur du substrat en cas de charges positives [Uedono 2007b].

I.3.5.2.b Autres travaux

En dehors des investigations d'Uedono *et al.*, très peu de chercheurs se sont penchés sur le HfO₂ d'une manière générale, et le nombre de publications se compte alors sur les doigts d'une main.

Néanmoins, des travaux ont comparés des mesures PAS avec des mesures en spectroscopie ellipsométrique (SE) faites sur des films de HfO₂ dans l'objectif d'évaluer l'influence des paramètres de dépôt sur la qualité du matériau élaboré [Ma 2011]. Le HfO₂ est déposé par PVD, plus précisément par pulvérisation cathodique. Ma *et al.* démontrent au cours de ses travaux une corrélation entre les paramètres définissant les caractéristiques d'annihilation et l'indice de réfraction déterminé par SE. En effet, plus le matériau est dense, plus les paramètres d'annihilation semblent indiquer un matériau pauvre en volume libre et plus l'indice de réfraction sera élevé. Ma *et al.* restent prudent sur les défauts en présence dans le HfO₂, parlant « *d'open volume defect* », littéralement « défauts de vide », ou volumes libres comprenant les lacunes mais aussi d'autres défauts comme des ensembles de lacunes, de nano-cavités [Ma 2011]...

Une équipe de l'Université de Trente, Brusa *et al.* s'est intéressée brièvement au HfO₂ et a soumis ce matériau au PAS. Ainsi, Brusa *et al.* a révélé la sensibilité de la mesure PAS à la stœchiométrie du HfO₂. En effet, il a été constaté, sur un même dépôt, des caractéristiques d'annihilation différentes entre un échantillon recuit sous atmosphère d'oxygène et un échantillon recuit sous vide. Les auteurs supposent que cette variation est due à l'apparition d'interstitiel d'oxygène dans le HfO₂ lors du traitement thermique sous O₂. Brusa *et al.* suggèrent par ailleurs, que des lacunes d'oxygène sont créées pendant le recuit sous vide. Néanmoins, comme pour les recherches de Uedono *et al.* ou de Ma *et al.* ces interprétations restent à l'état d'hypothèses dans ces travaux [Brusa 2007].

I.3.5.3 Microscopie électronique en transmission : spectrométrie des pertes d'énergie des électrons

Comme pour le PAS, avant de s'intéresser directement à l'état de l'art concernant la recherche de lacunes d'oxygène par EELS dans le HfO₂, intéressons-nous d'abord brièvement au principe de la mesure. Une description de la technique plus approfondie est proposée dans le chapitre II.

Comme introduit dans le paragraphe I.3.5.1, la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons ou EELS (pour *Electron Energy Loss Spectroscopy* en anglais) consiste à mesurer la perte d'énergie que subissent les

électrons, initialement monocinétique, en traversant un échantillon, au sein d'une colonne MET. En effet, lorsqu'un faisceau d'électrons traverse un échantillon, typiquement, une lame de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, les particules interagissent avec la matière. L'une de ces interactions conduit à une perte d'énergie selon le mécanisme suivant :

En interagissant avec le nuage électronique de l'atome, l'électron provoque la transition d'un électron vers un niveau d'énergie supérieur. L'énergie perdue par l'électron incident permet de remonter à l'état d'excitation des atomes du matériau traversé. Elle est donc caractéristique et permet une identification des éléments composant l'échantillon. L'interaction s'opérant avec les nuages électroniques des atomes, la perte d'énergie permet également de remonter à la structure électronique d'un matériau. Lors de la mesure, on distingue généralement deux types de pertes :

- Les pertes faibles ou « *low loss* » ($\Delta E < 50$ eV) correspondant généralement aux transitions électroniques intra ou inter-bandes, de bandes de valence, ou aux plasmons.
- Les pertes fortes ou « *high-loss* » ($\Delta E > 50$ eV), correspondant généralement aux transitions de niveaux de cœurs.

Le profil des pertes d'énergie autour d'une région d'ionisation n'est pas abrupt, car les électrons, après avoir subi une perte en ionisant l'atome, sont soumis à de nouvelles pertes par diffusion sur d'autres électrons du cœur ou des plasmons, ce qui donne lieu à des profils très divers, caractéristiques des éléments et de leur environnement.

I.3.5.3.a Analyse des défauts ponctuels par EELS

La spectroscopie des pertes d'énergie a de nombreuses applications. Bien entendu on retrouve l'analyse chimique, utilisé dans l'étude d'alliages métalliques ou encore dans le cadre de la physisorption et chimisorption. L'EELS permet également d'étudier les propriétés même d'un matériau, et donc d'analyser l'architecture même de la matière comme la structure électronique, les liaisons atomiques, les états de surfaces... Ainsi, cette technique de spectroscopie peut être employée pour une investigation de la défektivité d'un matériau.

Plusieurs types de défauts cristallins ont été dépistés et étudiés par EELS. Les dislocations, ont été étudiées, par exemple, dans le GaAs, la présence de ce défaut étant révélé par le spectre de perte faible [Batson 1986]. L'EELS a permis de détecter également des défauts plus complexes, comme la présence d'oxygènes adsorbés aux joints de grains d'un oxyde de baryum, de cuivre et d'yttrium (matériau plus connu sous le nom de YBCO). Cette détection fut possible grâce à analyse des pertes fortes correspondant au seuil K de l'oxygène [Zhu 1993]. La spectroscopie EELS peut être également performante sur des imperfections de petites tailles, ou plus exactement sur des défauts ponctuels (à l'échelle d'un unique atome). Ainsi, des mesures EELS ont montré que l'irradiation d'halogénures métalliques est responsable de la création d'anomalies telles que des lacunes ou des interstitiels d'éléments halogènes [p393 dans Egerton 2011].

Pour ce qui est des lacunes, les études par EELS focalisées sur ce type de défaut ne semblent pas abonder dans la littérature. Beaucoup de papiers font mention de la défektivité de type lacunaire, mais dans une analyse plus générale sur les imperfections d'un matériau. Par exemple en étudiant l'impact d'une implantation de lithium dans du manganèse, la spectroscopie de pertes faible semble suggérer la présence de lacunes d'oxygène, créées pendant le recuit [Wu 1992]. Néanmoins, Wu *et al.*, tentèrent de référencer les états de charges des lacunes et montrèrent l'existence d'agrégat au travers des spectres EELS « *low loss* ».

Dans des pérovskites de type SrTiO_3 , dopés en fer, il a été constaté que certains pics au seuil K de l'oxygène gagnaient en intensité en fonction de la concentration de fer ajouté dans le matériau. De plus, il a été observé que lors de recuits en milieux présentant un taux variable d'oxygène, la disparition d'un épaulement après traitement thermique dans un milieu pauvre en oxygène. Cet épaulement reflèterait alors la présence d'oxygène en bonne place dans la maille cristalline. Sa disparition après recuit en atmosphère anoxique, serait

corrélée à une forte concentration de lacunes d'oxygène [Steinsvik 1997]. Steinsvik *et al.* émettent l'hypothèse que l'épaulement pourrait régresser avec la croissance de la concentration en lacune d'oxygène

Enfin, avec l'introduction de nouveaux matériaux dans la microélectronique, les difficultés d'intégration associées, impliquent une augmentation du nombre d'études sur la défectivité employant la spectroscopie des pertes d'énergie. Ce qui est le cas avec les nouveaux diélectriques comme le HfO_2 .

I.3.5.3.b Structure électronique du HfO_2

Avant d'entrer dans les détails même de l'analyse des imperfections du HfO_2 , il est nécessaire de comprendre la structure fine du spectre acquis sur ce matériau. Il s'agit de pertes fortes correspondant au seuil K de l'oxygène, appelé également « seuil O-K » ou « O-K edge » en anglais. Ce seuil est typiquement situé autour de 534 eV. La partie du spectre analysé comprend le seuil en lui-même ainsi que l'ensemble des structures, pics et formes situés à moins de 50 eV de ce seuil. Ce type de spectre est appelé en anglais « *Electron Loss Near Edge Structure* » (ELNES). Cette partie du spectre a la particularité de refléter une densité électronique partielle des niveaux inoccupés révélatrice des orbitales moléculaires du HfO_2 , et notamment des orbitales 5d du Hf et 2p de l'oxygène.

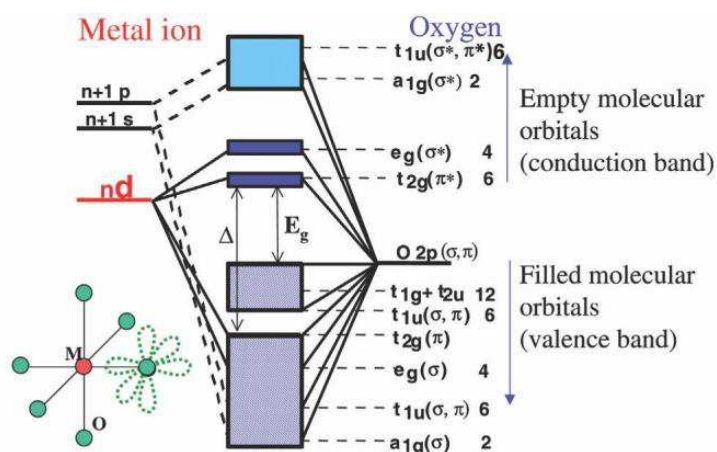


Figure I-15 : Diagramme de l'orbitale moléculaire nd au sein d'un oxyde métallique. Ce diagramme peut être représentatif de l'orbitale 5d du hafnium, hybridée avec l'orbitale 2p de l'oxygène. [Bersuker 2004].

Classiquement, pour une configuration octaédrique de ligands (ici les ions O_2^-) autour d'un atome métallique, la structure électronique consiste en la présence d'orbitales d dégénérées, séparées en deux groupes : les orbitales t_{2g} et e_g , tel qu'illustré dans la Figure I-15. La théorie du champ cristallin s'appuie sur un modèle électrostatique prenant en compte la répulsion entre les électrons d de l'atome métallique et les électrons du ligand. Cette interaction a pour conséquence de regrouper les orbitales d en deux parties :

- t_{2g} , regroupant les orbitales peu perturbées par les électrons du ligand
- e_g , regroupant les orbitales déstabilisées par le nuage électronique du ligand. Ce groupe d'orbitale e_g voit son énergie augmentée par rapport au groupe t_{2g} , d'où la dégénérescence.

Pour le HfO_2 , Cette séparation t_{2g} et e_g est parfaitement visible lors de la simulation d'une densité d'état partiel dans un cristal cubique, cela s'explique par la coordination octaédrique autour de l'atome de Hf, associé à une symétrie O_h [Rauwel 2012; Mizoguchi 2009], ainsi que dans la Figure I-16.

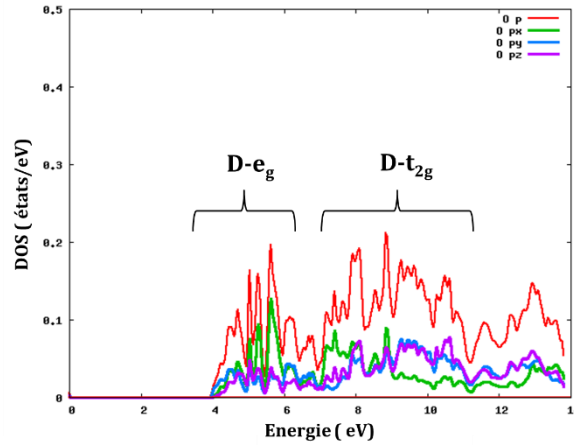


Figure I-16 : Densité d'état simulée au LETI pour une orbitale 5d d'un HfO_2 monoclinique. Les deux composantes $d-e_g$ et $d-t_{2g}$ apparaissent, mais ne sont pas strictement séparées comme pour un cubique ou quadratique (voir paragraphe suivant).

I.3.5.3.c Structure fine du seuil O-K

Dans la littérature scientifique, les pertes fortes correspondant à l'oxygène dans le HfO_2 ont été relativement bien étudiées aussi bien sur un plan expérimental que théorique. Plusieurs études ont notamment mis en évidence la contribution due aux phases en présence dans le HfO_2 . Pour un HfO_2 cristallin, le spectre présente une forme complexe avec un pic dédoublé. L'écart entre les deux pics est d'environ 3 à 4 eV. La forme complexe de ce spectre est révélatrice de la structure électronique locale autour de l'atome d'oxygène, avec la présence d'un trou de cœur. Les pertes d'énergies correspondent ici à aux transitions électroniques du niveau de cœur 1s de l'oxygène vers la bande de conduction du HfO_2 , représentée principalement par les niveaux 5d du hafnium [Wilk 2003; Wang 2010; Calka 2013]. Cette forme complexe est une indication directe d'une hybridation locale entre l'orbitale 2p de l'oxygène et l'orbitale 5d du hafnium, et plus précisément de ses deux composantes, distinctes, $d-e_g$ et $d-t_{2g}$. De ce fait, l'allure du spectre dépend de la répartition des atomes d'oxygène autour de l'atome de Hf [Rauwel 2012; Mizoguchi 2009].

Ainsi une étude par simulation menée par Mizoguchi *et al.* a pu mettre en évidence la variation de la forme du seuil O-K dans le HfO_2 selon sa phase cristallographique (Figure I-17). Pour chaque phase, deux pics principaux sont identifiables A et B correspondant respectivement à la composante $d-e_g$ et $d-t_{2g}$ du Hf. Sont identifiés également trois autres formes mineures C, D et E : C pourrait être défini comme étant un troisième pic mais d'intensité bien plus faible que les deux premiers ; D et E, sont des épaulements de très faible intensité. C, D et E proviendraient de l'hybridation de l'orbitale 2p de l'oxygène avec respectivement, les orbitales 6s, 5p et 4f du Hf [Rauwel 2012; Mizoguchi 2009].

Pour un HfO_2 cubique et quadratique, un spectre de forme très similaire est obtenu pour les deux polymorphes, seul un léger élargissement est identifié pour les pics du spectre correspondant à la structure quadratique. On peut également noter la présence des autres éléments constitutifs du spectre C, D et E. Cependant, la structure monoclinique apporte des modifications au spectre : le pic A se dédouble, les autres pics et épaulements s'élargissent. Ce dédoublement du pic A s'explique, dans la structure monoclinique, par le chevauchement des composantes $d-e_g$ et $d-t_{2g}$ de l'orbitale 5d du Hf [Rauwel 2012; Mizoguchi 2009].

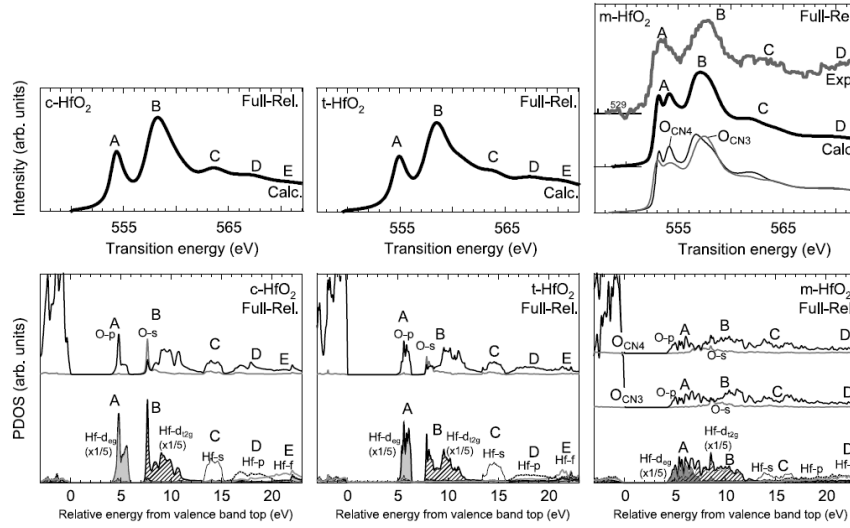


Figure I-17 : Seuil O-K et densité partielle d'état électronique calculé par Mizoguchi *et al.* dans le cas d'un HfO_2 cubique à gauche, dans le cas d'un HfO_2 tétragonal au centre, et dans le cas d'un HfO_2 monoclinique à droite [Mizoguchi 2009].

Les différences observées entre ces spectres peuvent être décrites par différentes symétries locales du Hf entre les différents polymorphes cristallins du HfO_2 . D'une part, le Hf dans la forme cubique de son oxyde, présente une coordination octaédrique, avec une symétrie octaédrique. Il en résulte l'obtention de pics caractéristiques de ce spectre. Cette coordination octaédrique est aussi présente pour la structure quadratique mais on perd la symétrie octaédrique, ce qui explique que le spectre soit très proche de celui obtenu pour le polymorphe cubique, avec un élargissement des pics [Mizoguchi 2009]. D'autre part, le HfO_2 monoclinique présente une structure distordue, et comme expliqué dans la partie I.2.1, la coordination varie selon la position de l'atome d'oxygène, avec des indices de coordination de 3 ou de 4. Cette distorsion et cette coordination explique le dédoublement du pic A et l'élargissement des autres pics et épaulements dans le spectre correspondant à l'oxyde monoclinique. Selon Rauwel *et al.*, ce dédoublement du pic A résulte de liaisons O – Hf plus courte dans le cas d'une coordination de 3 autour de l'atome d'oxygène, impliquant alors une énergie de liaison augmentée de 0,5 eV par rapport au cas d'une coordination de 4, comme présenté sur la Figure I-18 [Rauwel 2012].

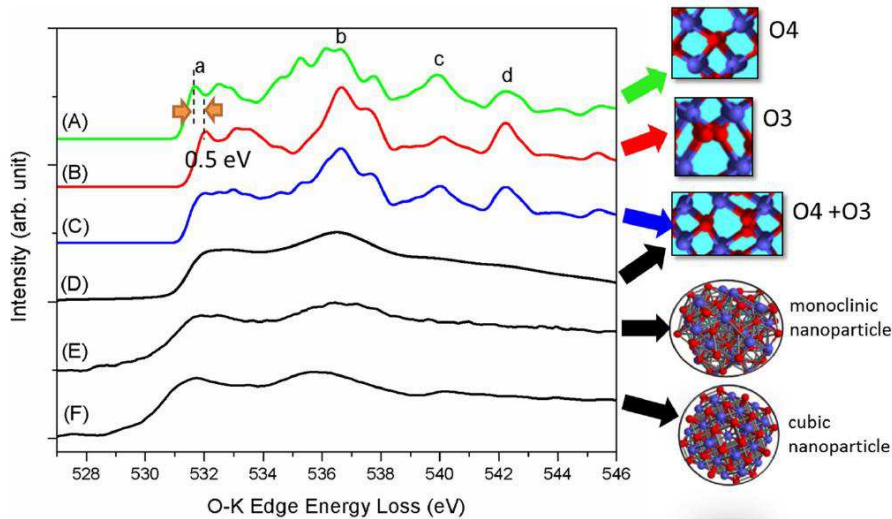


Figure I-18 : Spectres EELS simulés pour la phase monoclinique. (A) : pour un oxygène de coordination 4 ; (B) : pour un oxygène de coordination 3 ; (C) oxygène de coordination 4 et de coordination 3 combiné. (D) : Spectre théorique obtenu dans le cas d'une mesure avec une résolution en énergie de 0,7 eV, (E) et (F) : spectres expérimentaux obtenus sur du HfO_2 respectivement monocliniques et cubiques [Rauwel 2012].

L'allure du spectre varie également entre la phase amorphe et cristalline. Ceci a bien été démontré dans l'étude de Wilk *et al.*, où plusieurs spectres sont acquis sur des dépôts de HfO_2 bruts, et recuits à de différentes températures, allant de 600°C à 1000°C (Figure I-19). Les dépôts recuits (b), (c) et (d), sont tous cristallins, alors qu'au contraire, le dépôt brut est amorphe. Sur un matériau amorphe la structure fine du seuil K de l'oxygène présente un double pic faiblement défini : la forme I (correspondant au pic A) prend plus l'allure d'un épaulement que d'un véritable pic. Après recuit, tous les spectres présentent un double pic caractéristique, avec cependant de petites différences. Ces petites variations de spectres, selon Wilk *et al.*, semblent illustrer des niveaux différents de concentrations de défauts cristallins. En effet, les mesures électriques montrent que la quantité de charges fixes (pouvant être reliées aux défauts cristallins du type lacune) diminue entre le dépôt amorphe et recuit à 600°C , avant d'augmenter de nouveau, après traitement thermique à 850°C . Donc d'après Wilk *et al.*, le seuil K de l'oxygène peut refléter à la fois, la cristallinité et la défektivité du matériau [Wilk 2003].

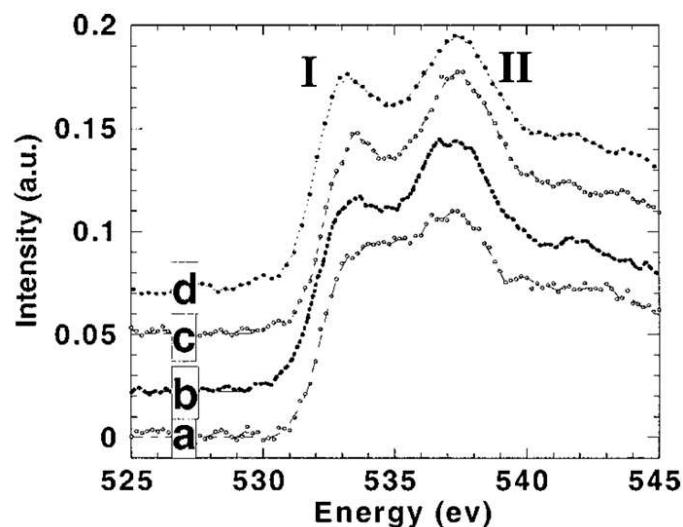


Figure I-19 : Seuil K de l'oxygène mesuré sur des dépôts de HfO_2 , après de différents régimes de traitement thermique. (a) : non recuit ; (b) : 600°C ; (c) : 850°C ; (d) : 1000°C . Les pics A et B sont notés I et II respectivement [Wilk 2003].

Selon Wilk *et al.*, les principaux défauts impactant les spectres du seuil K de l'oxygène sont les lacunes d'oxygène. Une autre étude confirme le rôle de l'oxygène sur l'allure de la perte associé au seuil K de cet élément dans le HfO_2 : celle de Jang *et al.* Ce groupe de chercheurs a élaboré, des dépôts de HfO_2 , par *Atomic layer Deposition* (ALD), technique CVD utilisant un organométallique comme précurseur du Hf, et de l'ozone comme précurseur de l'oxygène. En réduisant ou augmentant le nombre de cycle d'ozone, des films déficients et d'autres sur-enrichis en oxygène ont été obtenus. Les spectres acquis sur ces dépôts sont montrés en Figure I-20. On constate alors qu'une déficience en oxygène provoque la quasi-disparition du pic A, celui-ci ne subsistant que sous la forme d'un faible épaulement. Jang *et al.* expliquent ceci par l'apparition de lacunes d'oxygène, modifiant ainsi localement la coordination autour des atomes de Hf. Ce phénomène a déjà été simulé et observé sur l'oxyde de zirconium (ZrO_2), matériau chimiquement similaire au HfO_2 [Ostannin 2002]. Sur le spectre issu du dépôt suroxygéné, le pic A est plus intense, et un épaulement très net apparait, mais sans montrer une structure en double pic bien définie. Bien que supposé acquis sur oxyde métallique sur-enrichi en oxygène, le spectre acquis reste très similaire à un HfO_2 amorphe stœchiométrique. Jang *et al.*, suppose que l'oxygène excédentaire se manifeste par la présence d'atomes positionnés en interstitiel. Malgré que les interstitiels d'oxygène créent des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène du réseau, l'existence de tels défauts ne semble pas apporter de modifications aux densités d'états électroniques du HfO_2 [Foster 2002]. Ce qui explique la similarité des spectres entre un HfO_2 stœchiométrique et suroxygéné.

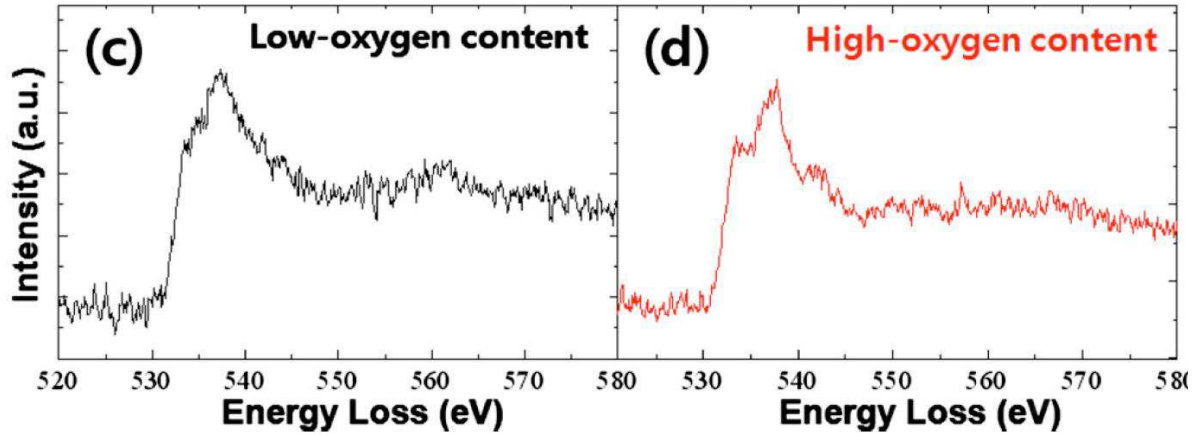


Figure I-20 : Seuil K de l'oxygène extrait de films de HfO_2 déposé par ALD. (a) : dépôts déficitaires en oxygène ; (b) : dépôts sur-oxygénés. Il s'agit de phases amorphes [Jang 2011].

P. Calka durant sa thèse sur les mémoires résistives, a réalisé des mesures EELS sur un film de HfO_2 polycristallin réalisé par ALD dans lequel des filaments conducteurs ont été créés à l'aide d'une pointe chargée dans un microscope à force atomique (AFM). Ces filaments se caractérisent principalement comme étant des zones où le HfO_2 a été modifié structuellement et chimiquement, avec notamment une déplétion de l'oxygène. Ces zones présentent également une conductivité accrue, d'où leur nom. Dans la littérature, de nombreux travaux semblent soutenir l'hypothèse que les lacunes d'oxygène participent à la construction de ce filament conducteur hypoxique [Calka 2013]. Ainsi dans la Figure I-21, sont présentés les spectres acquis dans un HfO_2 non altéré (en bleu) et dans un HfO_2 « filamentaire », sous oxygéné.

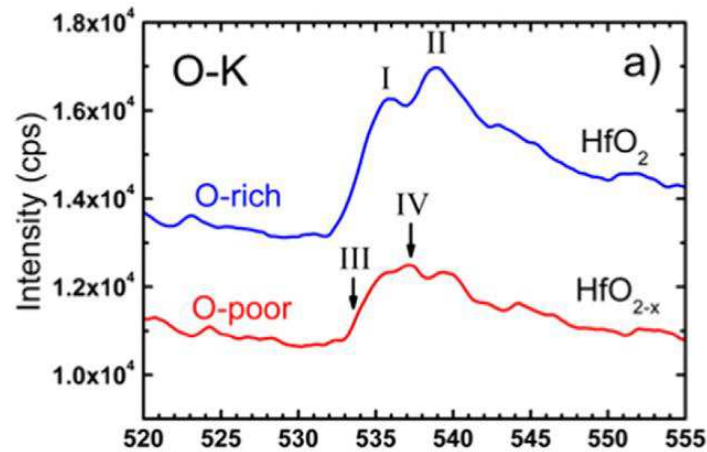


Figure I-21 : Seuil K de l'oxygène acquis dans du HfO_2 déposé par ALD. Le spectre bleu représente un HfO_2 stœchiométrique, et le spectre rouge, un HfO_{2-x} déficient en oxygène appartenant à un filament conducteur. Le pic I correspond au pic A ; le pic II, au pic B. Les formes III et IV correspondent à des structures non commentées dans les précédentes figures [Calka 2013].

Le spectre acquis sur le HfO_2 non altéré présente le double pic caractéristique de ce matériau. Le spectre acquis dans le filament diffère, par l'affaissement de ce double pic, comme observé par Wilk *et al.* (Figure I-19), et avec l'apparition de nouvelles structures (numérotés III et IV sur la figure). Selon P. Calka, ces structures, notamment le difficilement discernable épaulement III, seraient corrélés avec l'apparition de lacunes d'oxygène dans le HfO_2 , en s'appuyant sur les travaux de Baik *et al.* La structure IV n'est pas vraiment expliquée, mais pourrait également être conséquente de la sous stœchiométrie en oxygène. Celle-ci se caractériserait aussi par une réduction de l'écart énergétique entre les pics I et II selon Calka *et al.* Par ailleurs, cette modification de la structure fine du seuil O-K pourrait trouver son origine dans une amorphisation du filament conducteur.

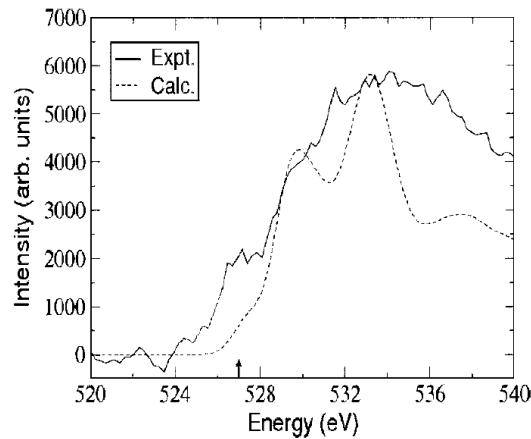


Figure I-22 : Spectres EELS correspondant au seuil K de l'oxygène. La courbe pleine correspond à un spectre pris à un joint de grains appartenant à un HfO_2 inclus dans un empilement de type HKMG. La courbe en tirets correspond à un spectre simulé d'un atome d'oxygène dans le HfO_2 , au voisinage d'une lacune d'oxygène [Baik 2004].

La Figure I-22 montre deux spectres EELS, l'un simulé à partir d'un HfO_2 avec lacunes d'oxygène, l'autre acquis au niveau d'un joint de grain dans un dépôt ALD appartenant à un empilement HKMG, après recuit [Baik 2004]. Le spectre théorique a été simulé en utilisant une méthode ab-initio, plus précisément par DFT (*Density Functional Theory* ou théorie de la Densité Fonctionnelle). Au sein d'une cellule de 96 atomes, reproduisant un HfO_2 monoclinique, une lacune d'oxygène a été introduite. Il en résulte alors sur le spectre de seuil K calculé, l'apparition d'un épaulement sur le flanc gauche du pic A (indiqué par la flèche dans la Figure I-22), appelé « pré-pic » par Baik *et al.* Les mêmes chercheurs expliquent l'apparition de cet épaulement par la modification de la densité d'état électronique due à l'apparition de nouveaux états dans le gap, proches de la bande de conduction. Ces nouveaux états dans le gap sont une conséquence de l'existence de la lacune d'oxygène (voir partie I.3.2.1). Le spectre expérimental provient d'un film de HfO_2 recuit au sein d'un empilement HKMG, supposé être déficient en oxygène en raison de l'existence de phénomènes électriques qui pourraient impliquer la création de lacunes d'oxygène. Sur cette acquisition, de faible résolution, énergétique, apparaît un pré-pic pouvant correspondre à l'épaulement existant sur le spectre simulé. Ce pré-pic serait associé à l'existence de lacunes d'oxygène, créées durant le recuit.

I.3.5.3.d Conclusion

La spectroscopie de pertes d'énergie est une technique, comme le montre la littérature existante, sensible à la présence de défauts cristallins dans le HfO_2 . En forte perte, une sous-oxygénation se manifeste par la dégradation du double pic caractéristique du seuil K de l'oxygène. Toutefois, cette perte du double pic peut être aussi associée à la présence de phase amorphe dans le matériau. Néanmoins, l'apparition d'un épaulement « pré-pic » s'avère être en corrélation avec l'apparition de lacunes d'oxygène dans le HfO_2 . Reste à vérifier, si cet épaulement peut évoluer en fonction de la concentration de défauts dans des dépôts de HfO_2 aux quantités de lacunes d'oxygène variables. Aujourd'hui, l'impact des différents états de charges des lacunes d'oxygène sur le spectre K de l'oxygène reste inconnu. Quant à l'impact d'une suroxygénation, celle-ci est supposée nulle selon la littérature, mais les travaux sont peu nombreux et ne restent que théoriques.

I.3.5.4 Luminescence

Les techniques exploitant la luminescence sont souvent employées pour caractériser les défauts ponctuels dans un matériau. Celles-ci permettent de détecter la présence d'états dans la bande interdite, reliés à ces défauts ponctuels. Ainsi que la luminescence a permis l'analyse des défauts dans des semiconducteurs à large gap comme le ZnO , GaN , InGaAs , etc. [Schwarz 2012].

I.3.5.4.a Des niveaux dans la bande interdite

Les défauts ponctuels sont connus pour générer des états dans le gap. Par exemple, des niveaux reliés à l'existence de lacunes d'oxygène apparaissent dans le gap du HfO_2 (voir §I.3.2.1). Ces états dans la bande interdite peuvent être détectés par cathodoluminescence. Cependant, la position énergétique d'un état dans le gap dépend de la nature et de la charge du défaut (interstitiels, lacunes, impuretés...). Ainsi, dans la littérature, quelques travaux des calculs *ab-initio* ont été effectués pour prédire la position énergétique des niveaux de la bande interdite en fonction de la nature des défauts.

Les premiers travaux sur le HfO_2 , publiés par Foster *et al.*, proposant une première répartition des états induits par les défauts ponctuels. Un réseau de 96 atomes reproduisant un cristal monoclinique de HfO_2 a été générée [Foster 2002]. L'existence de deux coordinations de l'atome d'oxygène (coordination de 3 et de 4) dans la phase monoclinique est prise en compte (voir . § I.2.1). Dans deux études plus récentes, les positions des niveaux liés aux lacunes et interstitiels d'oxygène dans le gap du HfO_2 ont été calculés, utilisant cette fois ci un réseau de 48 atomes [Xiong 2006; Tse 2007; Xiong 2005]. Les caractéristiques des niveaux induits par les lacunes d'oxygène étant décrites dans le paragraphe I.3.2.1, nous nous attarderons davantage sur d'autres défauts ponctuels.

Tableau I.4 : Récapitulatif des conditions de modélisations. Celles-ci sont plus détaillées dans les publications suivantes : [Foster 2002; Xiong 2006; Tse 2007; Xiong 2005]

Référence :	Foster <i>et al.</i>	Xiong <i>et al.</i>	Tse <i>et al.</i>
Procédés de calcul	DFT (<i>Density Functional Theory</i>) generalized gradient approximation » (GGA) « local density approximation » (LDA).	“Screened Exat Exchange » (sX) « Weighted Density Approximation » (WDA) CASTEP	DFT sX WDA
Réseau simulé	Supermaille de 96 atomes	48 atomes	48 atomes
Phase	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Largeur de bande interdite calculée (eV)	5,7	5,9	5,9

Foster *et al.*, proposent, que les lacunes d'oxygènes, essentiellement neutres ou positives créent des niveaux situés entre 2,8 et 3,2 eV au-dessus de la bande de valence pour les lacunes remplaçant, dans la maille monoclinique, un atome d'oxygène de coordinance 3, et de niveaux situés à environ 2,5 eV pour les lacunes remplaçant un atome d'oxygène de coordinance 4 (Figure I-23, ci-dessous). La position énergétique des niveaux ne varie que très peu selon les états de charge. Les états liés aux interstitiels sont plus proches énergétiquement de la bande de valence. Pour un atome interstitiel, les niveaux créés se situent à 0,9 eV au-dessus de la bande de valence quand ils sont chargés négativement, à 1,75 eV quand l'interstitiel est neutre. Les auteurs envisagent également l'existence de molécule d' O_2 en interstitiels. Ces dernières seraient à l'origine d'état proches de la bande de valence avec un niveau situé entre 1,1 eV au-dessus de la bande de valence pour le plus haut ($\text{I}_{\text{O}_2}^-$), et 0,65 eV pour le plus bas ($\text{I}_{\text{O}_2}^{2-}$). Un deuxième niveau, juste au-dessus de la bande de valence existe également pour les $\text{I}_{\text{O}_2}^-$, et $\text{I}_{\text{O}_2}^0$.

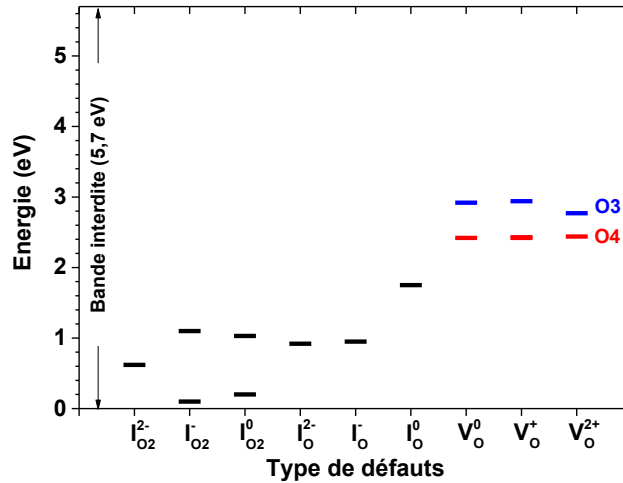


Figure I-23 : Etats dans la bande interdite, induits par les défauts relatifs à l'oxygène selon Foster *et al.* [Foster 2002]: lacunes d'oxygène (V_O) et interstitiels d'oxygène atomique (I_O), Interstitiels de dioxygène (I_{O_2}). O3 et O4 désignent les lacunes se formant à la place d'un oxygène de coordinnence 3 et de coordinnence 4 respectivement.

D'autres études, plus récentes, proposent de nouvelles valeurs pour les états induits par la défektivité liée à l'oxygène dans la bande interdite. Xiong *et al.*, dans [Xiong 2005], montrent, que dans le cas des interstitiels, la création de niveaux dans le gap dépend de la charge : ainsi les interstitiels deux fois chargés négativement I_O^{2-} n'induisent pas de niveaux, contrairement aux interstitiels I_O^- , I_O^0 , et I_O^+ . Les interstitiels I_O^0 et I_O^+ sont susceptibles de se lier avec les atomes de la maille cristallines, et forment des états dans le gap. Ainsi, des niveaux, remplis ou partiellement remplis, apparaissent juste au-dessus de la bande de valence (Figure I-24), ceux-ci correspondent à des états liants ou non-liants π et π^* respectivement. Les niveaux apparaissant à 4 eV pour le I_O^0 et 4,5 eV pour le I_O^+ correspondent quant à eux à des états anti-liants σ^* vides. Pour l'interstitiel I_O^0 , l'existence de telles liaisons n'est pas claire, mais un niveau dans le gap existe, situé à 0,5 eV au-dessus de la bande de valence.

Les valeurs obtenues par Xiong *et al.* diffèrent de celles proposées par Foster *et al.*, prévoyant des états situés bien plus haut dans le gap-plus proches de la bande de conduction- pour les premiers. Xiong *et al.* expliquent ces différences par l'utilisation de l'approximation LDA qui conduit à la prédiction d'une largeur de la bande interdite sous-estimée de 30 à 50%. Dans le cas de Foster *et al.*, la sous-estimation du gap aurait été corrigé, mais aurait tout de même impacter le calcul de la position des états de la bande interdite [Xiong 2005].

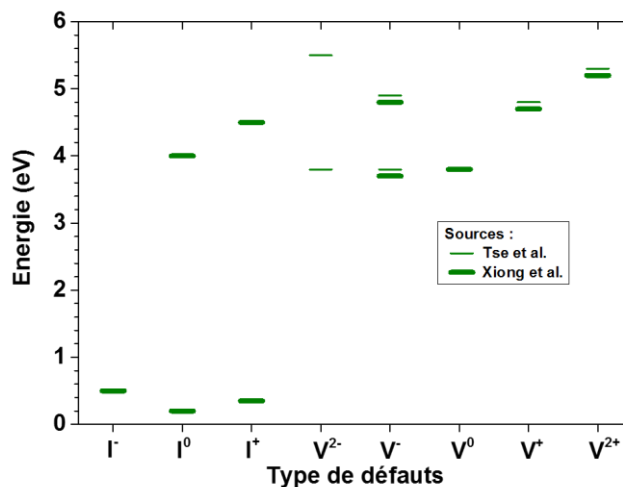


Figure I-24 : Etats dans la bande interdite, induits par les défauts relatifs à l'oxygène : lacunes (V) et interstitiels (I). La position énergétique de ces défauts a été extraite des publications suivantes : [Tse 2007; Xiong 2005].

Pour ce qui est des lacunes métalliques, très peu d'études ont été publiées. Seul Foster *et al.*, dans leur publication de 2002, s'y sont intéressés, et affirment que les lacunes métalliques, quel que soient leurs états de charge, n'introduisent pas de niveau dans la bande interdite du HfO_2 [Foster 2002]. Cependant, cette affirmation n'a jamais été confirmée par la suite. Notons que des défauts plus complexes comme des paires de Frenkel lacune – interstitiel d'oxygène pourraient exister, cependant aucune investigation n'a été menée sur leur impact sur les états du gap.

D'autres défauts ponctuels ont été étudiés sous le biais de la chimie computationnelle, notamment ceux associés à l'incorporation d'azote dans le HfO_2 . Dans le cas d'une contamination à l'azote monoatomique, une grande variété de défauts créateurs de niveaux dans le gap peut être générés, allant de l'interstitiel d'azotes, aux substitutions de l'oxygène par l'azote, en passant par les complexes azote – interstitiels d'oxygène ou azote – lacunes d'oxygène. Cependant la génération de tels défauts reste assez improbable, car le HfO_2 est exposé en réalité au diazote (N_2), or, la rupture de la triple liaison liant les deux atomes d'azote nécessite énormément d'énergie, que même l'exposition à de hautes températures, comme lors d'un recuit, ne semble pouvoir apporter [Gavartin 2005]. Néanmoins, ces défauts pourraient apparaître lors d'une exposition à un plasma, par exemple, au cours d'une nitruration ou bien lors d'un recuit à très haute température sous atmosphère d'ammoniac. Cependant la molécule de N_2 peut s'incorporer dans le HfO_2 et se positionner en interstitiel neutre ou chargé négativement sous forme d'ion N_2^- [Gavartin 2005; Xiong 2006]. Ce type d'interstitiel induirait des niveaux dans le gap en perturbant l'agencement local. Ceux-ci s'élèveraient à 3,5 eV et 2,4 eV dans le cas d'un interstitiel N_2 et N_2^- respectivement selon Gavartin *et al.* [Gavartin 2005]. La formation de complexes avec des défauts intrinsèques est possible, avec la formation des complexes N_2 – interstitiel d'oxygène, ou N_2 – lacunes d'oxygène. La réaction avec l'oxygène interstitiel donnerait une molécule de protoxyde d'azote en position interstitielle, cependant il s'agit d'un processus assez improbable en raison de son endothermicité [Gavartin 2005]. Le diazote semble cependant interagir avec les lacunes d'oxygène ce qui amène à la formation de deux défauts complexes stables : $\text{V}_\text{o}-\text{N}_2$ et $\text{V}_\text{o}-\text{N}_2^-$. La formation de tels complexes a pour effet de faire disparaître les états profonds dans la bande interdite des lacunes isolées. Des niveaux associés à ces complexes existent cependant dans le gap, mais sont soit juste au-dessus de la bande de valence soit juste en dessous de la bande de conduction [Xiong 2006]. Si Gavartin *et al.* Suggèrent que les molécules de N_2 puissent se substituer à une lacune d'oxygène, Xiong *et al.*, supposent que l'espace disponible dans la lacune n'est pas suffisant pour une telle substitution.

D'autres éléments sont susceptibles de réagir avec les défauts intrinsèques du HfO_2 et de modifier, supprimer ou ajouter des états du gap du diélectrique. Foster *et al.* mentionnent l'existence de couples lacunes d'oxygène – substitution de Zr, défauts producteurs d'états dans le gap compris entre 2,8 et 3,1 eV au-dessus de la bande de valence selon l'état de charge. Ce serait notamment le cas de l'hydrogène [Xiong 2006], mais les effets de l'incorporation de cet élément dans le HfO_2 n'est quasiment pas étudié.

Cette défektivité liée à l'oxygène est donc à l'origine de nombreux états dans la bande interdite. Si nous prenons les valeurs proposées par Xiong *et al.*, un électron provenant de la bande de conduction pourrait transiter d'abord par un état lié à la présence de lacunes positives, puis chuter vers la bande de conduction. La transition état – bande de conduction s'accompagnerait par l'émission d'un photon d'énergie de 4,7 ou de 5,2 eV si la lacune est doublement positive. Ce phénomène serait alors détectable par émission lumineuse dans l'UV, de 265 et 238 nm respectivement. Cette émission pourrait être alors mesurable par une technique de caractérisation optique du type luminescence.

I.3.5.4.b Ce qui a été vu en luminescence...

Deux techniques de luminescences sont régulièrement utilisées : la photoluminescence (PL), où l'excitation est obtenue à l'aide de photons ; et la cathodoluminescence, (CL) où l'excitation est réalisée à l'aide d'électrons. La photoluminescence sur du HfO_2 , nécessite une source de lumière suffisamment énergétique, du type laser UV ou lampe à xénon, pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

En cathodoluminescence, les électrons incidents possèdent une énergie située entre 1 et 10 keV, qui est suffisante pour créer des paires électrons-trou. L'énergie conditionne ici la profondeur de pénétration du faisceau incident. Cette profondeur peut être obtenue par un calcul de type Monte Carlo. Dans le cas du HfO_2 , les électrons accélérés à 5 keV ont une profondeur de pénétration maximale supérieure à 200 nm, mais seulement de 50 nm pour la majeure partie d'entre eux ($\approx 80\%$) [Purcell 2011].

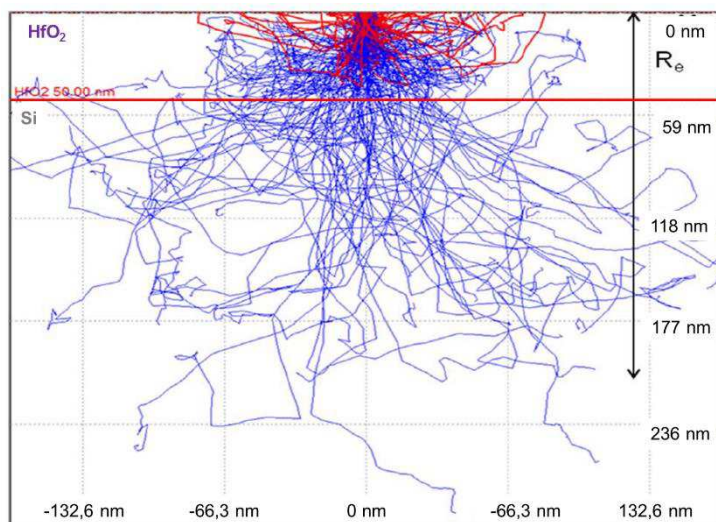


Figure I-25 : Simulation de Monte Carlo montrant la pénétration d'un faisceau d'électrons accéléré à 5 keV dans du HfO_2 de densité 9,68. La profondeur de pénétration calculée R_e est de ≈ 210 nm. La ligne rouge indique l'emplacement de l'interface HfO_2 / Si dans le cas d'un dépôt de 50 nm [Purcell 2011].

La luminescence dans les oxydes similaires au HfO_2 suscite un intérêt depuis les années 2000 et des études plus complètes ont été effectuées dans la décennie 2010. Néanmoins, les articles sur le sujet sont peu nombreux. Ivanova *et al.* proposent par exemple, des analyses en cathodoluminescence et en photoluminescence menées sur des dépôts de HfO_2 élaborés par PVD, pulvérisation cathodique, à partir d'une cible de Hf. Le flux d'oxygène est contrôlé de façon à obtenir des couches stœchiométriques ou déficientes en oxygène. Ces échantillons ont été recuits sous vides ou sous air ambiant [Ivanova 2015]. La CL est réalisée à la température ambiante.

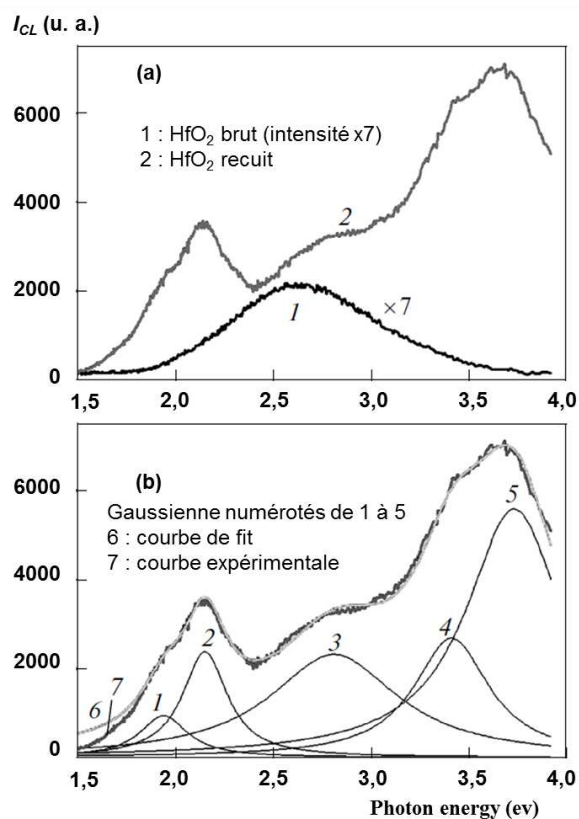


Figure I-26 : (a) comparaison des spectres bruts avant recuit et après recuit sous air ambiant, l'intensité du spectre CL acquis sur échantillon brut a été multiplié par 7. (b) : proposition de décomposition du spectre CL à l'aide de cinq gaussiennes. (c) : tableau récapitulatif des caractéristiques des composantes présentés par Ivanova *et al.* [Ivanova 2015].

Les travaux d'Ivanova *et al.*, montrent que le spectre CL du HfO₂ est nettement plus intense après recuit (Figure I-26 – a). Ils proposent de décomposer le spectre acquis après recuit en cinq gaussiennes et en une seule pour le spectre sur échantillon brut. Les positions énergétiques et les largeurs de ces composantes sont explicitées dans le tableau de la Figure I-26 – c. Ivanova *et al.*, ne donnent pas d'explication pour la majeure partie des contributions et concentrent leur étude, essentiellement sur la composante n°3, présente avant et après recuit, centrée respectivement à 2,82 et 2,7 eV. Cette dernière serait relative à la présence de défauts ponctuels reliés à l'oxygène. Cette composante située entre 2,7 et 2,8 eV est d'ailleurs étudiée en photoluminescence, et il est suggéré que celle-ci est sensible à une déficience en oxygène : l'intensité de cette composante augmente pour de faibles déficiences en oxygène et s'éteint pour de fortes déficiences. Néanmoins, Ivanova *et al.*, s'appuient, pour évaluer la concentration en oxygène, uniquement sur le flux d'oxygène fixé lors du dépôt de HfO₂ et non sur une mesure de la stœchiométrie. De plus, les spectres sont coupés à 3,8 eV, ne permettant pas l'observation de composantes situées à des énergies supérieures.

Ivanova *et al.* ont estimé que la composante n°3, centrée en 2,7 et 2,8 eV était reliée à des défauts ponctuels présents dans le HfO₂. Des recherches antérieures corroborent leurs affirmations. Aarik *et al.* furent les premiers à proposer l'existence d'une composante associée aux défauts ponctuels lié à l'oxygène pour interpréter des mesures de photoluminescence effectuées sur des films de HfO₂ réalisés par ALD à des températures de dépôts variant de 500 K à 1200 K. Les dépôts obtenus sont soit amorphes soit polycristallins pour des températures de dépôts respectivement basses et hautes. La PL est réalisée à 10 K. Deux composantes sont nettement identifiables sur les dépôts cristallins : la première aux alentours de 2,8-2,9 eV ; la seconde 4,4 eV est très intense. Sur les échantillons amorphes, seule la composante à 2,8 – 2,9 eV apparait, avec une faible composante supplémentaire à 3,2 eV. Les auteurs de ces travaux assimilent la composante à 4,4 eV à la cristallinité des dépôts à haute température et la composante à 3,2 eV, à la présence de chlore détectée par des mesures en microsonde de Castaing dans les films amorphes. Ce chlore provient des précurseurs utilisés pour le dépôt ALD. En se référant aux calculs de Foster *et al.* (présentés dans § I.3.5.4.a), Aarik *et al.* proposent que la luminescence située entre 2,8 – 2,9 eV soit reliée aux lacunes d'oxygène [Aarik 2004].

Dans une étude antérieure celle d'Ivanova *et al.*, une équipe de chercheurs, Strzhemechny *et al.*, propose une décomposition des spectres de CL en 4 composantes comme indiqué dans la figure ci-dessous [Strzhemechny 2008]. Ces spectres ont été acquis sur des dépôts MOCVD de HfO_2 , de 100 nm d'épaisseur, avant et après recuit.

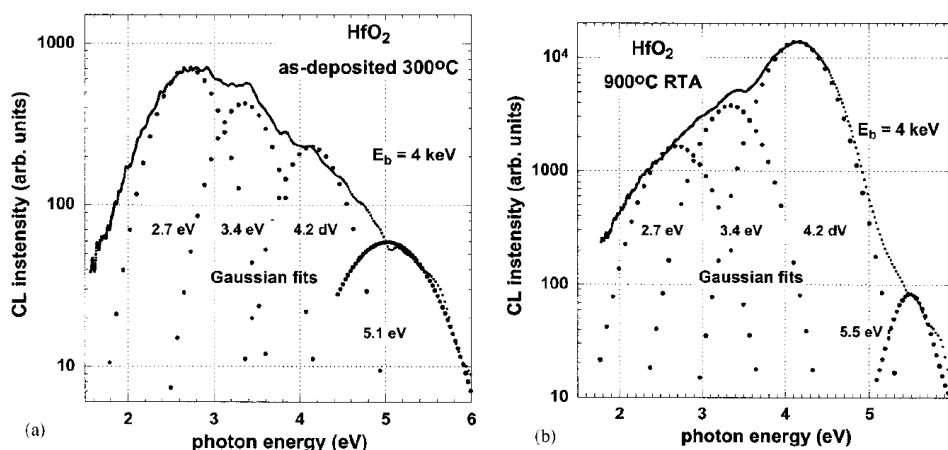


Figure I-27 : spectre de CL et décomposition proposé, sur dépôt de HfO_2 brut en (a) et recuit en (b) [Strzhemechny 2008].

Deux composantes communes avec celles proposés par Ivanova *et al.* sont présentes : celles situées à 2,7 et 3,4 eV, et ce, quel que soit l'échantillon. Deux composantes supplémentaires sont proposées situées à : 4,2 et 5,1 eV avant recuit ; 4,2 et 5,5 eV après recuit. Ces deux composantes n'auraient pu être observées par Ivanova *et al.* en raison de la coupure des spectres situées à 3,8 eV. Pour expliquer l'origine des composantes, Strzhemechny *et al.*, se réfèrent à des travaux antérieurs de luminescence ou de simulation comme ceux d'Aarik *et al.*, de Xiong *et al.* et de Foster *et al.* . Ainsi, l'hypothèse d'un rôle joué par les lacunes d'oxygène est retenue pour la composante située à 2,7 eV, les autres contributions seraient dues à des transitions radiatives :

- d'états du gap proches de la bande de conduction vers la bande de valence pour les composantes situées à 5,1 et 5,5 eV,
- d'états du gap pour les autres composantes (4,2 ; 3,4 ; 1,9 eV, voire 2,7 eV).

Pour ce qui est de l'origine des états dans le gap, les auteurs ne s'avancent pas et se montrent critique sur les recherches antérieures de luminescence publiées par Aarik et discutent sur le fait que les transitions inter-états n'aient pas été prises en compte. Cependant, Strzhemechny *et al.*, n'excluent pas l'hypothèse d'un rôle joué par les lacunes d'oxygène et retiennent l'attribution de la composante située à 2,7 eV à l'implication de ces défauts.

Une étude légèrement antérieure à Ivanova *et al.*, propose une décomposition de spectres de CL tout à fait similaire à cette dernière [Rossi 2013]. On retrouve les composantes communes 2,2 ; 2,7 ; 3,2 et 3,7 eV, dans des spectres acquis à température ambiante sur des nanocristaux de HfO_2 , élaborés par ALD sur des nano fils de SiC/SiO_2 . Une contribution supplémentaire se situe à 4,4 eV. En effet Rossi *et al.*, ont acquis leurs spectres sur une gamme d'énergie montant jusqu'à 5 eV contre 3,8 eV pour Ivanova *et al.* Rossi *et al.*, avancent pour chaque contribution des hypothèses et explication [Rossi 2013] :

- La composante 4,4 eV est relative à la cristallinité du HfO_2 et son intensité augmente avec la taille de grain.
- Apparaissant uniquement dans le cas de dépôts sur substrat de Si, il est suggéré que la composante située à 3,7 eV soit affiliée à la formation de silicate de Hf.
- La composante située à 3,2 eV est difficile à expliquer selon les auteurs. Ceux-ci spéculent sur le fait que cette composante pourrait trouver son origine dans de fortes concentration de défauts ponctuels reliés à l'oxygène ou bien comme pour la composante 3,7 eV, soit affiliée à la formation de silicate de Hf sur substrat de Si.

- Pour ce qui est de la composante 2,7 eV, les auteurs s'appuient sur des travaux antérieurs comme ceux de Aarik *et al.*, pour affirmer que cette composante est associée à la présence de lacunes d'oxygène.
- La composante 2,2 eV tend à être plus intense sur un HfO₂ constitué d'agrégats de petits grains de 10 nm de diamètre que sur un HfO₂ constitué de gros grains de 100 nm. Pour Rossi *et al.*, cette composante serait reliée aux joints de grains existant dans les agrégats de nanocristaux.
- Pour la composante située à 2 eV, il est supposé que celle-ci puisse résulter des interactions entre le HfO₂ et le silicium constituant le substrat.

D'autres travaux, sans forcément présenter une décomposition spectrale proposent hypothèses et explications intéressantes pour certaines des composantes vues précédemment. Parmi ces travaux, on peut citer ceux de Perevalov *et al.*, alliant XPS et CL sur dépôts de HfO₂ élaboré par pulvérisation ionique sur cible de Hf et oxydé par un plasma d'oxygène. Le flux d'oxygène fut réglé de façon à obtenir un HfO₂ stœchiométrique et un présentant une déficience en oxygène, avec des ratios mesurés en XPS respectivement de 2 et 1,9. Une faible contribution est visible en XPS, dans une gamme d'énergie correspondant au milieu de la bande interdite du HfO₂, pour le cas de l'échantillon sous-stœchiométrique. Cette faible contribution observable en XPS est corrélée avec les spectres de CL qui montrent une composante à 2,7 eV intense sur HfO₂ déficient en oxygène. Perevalov *et al.*, concluent ainsi, et en s'appuyant sur des travaux de simulation et de spectroscopie d'excitation, que ce pic est corrélé à des lacunes d'oxygène [Perevalov 2014]. Cependant nous pouvons regretter que Perevalov *et al.*, ne montrent pas le spectre de CL sur échantillon stœchiométrique, et ne nous permettent d'établir une comparaison.

Enfin pour terminer cette section, nous proposons de finir sur les travaux de Rauwel *et al.* et de Rastorguev *et al.* Rauwel *et al.*, ont analysés des spectres de PL sur nanopoudres de HfO₂ constituées soit de grains de phase monoclinique, ou de grain de phase cubique. Les auteurs établissent que la contribution située autour de 2,7 eV est commune entre les phases cubiques et monocliniques, et serait dans les deux cas, associée aux défauts ponctuels liés à l'oxygène [Rauwel 2015]. Rastorguev *et al.*, montrent l'existence d'une composante située à environ 4 eV, sur un HfO₂ déposé par MOCVD, très riche en eau et ions OH⁻ dont la présence est révélée par spectroscopie infrarouge. Les chercheurs concluent que cette composante à 4 eV pourrait être un marqueur des liaisons OH provenant d'impuretés organiques ou liées à la présence d'eau [Rastorguev 2007].

Tableau I.5 : Récapitulatif des composantes identifiées dans la littérature

Composante (eV)	Technique utilisée	Hypothèses sur les origines de la composante
1,9 – 2 eV	CL [Ivanova 2015]	Aucune hypothèse proposée
	CL [Rossi 2013]	Composante reliée aux interactions entre substrat de Si et le HfO ₂ .
2,2	CL [Ivanova 2015]	Aucune hypothèse proposée
	PL [Rauwel 2015]	Hypothèse d'une contamination organique en surface notamment dans le cas du HfO ₂ cubique [
2,6-2,9	CL et PL (tous les auteurs cités précédemment)	Défaut ponctuels liées à l'oxygène (lacunes).
3,2 - 3,4	CL [Aarik 2004]	Présence de chlore dans du HfO ₂ amorphe
	CL [Rossi 2013]	Forte concentration de défaut ponctuels liées à l'oxygène
	CL [Strzemechny 2008]	Transitions inter-états dans le gap
	CL [Ivanova 2015]	Aucune hypothèse proposée
3,7	CL [Rossi 2013]	Formation de silicates d'hafnium à l'interface Si/HfO ₂
	CL [Ivanova 2015]	Aucune hypothèse proposée
3,9	PL [Rastorguev 2007]	Composante reliée à la présence de liaisons OH et donc d'impuretés dans le HfO ₂ .

4,2 – 4,4	PL [<i>Aarik 2004</i>]	Piégeage d'excitons dans le réseau cristallin, composante marquant la cristallinité
	CL [<i>Rossi 2013</i>]	Piégeage d'excitons dans le réseau cristallin. Intensité augmentant avec la taille de grain.
	CL [<i>Strzemechny 2008</i>]	Transitions inter-états dans le gap
5,1	CL [<i>Strzemechny 2008</i>]	Transition niveau du gap sous la bande de conduction – bande de valence, l'état serait induit par un défaut ponctuel aujourd'hui inconnue
5,5	CL [<i>Strzemechny 2008</i>]	Même hypothèse que pour la composante située 5,1 eV

Plusieurs études ont proposé par le biais de la simulation que les défauts ponctuels, reliés à l'oxygène ou à d'autres objets étaient créateurs d'états dans la bande interdite du HfO₂. Ces états de la bande interdite peuvent être détectés lors de transitions électronique inter bande. Les techniques de luminescence offrent la possibilité de détecter les émissions électromagnétiques associées à ces transitions. Les travaux existant dans la littérature montrent que la luminescence dans le HfO₂ trouve son origine dans plusieurs composantes qui peuvent dépendre des conditions de préparation et de traitement de l'oxyde. Ces composantes sont supposées être associées à l'existence d'états dans la bande interdite, ou corrélées à la structure du matériau ou à la présence de liaisons OH. En ce qui concerne la défektivité relative à l'oxygène dans le HfO₂, une composante, située entre 2,6 et 2,9 eV, semble, d'après la littérature, spécifiquement associée. Certains auteurs, en s'appuyant sur des résultats de simulations ou d'autres types de spectroscopie, affirment que les lacunes d'oxygène sont à l'origine de la contribution située entre 2,6 et 2,9 eV. Cependant, l'attribution n'est pas encore confirmée par une observation directe de ces lacunes. Synthèse

I.3.5.5 Conclusion

Principalement trois méthodes ont été explorées pour caractériser les lacunes d'oxygène dans le HfO₂ :

- La spectroscopie d'annihilation de positons (PAS),
- La spectroscopie des pertes d'énergie des électrons en microscopie électronique à transmission (EELS),
- Les techniques basées sur la luminescence.

Le PAS, a fait ses preuves, et est capable de caractériser des défauts ponctuels du type volumes libres dans les semiconducteurs (Silicium...), les métaux (Aciers, divers alliages...) et certaines céramiques (SiC, UO₂...). Cependant, les études sur des matériaux isolants comme le HfO₂ sont très confidentielles. Seule une équipe japonaise, a publié de façon récurrente sur le sujet. Uedono *et al.*, ont travaillé sur différents composés de hafnium comme le HfSiO, HfSiON, ou encore HfSiAl, essentiellement en spectroscopie d'élargissement Doppler (PAS-DBS). Ils ont montré que l'effet le plus impactant sur les mesures PAS est le changement de structure qui se produit lors du recuit. Dans le cas du HfSiON, ils concluent que l'azote joue un rôle de catalyseur de génération de volumes libres. Pour ce qui est de la défektivité, Uedono *et al.*, parlent de volumes libres de tailles plus importantes que des lacunes atomiques. Dans le HfO₂, les mesures PAS ont permis de mettre en regard l'existence de charges, qui changent de signe lors de l'ajout d'un dépôt de TiN. La création d'une zone de déplétion dans le substrat, à proximité du dépôt du diélectrique est rapportée également. Une nouvelle fois, en ce qui concerne les défauts ponctuels, les auteurs suggèrent l'existence de volumes libres plus importants que de simples lacunes. Quelques rares études autres que celles présentées par Uedono *et al.*, existent. Parmi les résultats les plus notables, une corrélation entre spectres acquis en ellipsométrie spectroscopique et spectres PAS-DBS a été montrée [*Ma 2011*].

L'EELS n'est pas forcément la caractérisation la plus commune pour l'analyse de défauts ponctuels, mais elle a été utilisée avec succès sur des céramiques, pérovskites, ou encore sur des semi-conducteurs de type III-V. Sur le HfO₂, les pertes fortes du seuil K de l'oxygène sont généralement étudiées. Ainsi la structure fine de cette perte est analysée et les différents travaux ont montré que celle-ci reflète principalement l'hybridation des orbitales 5d du hafnium et 2p de l'oxygène, qui, elle-même se décompose en deux

composantes, sous l'effet du champ cristallin. Le spectre prend donc l'allure d'un double pic. Selon plusieurs études, l'allure du seuil K de l'oxygène est surtout sensible à la structure et varie selon la phase cristalline en présence. La structure fine semble également affectée par la composition chimique et change selon la teneur en oxygène du HfO_2 . La présence de lacunes d'oxygène semble se manifester sur le spectre, par l'apparition d'un épaulement au niveau de l'inflexion du premier pic.

Les défauts ponctuels comme des lacunes d'oxygène, dans le HfO_2 sont potentiellement créateurs de niveaux dans la bande interdites, potentiellement détectables à l'aide des techniques de luminescence. Les positions de ces états ont été simulées par des méthodes dites « ab-initio », et les résultats restent encore dispersés. Les spectres de luminescence ont été acquis, par photo et cathodoluminescence. Plusieurs travaux ont présenté des décompositions de spectres, et s'accordent sur les contributions proposées. Une composante, située à 2,7 eV semble particulièrement liée à l'oxygène, et certains auteurs n'hésitent pas à affirmer que celle-ci soit corrélée à la présence de lacunes d'oxygène, mais sans preuves solides.

La recherche de méthode de caractérisation de lacunes d'oxygène sur le HfO_2 dans la littérature reste assez confidentielle. L'usage de techniques basées sur des faisceaux de positrons, sont à leur balbutiement sur ce matériau, en luminescence et en EELS, l'existence d'un signal liée à la présence de lacunes d'oxygène reste à confirmer.

I.4. Comment mener l'étude ?

I.4.1. Contexte et objectifs de l'étude

Ce travail de thèse s'inscrit dans cadre de l'évolution de la microélectronique décrite par la loi de Moore. Les matériaux classiques constituant le transistor MOS, à savoir une grille de silicium polycristallin, un isolant de type SiO_2 et un substrat de silicium, ont été remplacés définitivement depuis le nœud 32 nm. Il a notamment été introduit en guise d'isolant, un diélectrique à haute permittivité dit « high-k », le dioxyde de hafnium, HfO_2 . Dans des empilement de type « HKGM » avec l'objectif de garder les propriétés électroniques du transistor (et notamment sa tension de seuil) constantes. Toutefois, les propriétés électriques de cette nouvelle structure ne sont pas reproductibles d'un transistor à un autre. De nombreuses études montrent que la défektivité du HfO_2 est à l'origine de ces variations et un certain nombre de travaux accusent principalement les lacunes d'oxygène de jouer un rôle majeur. Néanmoins l'implication des lacunes d'oxygène restent théoriques, et pas encore vérifiée expérimentalement. Il est alors nécessaire de savoir caractériser ces défauts afin de confirmer leur existence dans le HfO_2 utilisés dans les transistors MOS. L'objectif de la thèse était donc initialement de proposer un protocole de caractérisation de ces lacunes d'oxygène, dans le HfO_2 .

Plusieurs méthodes de caractérisations peuvent être employées dans l'objectif d'observer et d'analyser de tels défauts ponctuels :

- le PAS à base de faisceaux de positons,
- la spectroscopie de perte d'énergie des électrons en microscopie électronique en transmission,
- la cathodoluminescence pour détecter d'éventuels états dans la bande interdite associés à ces défauts.

Bien que la spectroscopie d'annihilation de positons soit la technique phare pour l'étude de défauts ponctuels de type lacunaires dans un matériau, la faible accessibilité des équipements et leurs mises en œuvre conduisent à préférer des techniques plus répandues comme l'EELS. De plus la résolution spatiale de EELS-MET est particulièrement adaptée à la détection de ces défauts dans des structures de type HKGM. L'objectif est donc de déterminer les concentrations de lacunes d'oxygène via le PAS, détecter un signal

corrélé à la présence de ces défauts sur les spectres EELS et étudier l'évolution de sa forme en fonction de la concentration en défauts.

I.4.2. Etapes de recherche

Afin d'atteindre ces objectifs, ce travail de thèse se divise en 4 axes :

- Un premier axe porte sur l'élaboration d'échantillons en modulant les techniques d'élaboration afin d'obtenir des teneurs en oxygène et des concentrations en lacunes variables et sur leur caractérisation préliminaire pour vérifier les épaisseurs, phase cristalline concentration en oxygène...
- Un deuxième axe porte sur l'étude des couches élaborées par PAS avec pour objectif d'étudier l'impact des méthodes d'élaboration sur les caractéristiques d'annihilation dans le HfO_2 et si possible, d'identifier les caractéristiques d'annihilation dans un HfO_2 lacunaire.
- Un troisième axe consacré à l'EELS a pour but d'évaluer l'impact de la variation de la teneur en oxygène dans le HfO_2 et d'identifier les structures associées à la présence de lacunes d'oxygène sur des spectres de pertes de cœur.
- Un dernier axe dédié à la cathodoluminescence a pour objectif d'identifier l'impact de la concentration d'oxygène dans le HfO_2 sur les composantes du spectre de luminescence.

Le but pour chaque technique, est d'évaluer leur potentiel et limites et d'établir l'existence de signatures associées à la présence de lacunes d'oxygène. Les quatre axes de travail sont détaillés ci-dessous :

Axe n°1 : Elaboration d'échantillons de teneur en oxygène et concentration de lacunes variables.

Le premier volet de ce travail est dédié à l'élaboration des échantillons nécessaires pour mener à bien notre étude. Celui-ci est divisé en plusieurs étapes :

- La première étape est d'établir par une étude bibliographique, les conditions d'élaboration et de traitements thermiques avantageant des teneurs en oxygène et des concentrations de lacunes variables.
- La deuxième étape est naturellement de fabriquer les dépôts et d'obtenir un échantillon de HfO_2 massif.
- La dernière étape de ce premier axe de travail est de soumettre ces échantillons à toutes les caractérisations nécessaires, afin de prendre connaissance des propriétés chimiques et structurales de ces échantillons.

Axe n°2 : étude en spectroscopie d'annihilation de positons

Ce deuxième volet consiste à pratiquer les mesures PAS sur les échantillons précédents, il s'agit alors de :

- Déterminer les caractéristiques d'annihilation de positons dans un HfO_2 massif,
- Evaluer la possibilité de travailler sur des dépôts minces d'une dizaine de nanomètre en PAS,
- Etudier l'impact des étapes technologiques sur les caractéristiques d'annihilation mesurées,
- Déterminer la nature des défauts contribuant aux changements des caractéristiques d'annihilation observées.

Axe n°3 : étude en spectroscopie des pertes d'énergie.

Ce troisième volet de notre recherche est consacré à l'étude EELS et à évaluer l'impact de la teneur en oxygène de nos échantillons sur les spectres. Ce travail a été divisé en différents étapes :

- Préparer les lamelles pour chaque échantillon de référence par polissage mécano-chimique, méthode de préparation réputée pour introduire peu de défauts.

- Préparer des lamelles par bombardement ionique (FIB) et évaluer son impact sur les spectres EELS obtenus, notamment sur les structures relatives à la présence de lacunes d'oxygène.
- Acquérir des spectres EELS correspondant au seuil K de l'oxygène dans les dépôts de HfO_2 , et trouver une méthode pour les paramétrer.
- Analyser la structure fine de ces spectres afin d'établir l'existence d'incidences provenant de la stœchiométrie ou de la structure cristalline. Chercher la présence de signatures corrélées avec l'existence de lacunes dans les échantillons analysés.

Axe n°4 : étude en cathodoluminescence.

Cet axe de travail consiste à évaluer l'existence de contributions associées à la présence de défauts ponctuels liés à l'oxygène. Le travail se concentrera principalement sur deux étapes :

- Les mesures expérimentales
- Le traitement de données, le paramétrage des spectres et l'étude de l'impact de la teneur en oxygène et de la cristallinité des dépôts de HfO_2 .

Le travail de recherche se déroule sur trois sites différents. Tout d'abord les échantillons seront élaborés sur les outils industriels disponibles à STMicroelectronics et au CEA LETI à Grenoble, proposant des techniques de dépôts comme l'ALD ou la PVD. Les caractérisations physico-chimiques de ces échantillons seront réalisées au CEA LETI et plus précisément sur la plateforme de nano-caractérisation (PFNC), ainsi que sur les laboratoires partenaires. Une multitude d'outils permettant d'analyser les caractéristiques de ces dépôts seront utilisés tel que la diffraction de rayons X (DRX) la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la « *nuclear reaction analysis* » (NRA), la réflectométrie infrarouge (ATR et MIR), la tomographie par sonde atomique, l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) et la microscopie électronique à balayage et en transmission. Ces analyses physico-chimiques viendront compléter les caractérisations PAS et EELS. La préparation de lamelle MET et l'analyse par la spectroscopie des pertes d'énergie se déroulera également à la PFNC du CEA-LETI. Les mesures PAS, sont effectués au CEMHTI à Orléans.

I.5. Conclusion

L'introduction du HfO_2 dans les nanotechnologies est un évènement récent en regard de l'histoire de la microélectronique. Ses propriétés physico-chimiques ont fait que ce matériau est aujourd'hui utilisé en tant qu'oxyde de grille dans les transistors MOS pour remplacer le SiO_2 . Son intégration dans la structure MOS a pour but de conserver les propriétés électriques d'un transistor MOS constantes pour les nœuds technologiques inférieurs à 32 nm. Toutefois, avec les modes d'élaborations actuels, le HfO_2 déposé dans ces empilements MOS a la particularité de présenter certains défauts ponctuels dans sa structure. Ces défauts, ayant la capacité de piéger des charges électriques au sein de la couche d'oxyde, impactent les propriétés électroniques du transistor. Ainsi, la tension de seuil par exemple, peut varier d'un transistor à un autre ce qui peut rendre une puce inutilisable. De nombreuses recherches conduisent à attribuer ces altérations des propriétés électriques à la présence de lacunes d'oxygène. Néanmoins, les preuves restent essentiellement théoriques, et si les expérimentations montrent l'existence de défauts chargés jouant un rôle électronique, aucune d'entre elles n'a apporté de preuves directes de l'existence de lacunes d'oxygène dans le HfO_2 d'oxyde de grille. La raison est toute simple, aucun protocole de caractérisation n'est capable de détecter ce type de défaut dans le HfO_2 .

Plusieurs techniques de caractérisation sont applicables pour l'observation de défauts ponctuels de type lacunaires, la spectroscopie d'annihilation de positons et par exemple particulièrement intéressante pour ce genre d'analyse. De plus d'autres méthodes, peuvent être employées et ont prouvé leur efficacité dans l'investigation sur ce genre de défaut, comme la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons, ou les techniques de luminescence. Toutefois, l'application de ces caractérisations pour l'analyse de défauts dans

le HfO_2 reste marginale et les études abordant le sujet sont assez peu répandues dans la littérature, notamment dans le cas de la spectroscopie d'annihilation de positons. En spectroscopie des pertes d'énergie des électrons et en luminescence, plusieurs travaux proposent cependant des pistes à suivre afin d'établir un protocole de caractérisation de lacunes d'oxygène dans le HfO_2 .

Le but de cette thèse est alors d'évaluer la possibilité de caractériser des lacunes dans le HfO_2 et d'approfondir l'investigation menée sur les défauts ponctuels associés à l'oxygène au travers des trois techniques phares cités précédemment. Pour chaque technique, un travail approfondi sera effectué, de façon à établir un impact de la teneur en oxygène de dépôts de HfO_2 , et à montrer l'existence de signaux liés à la présence de lacunes d'oxygène.

Chapitre II

Matériaux et méthodes

Description des techniques expérimentales et des échantillons

Dans ce chapitre, les différents équipements et techniques de caractérisation utilisés durant ces travaux de thèse sont présentés. Tout d'abord, les techniques centrées sur la caractérisation des lacunes d'oxygène, spectroscopie d'annihilation de positons, microscopie en transmission – spectroscopie des pertes d'énergie et cathodoluminescence sont décrites. Dans un second temps, sont présentés les différents échantillons et les caractérisations préliminaires mises en œuvre, pour mener à bien cette étude. Enfin, ce chapitre se termine par une description de différentes techniques de caractérisation et simulation mise en œuvre pour la détermination des propriétés électrostatiques de nos échantillons.

II.1. Caractérisation des lacunes d'oxygène

Trois techniques phares sont utilisées au cours de cette thèse pour tenter de caractériser des défauts ponctuels liés à l'oxygène dans le HfO_2 :

- La spectroscopie d'annihilation de positons,
- La spectroscopie de pertes d'énergie en microscopie électronique en transmission,
- La cathodoluminescence

Le principe et les conditions expérimentales de chacune sont rappelées.

II.1.1. Spectroscopie d'annihilation de positons (PAS)

Parmi les rares méthodes existantes pour la caractérisation des volumes libres fermés dans un solide, certaines s'appuient sur l'utilisation d'un faisceau de positons. Il s'agit des techniques dites de spectroscopie d'annihilation de positon ou *positron annihilation spectroscopy* (PAS).

Le positon, e^+ , est l'antiparticule de l'électron. Il possède le même spin et la même masse qu'un électron mais est de charge opposée, soit +1 charge élémentaire. Prédite par Dirac en 1928 et découverte en 1932 par Carl David Anderson, l'antiparticule sera utilisée dans les décennies qui suivirent, pour étudier les propriétés d'un solide. Le positon permettra dans un premier temps d'étudier les structures électroniques de métaux et d'alliages métalliques puis sera adopté dans les années 1960 pour détecter les défauts cristallins du type volume libre. En effet, l'utilisation d'un faisceau de positons autorise l'accès à des vides fermés ou de très petites tailles. C'est ainsi que le PAS est utilisé aujourd'hui pour des mesures de porosité fermée ou de très petite taille (sub-nanométrique), mais également pour la détection de volumes libres de type cavités, agglomérations de lacunes, lacunes isolées, ou encore dislocations.

La spectroscopie d'annihilation de positons est essentiellement basée sur 2 propriétés du positon :

- Le positon antiparticule de l'électron s'annihile avec celui-ci en émettant des rayonnements gamma.
- Le positon peut être piégé dans les défauts lacunaires avant de s'annihiler

Les techniques PAS se déclinent principalement selon deux types :

- La spectroscopie de temps de vie, ou *positron annihilation lifetime spectroscopy* (PALS) : qui mesure le temps de vie du positon dans la matière avant son annihilation dans la matière,
- La spectroscopie d'élargissement Doppler ou *Doppler broadening spectroscopy* (DBS ou PAS-DBS), technique utilisée durant cette étude. Celle-ci est détaillée dans la partie suivante.

Les métaux et les semi-conducteurs sont abondamment étudiés via ces techniques, mais ce n'est pas le cas des oxydes et des isolants, excepté quelques céramiques destinées au nucléaire, ou bien quelques diélectriques de basse permittivité [Krause-Rehberg 1999].

Il existe 2 types de positons : les positons rapides ou les positons lents. Dans ce travail des positons lents monocinétiques sont utilisés pour sonder les couches. Ils sont produits par un accélérateur de positons lents.

II.1.1.1 Principe général

II.1.1.1.a Source de positons

Les positons sont générés traditionnellement lors de la décroissance radioactive type β^+ de certains radionucléides et radio-isotopes. La radioactivité de type β^+ , comme décrite par l'équation (II.1) implique la désintégration d'un proton en un neutron accompagnée par l'émission d'un neutrino, noté ν , et d'une particule β^+ , ou un positon (e^+). L'élément X, de numéro atomique Z, et de nombre de nucléons A devient, au cours de cette désintégration l'élément Y de numéro atomique Z-1, mais toujours du même nombre de nucléons A. En effet, l'élément Y garde le neutron créé pendant la réaction.



Dans les laboratoires procédant à des mesures de spectrométrie d'annihilation de positons, des radio-isotopes comme le ${}^{64}\text{Cu}$, le ${}^{58}\text{Co}$ ou encore le ${}^{19}\text{Ne}$, sont utilisés comme sources de positons. Le radioélément le plus employé reste cependant un isotope du sodium, le ${}^{22}\text{Na}$, tel qu'ici au cours de cette étude. La relativement longue période de 2,6 ans de ce radio-isotope, ainsi que l'émission de rayonnements gamma durant la décroissance donnent deux atouts au ${}^{22}\text{Na}$ par rapport aux autres radionucléides. En effet la longue période facilite la mise en œuvre de la source en limitant les changements de celle-ci et l'émission du photon gamma, quasi simultanée avec la création du positon, est utilisé en PALS. Le ${}^{22}\text{Na}$ se désintègre en ${}^{22}\text{Ne}$, un des isotopes du néon les plus courants dans la nature. L'émission du gamma provient de la désexcitation du noyau de ${}^{22}\text{Ne}$ nouvellement créé lors de la désintégration.

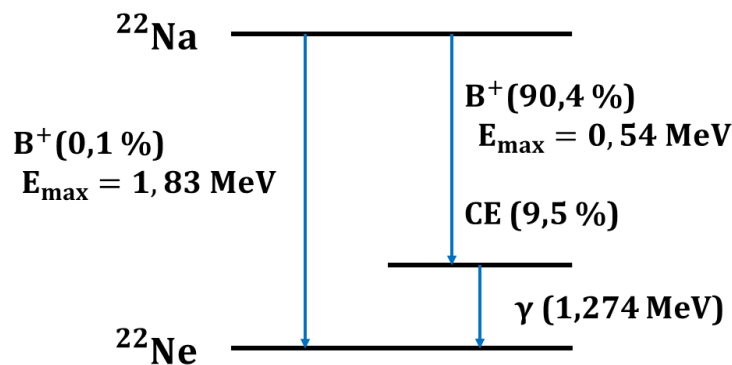


Figure II-1 : Schéma de la décroissance radioactive du ${}^{22}\text{Na}$. La désintégration β^+ est majoritaire à 90,5 %, l'émission de gammas est prépondérante au cours de ce processus. Une capture électronique (CE) peut également se produire dans 9,5 % des cas.

II.1.1.1.b Faisceau de positons

L'accélérateur de positons lents du CEMHTI est équipé d'un spectromètre d'élargissement Doppler qui permet de mesurer l'énergie des photons gammas issus de l'annihilation de paires positon-électron. L'instrument fonctionne alors sous vide secondaire, pour maximiser le temps de vol des positons, permettant à un maximum d'entre eux d'atteindre la cible. Afin de connaître approximativement la profondeur sondée dans un échantillon, il est nécessaire d'utiliser un faisceau monocinétique dans lequel les particules ont la même énergie, comme dans le cas d'un faisceau d'électrons dans une colonne MET. Cependant les positons émis lors de la décroissance radioactive de la source de ${}^{22}\text{Na}$ se répartissent selon un spectre d'énergie assez large. Une feuille de tungstène de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur est alors utilisée pour « modérer » l'énergie des positons et les ralentir jusqu'à une énergie cinétique d'environ 3 eV. Le faisceau est ensuite accéléré et guidé par une série de champs électriques et magnétiques, générant ainsi des positons monocinétiques avec une énergie comprise entre 0,1 et 25 keV. Les particules atteindront la cible, constituée des échantillons à analyser avec ces énergies. Les positons de faible énergie, 0,1 eV permettront de sonder

les régions les plus superficielles de l'échantillon, tandis que les positons d'énergie plus forte sonderont des zones plus profondes.

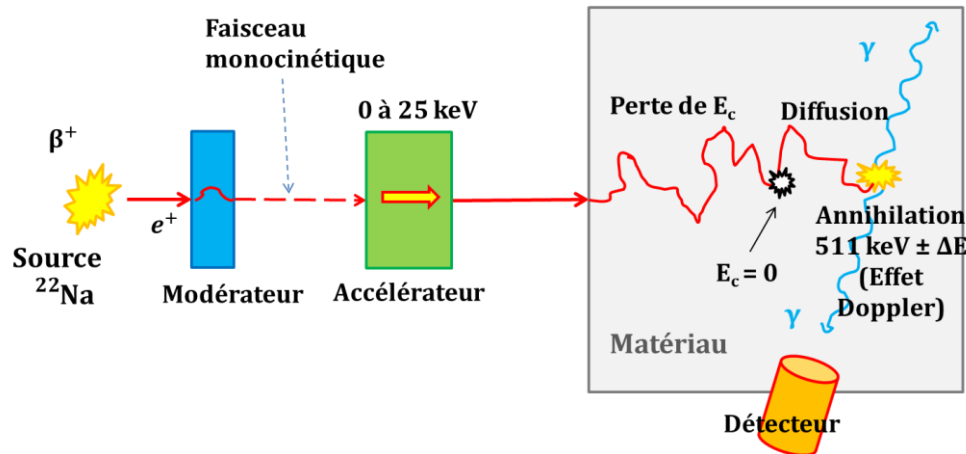


Figure II-2 : Schéma d'un spectromètre d'élargissement Doppler et utilisant un faisceau de positons lents.

II.1.1.1.c Implantation et diffusion du positon dans la matière

Une fois dans la matière, le positon « se thermalise » c'est à dire. perd son énergie cinétique. Résultant de phénomènes d'interactions électroniques (ionisation des couches de cœur) ou par excitation des modes de vibration du réseau, la perte en énergie est rapide et s'effectue en 3 à 10 ps. La distance parcourue dans la matière (profondeur d'implantation) dépend de l'énergie initiale du positon. Néanmoins, en plus de dépendre de l'énergie initiale, le parcours de la particule est influencé par la densité du matériau traversé, ainsi que par le potentiel coulombien des atomes en présence. La traversée de la matière par le positon peut être divisée en deux phases :

- Une première phase appelée « thermalisation » où le positon se déplace tout en perdant son énergie cinétique initiale,
- Une phase dite de diffusion où le positon, pourtant dépourvu de son énergie cinétique continue à voyager dans la matière, sous l'effet des potentiels coulombiens des atomes environnants et par son énergie thermique

Profondeur d'implantation

Il a été précisé précédemment que la profondeur d'implantation dépendait de l'énergie initiale du positon. Les positons rapides non modérés, donc directement émis par la source radioactive (énergie maximum de 541 keV), pénétreront profondément dans la matière. Le profil d'implantation dépend de la densité et de l'énergie du positon, comme le décrit l'équation suivante :

$$P(z) = e^{-\alpha z} \text{ Avec } \alpha = 16 \times \frac{\rho}{E_{\max}^{1.4}} \quad (\text{II.2})$$

Avec α le coefficient d'atténuation dans le solide, ρ la densité du solide (en g.cm⁻³) et $E_{\max}$ l'énergie maximale pour un spectre d'énergie large.

Pour un faisceau de positons lents, tel qu'utilisé au cours de cette étude, les particules sont monocinétiques le profil d'implantation devient Makhovien.

$$P(z) = -\frac{d}{dz} \left(e^{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^m} \right) \text{ Avec } z_0 = \frac{1}{0,886} \frac{A}{\rho} E^n \quad (\text{II.3})$$

Avec

ρ : Densité du matériau étudié

A, m, n : constantes dépendantes faiblement du matériau

E : énergie incidente de l'électron

A noter que $\frac{A}{\rho} E^n$ donne Z_m la profondeur moyenne d'implantation à une énergie donnée E .

A s'exprime en $\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{keV}^{-n}$, m et n sont sans dimension. Classiquement, les valeurs de A, m, n utilisées, sont 2,95, 2, et 1,7.

Les profils d'implantation des positons rapides ou monocinétiques lents dans HfO_2 sont représentés sur la figure II-3. Les positons rapides peuvent sonder jusqu'à 400 μm dans HfO_2 tandis que les positons lents monocinétiques permettent de caractériser des couches minces en fonction de la profondeur jusqu'à 1.4 μm d'épaisseur pour l'énergie maximale de 25 keV.

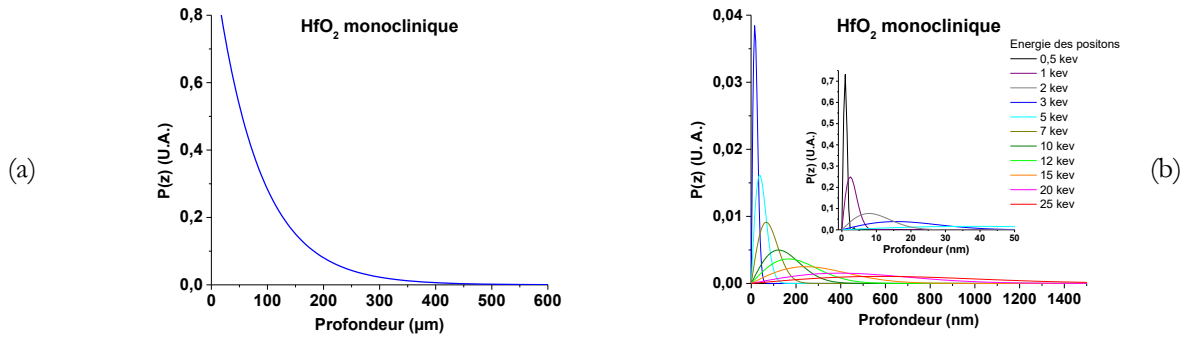


Figure II-3 : dans le cas du HfO_2 , (a) : profil d'implantation de positons rapides. (b) : profil d'implantation de positons lents.

Diffusion du positon dans le solide

Lorsque l'énergie cinétique du positon devient nulle, cela ne signifie pas que le positon est immobile. La particule peut alors diffuser à travers la matière, grâce aux potentiels coulombiens en présence ainsi que par l'apport de la température. La diffusion est décrite par la relation suivante :

$$D_+ = \frac{\mu_+}{e} k_b T = \frac{k_b T}{m_+} \tau_r \quad (\text{II.4})$$

Avec :

e : charge d'un positon,

μ_+ mobilité du positon

m_+ : masse effective du positon

k_b : constante de Boltzmann,

T : température (en K)

τ_r : temps de relaxation pour la diffusion du positon.

La longueur de diffusion correspond à la distance parcourue dans la matière avant son annihilation. Cette longueur est limitée par le temps de vie fini du positon, y compris dans un matériau sans défaut. Dans un

cristal dénué de défauts, et donc de pièges, la longueur de diffusion est dite intrinsèque et est donnée par la relation suivante :

$$L_+ = \sqrt{\tau_{dif} D_+} \quad (II.5)$$

Avec :

τ_{dif} : durée de vie du positon dans le réseau.

Dans un cristal parfait, τ_{dif} correspond au temps de vie du positon, appelé τ_b ou τ_L pour « bulk » ou « lattice », le positon est alors soumis uniquement au potentiel périodique du réseau. Repoussés par les charges positives des noyaux atomiques, la probabilité de présence des positons est alors maximale dans les zones interstitielles (Figure II-4 a). On dit alors que la particule s'annihile dans un état délocalisé.

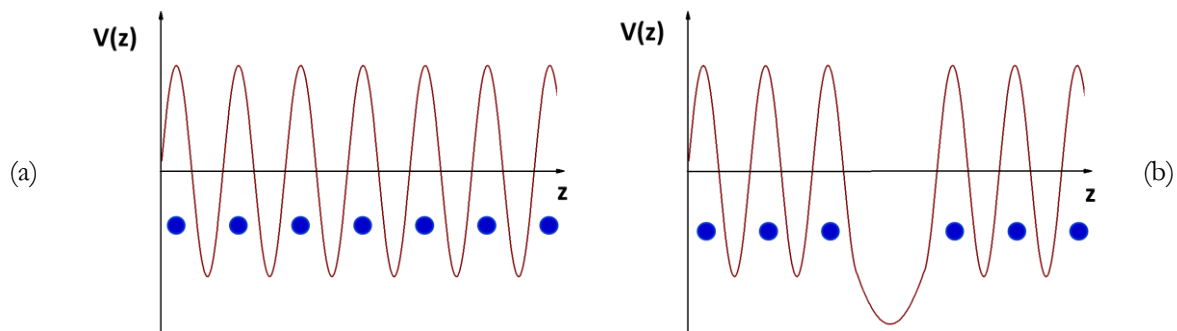


Figure II-4 : (a) : potentiel périodique dans un réseau cristallin parfait, les atomes sont représentés en bleu. (b) : potentiel dans un réseau cristallin avec une lacune. Un puits de potentiel, attractif pour le positon apparaît.

Cependant, en présence de défaut, le potentiel coulombien périodique du réseau est modifié dans les zones correspondant à l'emplacement des défauts. Ces zones peuvent alors correspondre à des puits de potentiels pour le positon (Figure II-4 b). L'apparition de ces puits de potentiel aura pour effet d'entraîner le piégeage de positons, et donc de réduire leur longueur de diffusion ainsi que leur temps de vie. En général, des défauts de vide du type lacunes, amas de lacunes, cavités et dislocations entraînent l'apparition de puits de potentiels qui agissent comme des centres attractifs pour le positon [Lbuillier 2010; Troev 2009]. Néanmoins, le puits de potentiel attribué à la lacune pourra être tempéré par la charge de ces défauts (voir paragraphe suivant : piégeage du positon). A noter que d'autres défauts comme les états de Rydberg, générés à proximité d'un atome du même nom, peuvent également piéger des positrons. Lorsqu'un positon s'annihile dans un de ces centres attractifs, on parle d'un état localisé.

La longueur de diffusion des positons dans le solide peut être affectée par la présence de pièges ou de champs électrique. On parle alors de longueur de diffusion effective L_+^{eff} . Elle s'exprime de la façon suivante :

$$L_+ = \left[\frac{D_+}{K_d + \lambda_L} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (II.6)$$

En présence d'un champ électrique $\vec{E}$ la longueur de diffusion effective s'exprime [Krause-Rehberg 1999] :

$$L_+ = \frac{1}{\sqrt{\frac{\lambda_{eff}}{D_+} + \left(\frac{e\|\vec{E}\|}{2k_bT}\right)^2} - \frac{e\|\vec{E}\|}{2k_bT}} \quad (II.7)$$

Où $\lambda_{eff} = 1/\tau_L + \kappa_d$ est le taux d'annihilation effectif.

Piégeage du positon

Dans des matériaux contenant des lacunes, des cavités, ou encore des dislocations, le positon peut terminer sa diffusion dans les pièges que constituent ces défauts. Le piégeage dans ce type de défaut est caractérisé par le coefficient de piégeage spécifique μ_d et par un taux de piégeage κ_d . Ce taux est proportionnel à la concentration C_d selon la relation suivante :

$$\kappa_d = \mu_d C_d \quad (II.8)$$

On peut distinguer deux types de piège :

- Les pièges « peu profonds » qui se caractérisent par une faible énergie de liaison et un fort « dépiégeage » des positons capturés avant toute annihilation. Ces pièges correspondent à des volumes libres de faible dimension, inférieures au volume atomique comme des dislocations. Les états de Rydberg générés autour d'accepteurs ioniques font également partie de cette catégorie.
- Les pièges « profonds », caractérisés par une énergie de liaison de l'ordre de 1 à 2 eV et donc un faible taux de « dépiégeage ». Il s'agit des défauts, déjà cités précédemment à savoir des volumes libres supérieurs à un volume atomique comme les lacunes, amas de lacunes, cavités...

Le coefficient de piégeage spécifique μ_d dépend alors du type de défaut en présence et, bien entendu augmente, en cas de présence de « pièges profonds ». Néanmoins, dans le cas de matériaux semi-conducteurs ou isolants, ce coefficient n'est pas uniquement dépendant du type de défaut en présence, mais également de la température et de la charge des défauts. Or, dans le cas du HfO_2 , il a été vu que l'on pouvait être en présence de lacunes chargées.

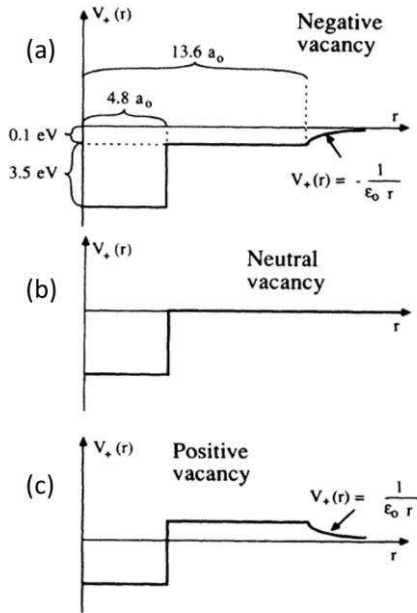


Figure II-5 : Effet de la charge d'une lacune sur le potentiel coulombien dans le silicium d'après [Puska 1990]. Le schéma (a) correspond à une lacune chargée négativement ; le schéma (b), à une lacune de charge neutre ; et le schéma (c) à une lacune chargée positivement. a_0 est le rayon de Bohr et ϵ_0 la constante diélectrique du vide.

En effet, comme le montre la Figure II-5 [Puska 1990] dans le cadre d'une étude sur silicium, le puit de potentiel sera large et donc facilement accessible pour le positon, dans le cas d'une lacune chargée négativement. A contrario, une lacune chargée positivement possède un puit de potentiel en son centre, mais ce puit sera encerclé d'une barrière de potentiel, limitant l'accès au positon. Le coefficient de piégeage sera alors fortement augmenté dans le cas d'une lacune chargée négativement, mais dans le cas d'une lacune chargée positivement, cette même grandeur sera nettement réduite. Néanmoins, le coefficient μ_d pour une lacune positive pourra être augmenté en augmentant la température de l'échantillon soumis au faisceau de positons [p61 dans Krause-Rehberg 1999].

Paires positons-électrons et annihilation

Une fois que le positon est thermalisé et a terminé sa diffusion, celui-ci est attiré par un électron appartenant au matériau pour créer une paire e^+-e^- . Le positon étant l'antiparticule de l'électron, la paire formée finit par s'annihiler, conduisant à l'émission de rayonnements gamma. Les caractéristiques de l'émission de ces photons gamma sont régies par des principes de conservation de la quantité de mouvement, de l'énergie et du spin de la paire e^+e^- . La valeur du spin (S) contrôle généralement le nombre de photons gamma émis lors de l'annihilation. Lorsque $S = 0$, deux photons γ sont émis et lorsque $S = 1$, trois photons sont émis. Néanmoins, la proportion de paires dotées d'un spin de 1 est d'à peine 0,003 fois celle dotées d'un spin de 0, ce qui, dans le vide, implique que l'annihilation avec production à deux photons est grandement majoritaire.

A noter qu'il existe deux types de paires : la paire libre, ou la paire liée. La paire liée forme une structure quasi-atomique appelée le positronium, Ps , aux caractéristiques très proches de celles de l'hydrogène. L'apparition de positronium est favorisée à la surface, ou dans des volumes libres de grande dimension comme des cavités ou des pores. Le HfO_2 étant un matériau dense, avec théoriquement peu de cavités et une faible porosité, seul l'annihilation de la paire libre sera considérée dans cette étude.

Raie d'annihilation et effet Doppler

Avant l'annihilation, lors de la constitution de la paire e^+-e^- , le positon est entraîné par le mouvement de l'électron donnant une quantité de mouvement à la paire constituée. L'énergie du rayonnement gamma, résultant de l'annihilation, sera différente selon le repère dans lequel on se situe. Dans le repère du centre de masse de la paire e^+-e^- l'énergie, qui se calcule simplement par la relation (II.9), est de 511 keV.

$$E_0 = m_0 c^2 \quad (II.9)$$

Avec m_0 , masse du positon ou de l'électron ; c , vitesse de la lumière dans le vide.

Cependant, dans le repère du laboratoire, l'énergie des deux photons diffère des 511 keV en raison de la quantité de mouvement de la paire e^+-e^- provoquant un élargissement Doppler. L'annihilation d'une paire e^+-e^- de quantité de mouvement p provoque l'émission de photons γ dans deux directions quasiment opposées, avec un angle de $180^\circ \pm \theta$ (Figure II-6).

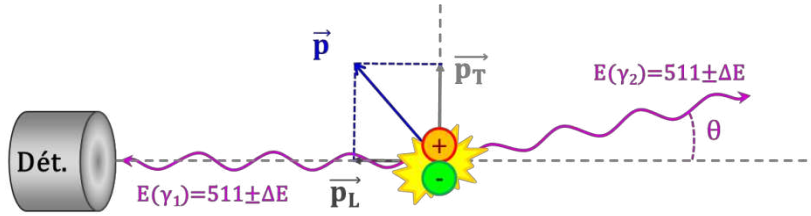


Figure II-6 : représentation schématique de l'annihilation d'un positon avec un électron. La quantité de mouvement de la paire électron-positon se sépare selon deux composantes : une composante longitudinale p_L et une composante transversale p_T .

Les composantes de la quantité de mouvement présentées dans la Figure II-6 agissent sur l'énergie et l'angle d'émission θ des photons γ . Comme le montrent les deux relations suivantes, la composante p_L modifie l'énergie ; et la composante p_T , l'angle d'émission.

$$\Delta E = \frac{c \cdot p_L}{2} \quad (II.10)$$

$$\theta = \frac{p_T}{c \cdot m_0} \quad (II.11)$$

Avec c la vitesse de la lumière et m_0 la masse du positon et de l'électron.

La spectroscopie d'annihilation de positons par élargissement Doppler consiste donc à mesurer l'élargissement de la raie d'annihilation à 511 keV dû à l'effet Doppler. Elle permet de déterminer la distribution à une dimension des moments des paires e^+e^- qui s'annihilent dans le solide.

II.1.1.1.d Spectroscopie d'élargissement Doppler

L'acquisition des données s'effectue grâce à un détecteur constitué d'une jonction PN en germanium. Ce détecteur, est maintenu à une température de 77 K grâce à de l'azote liquide et soumis à une tension de 3 kV afin d'optimiser la détection et la résolution de celui-ci. Cette haute résolution est nécessaire afin de détecter une raie d'annihilation étroite avec une FWHM de seulement $\approx 2,6$ keV. Le signal émis par le détecteur passe ensuite par une série de modules analogiques : amplificateur permettant de minimiser le bruit de fond, un analyseur multicanaux permettant d'atteindre une résolution d'environ 0,08 keV par canal, un stabilisateur de pic corrigeant des dérives du spectromètre, et enfin un codeur transformant le signal analogique en signal numérique.

Traitement des données

Une fois converti en signal numérique, le spectre brut obtenu correspond à la somme du bruit de fond avec la convolution de la distribution en énergie des photons γ émis avec la fonction de résolution du détecteur. Ce bruit de fond provient d'interactions avec d'autres particules provenant d'effets photoélectriques et Compton. Le spectre brut se caractérise par une asymétrie, avec un bruit de fond plus élevé, à gauche de la raie d'annihilation, c'est-à-dire du côté des faibles énergies (Figure II-7). Le bruit de fond dépend donc de l'énergie, et peut s'exprimer de la façon suivante :

$$BG(E) = A + (B - A) \times \frac{F(E)}{F_{total}} \quad (II.12)$$

Avec :

$BG(E)$: bruit de fond à l'énergie E ,

A : moyenne du bruit de fond à droite du pic,

B : moyenne du bruit de fond à gauche du pic,

$F(E)$: aire du spectre entre l'énergie E et l'extrémité droite du spectre (voir Figure II-7)

F_{totale} : aire totale du spectre

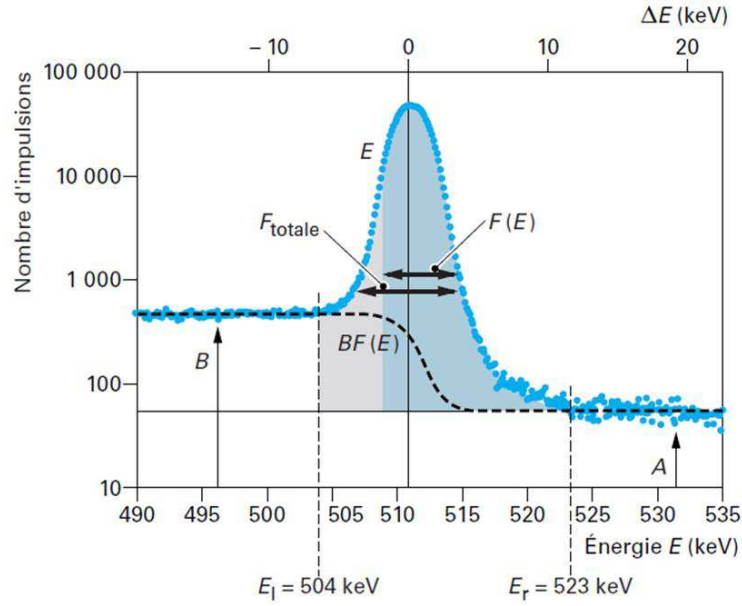


Figure II-7 : Spectre Doppler brut, avant extraction du bruit de fond, selon [CORBEL 2003]. La courbe bleue en pointillés représente le spectre brut expérimental, la courbe noire en tirets représente le bruit de fond.

Après soustraction du bruit, le spectre obtenu correspond à celui présenté dans la Figure II-8. Il s'agit du spectre d'élargissement Doppler, c'est-à-dire de la distribution des moments des paires qui se sont annihilées, convoluée à la fonction de résolution du détecteur. Les variations du spectre entre deux échantillons sont faibles comme le montre la Figure II-8 et pour les quantifier, deux paramètres sont définis : le paramètre S et le paramètre W . Le paramètre S (pour « Sharp », pic en anglais) correspond à la fraction de l'aire du spectre autour du centre du pic et plus précisément dans la fenêtre $(0 - |2,8| \times 10^{-3} m_0 c)$, le centroïde à 511 keV faisant office de « zéro ». Ce paramètre représente la fraction de gammas provenant de positons s'annihilant avec des électrons de faible quantité de mouvement, c'est-à-dire plutôt des électrons de valence. Le paramètre W (pour « Wing », aile en anglais), correspond aux portions d'aires situées dans les ailes du spectre et plus précisément dans les fenêtres $(|10,6| - |26,3| \times 10^{-3} m_0 c)$ [Linez 2012]. Le paramètre W représente la fraction de gammas provenant de l'annihilation de positons avec des électrons à forte quantité de mouvement, c'est-à-dire plutôt avec des électrons de cœur. Le Tableau II.1 et la Figure II-8 résument les caractéristiques des paramètres S et W . Les valeurs frontières des fenêtres de définition des fractions S et W sont choisies de façon à sélectionner les portions d'aire qui varient le plus entre un matériau sans défaut et un matériau avec défauts. Ces valeurs peuvent varier selon les laboratoires [Linez 2012].

Tableau II.1 : Récapitulatif des fenêtres en énergie utilisées pour déterminer les fractions d'annihilation avec les électrons de faibles moments S et avec des électrons de fort moment W . La raie de 511 keV fait office de 0.

Paramètre S		Paramètre W
Fenêtre en énergie (keV)	$[-2,8 \times 10^{-3} m_0 c; 2,8 \times 10^{-3} m_0 c]$	$[-26,3 \times 10^{-3} m_0 c; -10,3 \times 10^{-3} m_0 c]$ U $[10,3 \times 10^{-3} m_0 c; 26,3 \times 10^{-3} m_0 c]$

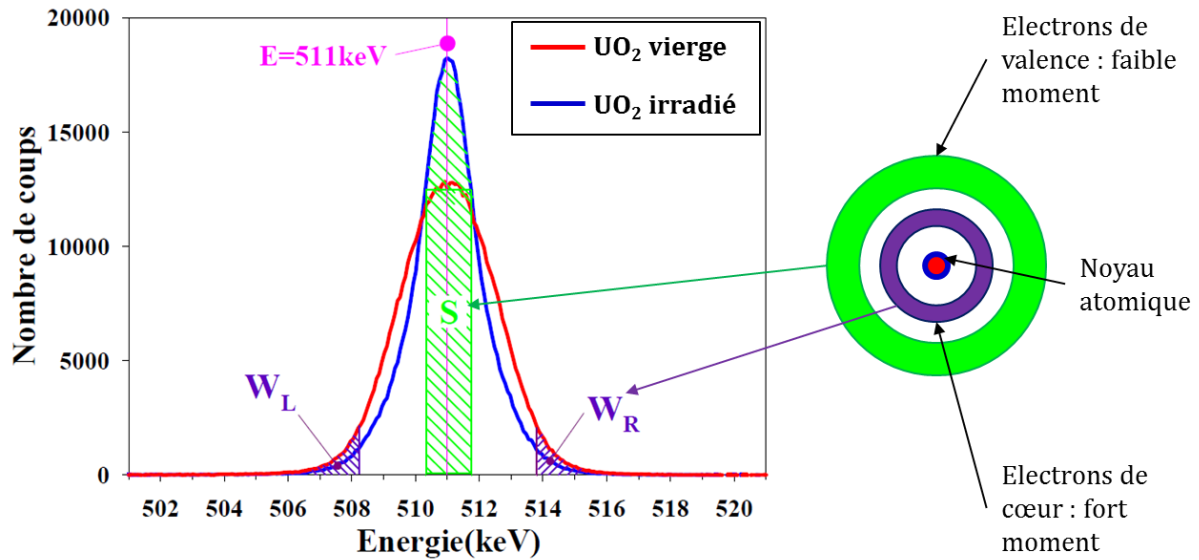


Figure II-8 : Spectres Doppler obtenu sur des échantillons d'oxyde d'uranium vierges et irradiés [Belhabib 2012]. Les portions d'aire correspondant au paramètre S et au paramètre W sont indiquées respectivement en vert et en violet.

Mesure et traitement de données

Dans le paragraphe portant sur l'implantation des positons (II.1.1.1.c), il a été vu que la profondeur d'implantation dépend de l'énergie du faisceau de positons incident. Les mesures consistent à acquérir des spectres d'élargissement Doppler en fonction de l'énergie incidente dans une gamme comprise entre 0 et 25 keV, avec un pas de 0,2 à 1 keV. Le temps d'acquisition pour chaque énergie est d'environ 45 min, de façon à obtenir suffisamment de coups pour obtenir un spectre Doppler exploitable ($\approx 10^6$ coups). Ce balayage en énergie permet d'obtenir des informations en fonction de la profondeur.

Les paramètres S et W sont tracés en fonction de l'énergie du faisceau de positon. Grâce au logiciel VEPFIT, développé par [Van Veen 1991] on peut remonter aux variations de S et W en fonction de la profondeur z en ajustant les données expérimentales S(E) et W(E) (ou « fit »). Le programme décrit le solide analysé sous forme d'un empilement de couches homogènes où le piégeage des positons s'effectue de façon différente. Chaque couche i présente des paramètres spécifiques : S_i , W_i , $L_{diff(i)}$, tels que ceux montrés dans la Figure II-9

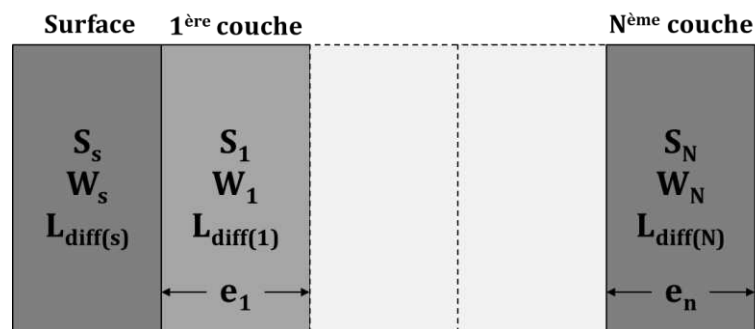


Figure II-9 : Représentation du modèle en couches homogènes utilisé par VEPFIT pour les ajustements des données expérimentales.

La valeur de S(E) et W(E), pour une énergie de positon donnée, est alors une somme des S_i et W_i de chaque couche pondérée par la probabilité d'annihilation à l'énergie donnée $f_i(E)$. On ajoute également à cette somme, les paramètres de surface S_s et W_s avec la probabilité $f_s(E)$. Les valeurs de S et de W pour E donnée s'écrivent alors :

$$S(E) = \sum_{i=1}^N f_i(E)S_i + f_s(E)S_s \quad (\text{II.13})$$

$$W(E) = \sum_{i=1}^N f_i(E)W_i + f_s(E)W_s \quad (\text{II.14})$$

Le terme $f_i(E)$ représente la probabilité ou la fraction de positons d'énergie E s'annihilant dans la couche i . Cette fraction dépend, bien entendu, de l'énergie incidente du faisceau de positons, mais également de nombreux autres paramètres comme la profondeur d'implantation, la longueur de diffusion effective des positons après thermalisation (L^+_{eff}), du matériau traversé, de la concentration de défauts, du champ électrique etc.

Dans la partie suivante, l'interprétation des paramètres S et W est abordée et, les méthodes développées pour la détection des lacunes sont décrites.

II.1.1.2 Comment détecter des lacunes ?

Selon la qualité du solide analysé, les paramètres S et W vont varier de façon différente. Un matériau sans défaut, présente des valeurs de S et de W qui définissent les caractéristiques d'annihilation de référence pour ce matériau. Il s'agit des caractéristiques dites du réseau cristallin ou encore « lattice » en anglais. Dans un cristal présentant des défauts tels que des lacunes, il a été vu dans la partie II.1.1.1.c, que le positon a tendance à être piégé dans ce type de défaut. Une fois localisé dans la lacune, le positon a tendance à être repoussé par les noyaux atomiques avoisinant en raison de leurs charges positives. Cela implique que la probabilité d'annihilation avec les électrons de cœur (donc proches du noyau atomique) diminue, en faveur de la probabilité d'annihilation des électrons les plus périphériques, donc les électrons de valence. Par conséquent, en présence de défauts lacunaires, le paramètre S augmente, et le paramètre W diminue. Avec des volumes libres plus importants, telles que des cavités, ou de la porosité, l'augmentation et la diminution des paramètres S et W seront d'autant plus importantes. Ce qui met en évidence une dépendance de ces deux grandeurs avec la taille des volumes libres. F. Linez donne un bon exemple dans sa thèse du comportement de S et W en fonction de la nature des défauts rencontrés dans le carbure de silicium (Figure II-10). Le cristal contenant des bi-lacunes présente un paramètre S plus élevé et un W plus faible que dans le cas d'un cristal contenant des mono-lacunes par exemple.

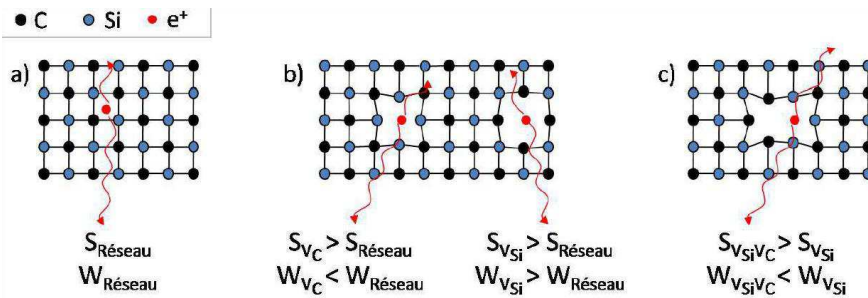


Figure II-10 : Comparaison des caractéristiques d'annihilation S et W dans le carbure de silicium (SiC). (a) : caractéristiques d'un cristal sans défaut, (b) : caractéristiques dans un cristal présentant des lacunes (V_C : lacunes de carbones ; V_{Si} : lacune de Si), (c) : caractéristiques dans un cristal présentant des bi-lacunes de carbone et de silicium ($V_{Si}V_C$) [Linez 2012].

Si les graphes $S = f(E)$ et $W = f(E)$, appelés dans la suite de cette étude $S(E)$ et $W(E)$, permettent d'établir l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur dans le solide, ils sont néanmoins insuffisants pour extraire le type et la taille des défauts. Cette identification est possible grâce à la représentation de S en fonction de W (appelé dans la suite de cette étude $S(W)$). Pour un matériau donné,

si l'on trace ce graphe pour toutes les concentrations possibles d'un défaut donné appelé D, on remarque que pour les faibles concentrations, les variations restent faibles et S et W ne se différencient pas du point $S_L W_L$ (L pour « lattice » en anglais). La concentration de défauts D est tellement négligeable que 100% des positons s'annihilent dans le réseau cristallin. Cependant lorsque la concentration augmente, S (respectivement W) augmentent (resp. W diminue) et les points SW se déplacent selon une droite jusqu'à atteindre un point limite. Celui-ci correspond au point $S_D W_D$ où la concentration de ce défaut D est telle que 100% des positons s'annihilent dans celui-ci. Le point $S_D W_D$, représente les caractéristiques d'annihilation du défaut D. Le segment tracé entre les deux points $S_L W_L$ et $S_D W_D$ est alors caractéristique du défaut D. Dans la Figure II-11, il est montré que l'on peut distinguer, théoriquement, plusieurs types de défauts, allant de la mono-lacune à l'amas de cinq lacunes dans le silicium. La pente du segment de droite caractéristique du défaut D porte aussi la signature de ce type de défaut.

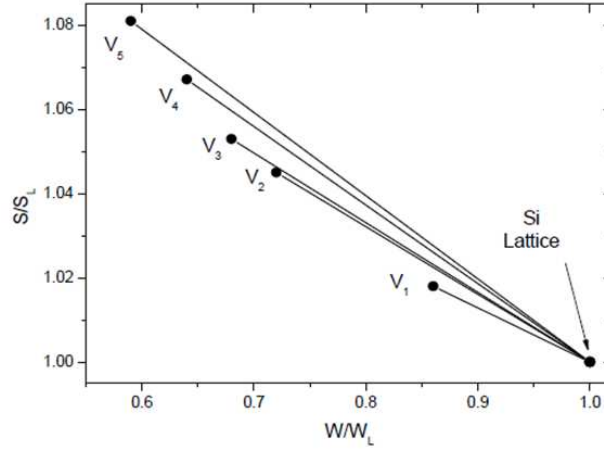


Figure II-11 : Evolution théorique de la fraction d'annihilation S et W en fonction du nombre de lacunes dans les amas lacunaires dans le silicium, calcul DFT par [Hakala 1998].

Piégeage des positons et concentration de défauts

Dans la réalité, il est probable que le matériau soumis au faisceau de positons présente non pas un seul type de défaut, mais toute une variété D_j . Les valeurs de S et W mesurées correspondent alors à la somme des caractéristiques de chaque état d'annihilation pondérée par les fractions d'annihilation dans chacun de ces états comme peuvent illustrer les relations suivantes :

$$S = f_L S_L + \sum_{j=1}^n f_j S_j \quad (\text{II.15})$$

$$W = f_L W_L + \sum_{j=1}^n f_j W_j \quad (\text{II.16})$$

S_j et W_j sont les caractéristiques d'annihilation dans l'état j (correspondant à un défaut D_j) ; f_j est la fraction d'annihilation dans l'état j. S_L , W_L et f_L sont les caractéristiques et la fraction d'annihilation dans le réseau.

Pour évaluer quantitativement la concentration d'un défaut précis, il est nécessaire de connaître le nombre d'états d'annihilation et le modèle de piégeage associé. Le modèle le plus simple est celui qui prend en compte un seul défaut de type de « piège profond » D_j . Celui-ci est schématisé dans la Figure II-12. Dans ce modèle on suppose que le solide ne contient que des défauts D_j et donc les positons pourront s'annihiler soit dans le réseau (état délocalisé), soit dans le piège D_j (état localisé) comme représentés dans la Figure II-12. Le modèle établit la variation du nombre de positons à l'instant t en fonction des taux d'annihilation et taux de piégeage en posant comme conditions initiales, qu'aucun piégeage n'a lieu pendant la thermalisation. Ce modèle est détaillé de façon approfondie dans [Krause-Rehberg 1999].

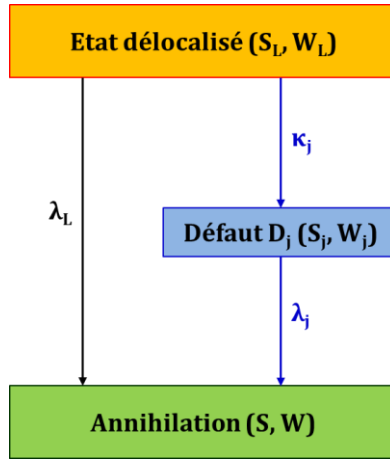


Figure II-12 : représentation schématique du modèle à un seul piège profond, pour un solide cristallin contenant des défauts du type D_j . Les termes λ_L et λ_{Dj} représentent respectivement le taux d'annihilation dans le réseau cristallin et dans l'état i appartenant au défaut D_j . Le terme κ_j correspond au taux de piégeage dans le défaut D_j .

Ce modèle permet, entre autres, d'exprimer les fractions d'annihilations dans le réseau et dans le défaut D_j en fonction des taux d'annihilation ainsi que des concentrations des défauts. Ce qui donne :

$$f_L = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + \kappa_j} \quad \text{II.17}$$

$$f_i = \frac{\kappa_i}{\lambda_L + \kappa_j} \quad \text{II.18}$$

Lorsque l'on remplace les fractions d'annihilation dans les équations (II.15 et (II.16, pour un solide présentant qu'un seul type de défaut D_j , cela donne :

$$S = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + \mu_j C_j} S_L + \frac{\mu_j C_j}{\mu_j C_j + \lambda_j} S_j \quad \text{II.19}$$

$$W = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + \mu_j C_j} W_L + \frac{\mu_j C_j}{\mu_j C_j + \lambda_j} W_j \quad \text{II.20}$$

Le terme $\mu_j C_j$ remplace le taux de piégeage via la relation (II.8, avec μ_i le coefficient de piégeage spécifique, C_i la concentration du défaut D_j .

Ces relations relient les paramètres S et W et les concentrations de défauts, mais de nombreuses inconnues demeurent, comme les différents taux d'annihilations (λ_L et λ_i), et le coefficient de piégeage spécifique μ_i . Les coefficients de piégeage spécifiques peuvent se déterminer par simulation ou par expérimentation. Les taux d'annihilation, sont déterminables au cours d'une mesure de spectroscopie de temps de vie ou PALS.

Lorsque ces grandeurs sont connues, on peut alors tracer l'évolution des paramètres S et W en fonction de la concentration du défaut D_j au sein d'un même matériau. Un exemple est présenté dans la Figure II-13, où sont tracées les variations théoriques des paramètres d'annihilation S et W en fonction de la concentration de mono-lacunes dans le tungstène. On peut noter que le PAS-DBS permet de détecter des concentrations comprises entre environ 10^{15} et 10^{19} défauts par cm^3 .

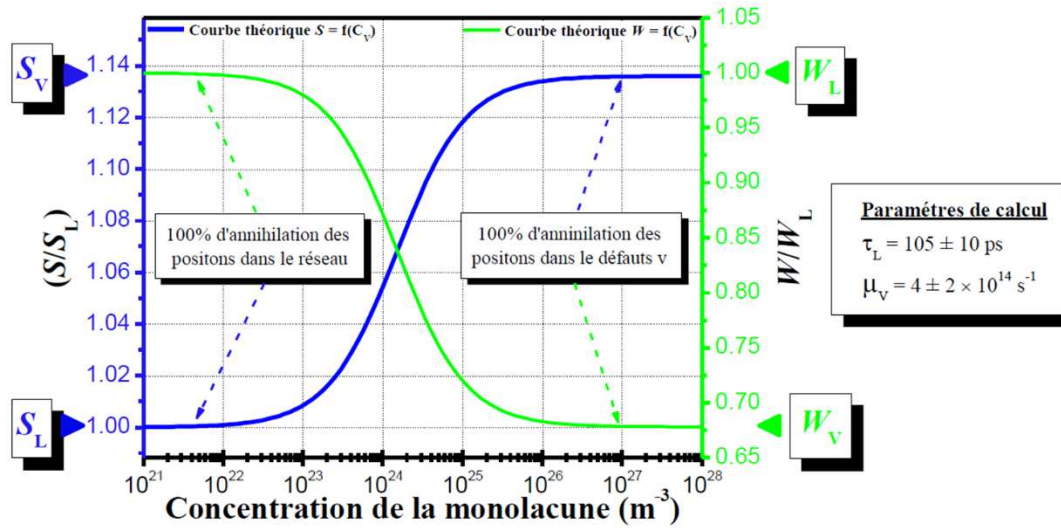


Figure II-13 : Variation théorique des paramètres S et W en fonction de la concentration de mono-lacunes dans le tungstène selon M. Sidibé [Sidibé 2014].

II.1.1.3 Effet de champ électrique sur l'annihilation des positons : modélisations avec VEPFIT

Pour illustrer les effets d'un champ électrique sur le comportement des courbes S en fonction de l'énergie des positons, nous avons calculé $S(E)$ pour un échantillon constitué d'une couche de 50 nm sur un substrat de Si en utilisant le programme VEPFIT. Les valeurs de S et W choisies pour la couche sont celles mesurées dans le dépôt HfO_2 de 100 nm élaboré par PVD ($S = 0,3699$ et $W = 0,0855$) (voir chapitre III. III.2.1.3). La longueur de diffusion effective $L+$ dans la couche de HfO_2 a été fixée à 200 nm. Les caractéristiques d'annihilation du substrat correspondent aux valeurs déterminées pour le silicium du « wafer » de 200 mm utilisé classiquement au CEA-LETI ($S = 0,4575$, $W = 0,0327$, $L+ = 165$ nm) (voir chapitre III. III.2.1.2.a). Le champ électrique a été introduit dans la couche de HfO_2 , et ne concerne qu'une petite partie de la couche proche de l'interface. L'épaisseur de la zone soumise aux champs a été arbitrairement fixée à 2 nm. Cette valeur a été choisie en considérant que les champs électriques sont supposés être localisés au niveau des interfaces selon Shiraishi *et al.* [Shiraishi 2006; Shiraishi 2006], et Kechichian *et al.* [Kechichian 2013]. La structure de l'échantillon modèle est schématisée dans la Figure II-14 – c.

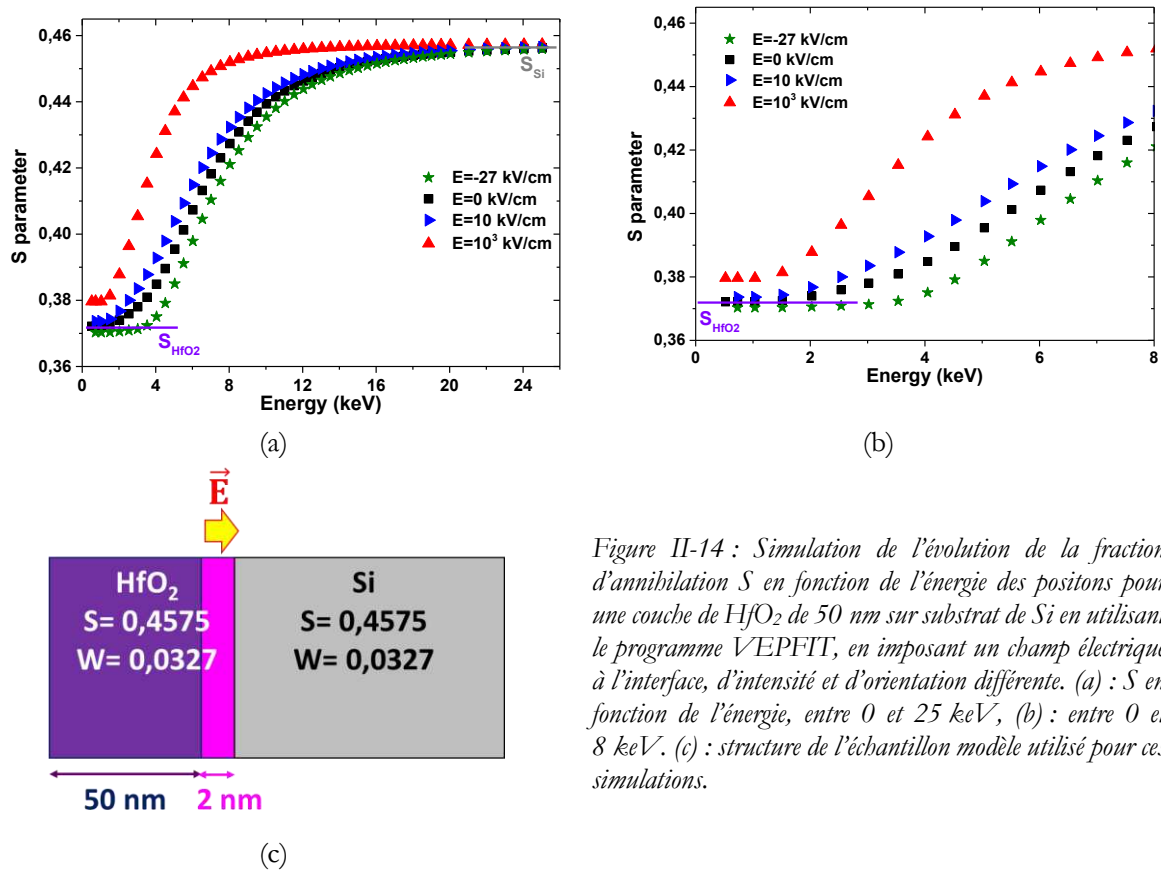


Figure II-14 : Simulation de l'évolution de la fraction d'annihilation S en fonction de l'énergie des positons pour une couche de HfO₂ de 50 nm sur substrat de Si en utilisant le programme VEPFIT, en imposant un champ électrique à l'interface, d'intensité et d'orientation différente. (a) : S en fonction de l'énergie, entre 0 et 25 keV, (b) : entre 0 et 8 keV. (c) : structure de l'échantillon modèle utilisé pour ces simulations.

Dans la Figure II-14 sont représentés les différents calculs effectués avec VEPFIT, pour des champs électriques imposés allant de -27 kV/cm à 10³ kV/cm. Les champs positifs correspondent aux champs orientés vers le substrat, le champ électrique négatif, à ceux orientés vers la surface. Lorsque le champ électrique est nul à l'interface (voir la courbe $S(E)$ représentée en noir sur la figure III-12-a) et b)), la gamme d'énergie où les positons détectent la couche de HfO₂ s'étend jusqu'à approximativement 2 keV, et les caractéristiques du substrat de Si ne sont pas atteintes, même à la plus haute énergie de 25 keV. Il faut noter qu'aucun changement n'est observé tant que le champ électrique n'est pas supérieur à 1 kV/cm. D'ailleurs, la courbe calculée pour un champ de 10 kV/cm ne diffère que de peu de celle correspondant au champ électrique nul. Cependant, lorsque le champ électrique est imposé à 10³ kV/cm, la gamme d'énergie des positons pour laquelle une fraction importante d'annihilation se produit dans la couche de HfO₂ est très réduite et inférieure à 1 keV et les caractéristiques d'annihilation du Si sont atteintes dès 13 keV. Lorsque le champ est négatif, la gamme d'énergie dans laquelle les positons s'annihilent dans la couche de HfO₂ s'élargit vers de plus hautes énergies, jusqu'à près de 4 keV, en opposition à ce qui a été constaté pour un champ positif. Les caractéristiques du Si ne sont pas strictement atteintes avant 25 keV.

Ces simulations montrent que dans le cas d'un simple champ électrique positif situé à l'interface, les modifications sur les courbes $S(E)$ sont déjà importantes. Dans cette modélisation, la largeur du palier relié à l'annihilation du positon dans le HfO₂ varie selon la force et l'orientation du champ électrique à l'interface. Celle-ci est réduite vers les basses énergies et les caractéristiques d'annihilation du substrat sont atteintes plus rapidement dans le cas d'un champ électrique positif, c'est-à-dire orienté vers le substrat. L'effet est d'autant plus fort avec l'augmentation de l'intensité du champ électrique. Dans le cas d'un champ électrique négatif, le phénomène inverse se produit, avec un élargissement du palier relié à l'annihilation dans le HfO₂ et l'atteinte des caractéristiques du substrat vers de plus hautes énergies. Les positons sont repoussés vers la couche par l'interface et s'annihilent dans le substrat pour des énergies plus élevées que quand le champ électrique est nul.

II.1.1.4 PAS-DBS sur HfO₂ et Conclusion

La mesure par spectroscopie d'annihilation de positons est une technique non destructive et efficace pour sonder les défauts de taille atomique présents dans un matériau. La technique permet de déterminer le type et la concentration de défauts avec une information en fonction de la profondeur pour des couches minces de divers matériaux allant des métaux aux isolants. Cependant la finesse des informations qui peuvent être extraites de ces mesures dépend de la connaissance de données telles que les caractéristiques d'annihilation du réseau et des défauts et du nombre de type de défauts présents dans les échantillons étudiés.

Concernant le HfO₂, il a été vu dans le chapitre I (§ I.3.5.2), que très peu d'études ont été menées sur ce matériau. De nombreuses données, comme les coefficients de piégeage des défauts, les temps de vie caractéristiques, etc., ne sont pas connus. De même que les types de défauts pouvant exister dans le HfO₂ ne sont que partiellement connus. Pour déterminer certains de ces paramètres, il est nécessaire de réaliser des mesures de temps de vie sur des matériaux sans défaut ou avec les défauts recherchés et/ou de calculer les temps de vie caractéristiques pour les états d'annihilation recherchés. Malheureusement, nous verrons plus loin qu'une difficulté de ce travail a été de trouver des références HfO₂ sans défauts. Néanmoins, les mesures PAS-DBS réalisées sur les couches minces de HfO₂ présentées dans le chapitre III ont permis de nous informer qualitativement sur leur qualité en fonction des techniques de dépôt et sur l'effet du recuit et de montrer la présence de champs électriques.

II.1.2. Microscopie électronique en transmission, spectroscopie des pertes d'énergie

Dans cette partie, nous rappellerons succinctement le principe de fonctionnement d'un MET ainsi que le principe de la spectroscopie de pertes d'énergie. Cette description est inspirée par celles données dans des ouvrages de référence [Williams 2009; Egerton 2011].

II.1.2.1 Principe La microscopie électronique en transmission

Comme le montre la Figure II-15 un MET est constitué : d'une source d'électron ; d'un système de lentilles magnétiques permettant d'obtenir un faisceau d'électrons parallèle ou convergent ; de système de collection des électrons après qu'ils ont interagi avec l'échantillon ; d'un système de visualisation (écran fluorescent ou la caméra CCD). Plus précisément, les lentilles condenseurs contrôlent la taille, l'intensité et la convergence du faisceau. Les lentilles « objectif » servent à former l'image de l'échantillon ou du réseau réciproque. Le système de lentilles intermédiaires et de projections permet la projection de l'image sur les détecteurs. Ces lentilles permettent d'ajuster la taille de l'image projetée sur l'écran fluorescent ou bien sur la caméra CCD. Différents diaphragmes permettent de régler l'intensité et la convergence du faisceau (diaphragme condenseur) ou encore de sélectionner le mode d'imagerie (en champ clair ou en champ sombre). Un détecteur EDX (Energy Dispersive X-rays) permet de réaliser des analyses dispersives en énergie de rayons X. Enfin, comme nous le décrirons, des analyses de pertes d'énergie sont réalisées grâce à spectromètre situé la plupart du temps au pied de la colonne.

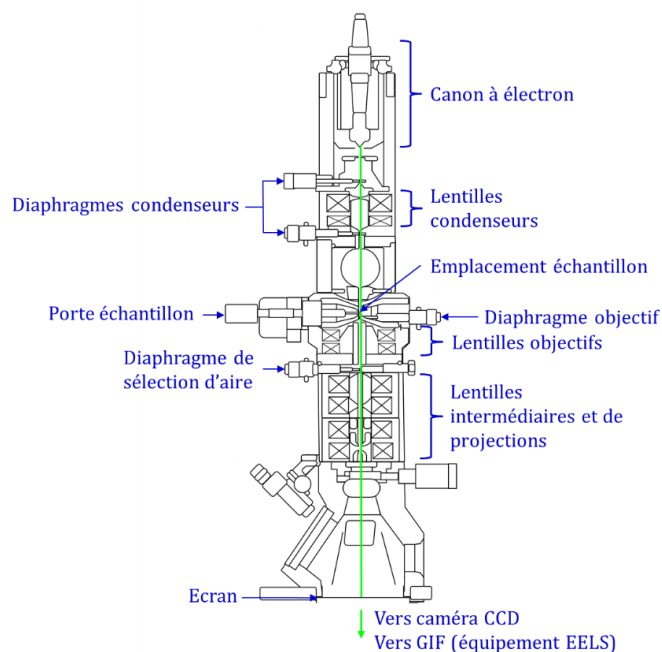


Figure II-15 : Schéma montrant les principaux organes constituant une colonne TEM.

Le Tableau II.2 donne les caractéristiques essentielles des deux microscopes qui ont été utilisés au cours de cette étude.

Tableau II.2 : quelques caractéristiques techniques des microscopes TECNAI et TITAN Ultimate

	TECNAI	TITAN Ultimate
Tension (kV)	200	80 – 300. Mesures effectuées à 200 kV.
Sources d'électrons	Emission par effet de champ (pointe FEG)	Emission par effet de champ (pointe FEG)
Particularité		Trois lentilles condenseurs Correcteur d'aberration de sonde et d'images. Monochromateur
Analyse spectroscopique et techniques d'imagerie supplémentaires	EDX	EDX, EELS, tomographie, précession...
Taille minimum de sonde (en STEM)	0,17 nm	0,08 nm
Résolution ponctuelle	0,2 nm	< 0,2 nm
Limite d'information	< 0,14 nm	< 0,05 nm
Dispersion en énergie	0,8 eV	0,2 eV
Porte objet	Double tilt	Double tilt

Nous avons exploités ces microscopes soit en mode MET (avec un faisceau parallèle) soit en mode STEM (faisceau convergent). En mode STEM l'échantillon est balayé par une sonde dont le diamètre est l'ordre du nanomètre. Le mode MET en mode haute résolution (HR) a été utilisé sur le microscope TECNAI pour acquérir les images présentées dans cette étude. Dans ce mode l'image est obtenue en faisant interférer plusieurs faisceaux diffractés sélectionnés en plaçant un diaphragme suffisamment large dans le plan de diffraction. Le mode STEM a été mis en œuvre sur le microscope TITAN ultimate pour obtenir les cartographies EDX ou de perte d'énergie.

II.1.2.2 La spectroscopie des pertes d'énergie

Une description détaillée de la spectroscopie de perte d'énergie est donnée dans l'ouvrage de référence de Egerton [Egerton 2011]. Dans le cadre de cette étude nous rappelons quelques notions nécessaires à la compréhension du manuscrit. Un électron d'énergie E subit des interactions élastiques et inélastiques lorsqu'il traverse une lamelle. Les interactions inélastiques sont à l'origine de pertes d'énergie ΔE . La spectroscopie des pertes d'électron (EELS) consiste à mesurer le spectre de pertes d'énergie subi par un faisceau d'électrons issu d'une source quasi-monocinétique. Cette mesure est faite sur une lamelle dont l'épaisseur est généralement inférieure à 100 nm.

La Figure II-16 montre le spectre EELS d'une lamelle de HfO_2 . Le spectre est constitué d'un pic, très intense et très fin, situé à l'origine. Ce pic correspond aux électrons qui n'ont pas subi de collision inélastique. La largeur à mi-hauteur de ce pic permet d'estimer la résolution énergétique, celle-ci est de l'ordre de 0,2 à 0,3 eV. Une série de pics de forte intensité sont situés en-dessous d'une centaine d'eV. Ces pics, dits de pertes faibles, correspondent aux interactions inélastiques entre les électrons et les excitations collectives (phonons et plasmons de volume et de surface). Enfin au-delà d'une centaine d'eV, les pics de faible intensité sont associés à l'ionisation d'un atome. Dans cette étude nous nous intéresserons exclusivement au seuil K (1s) de l'oxygène situé vers 534 eV. La structure de cette bande est sensible à l'environnement chimique.

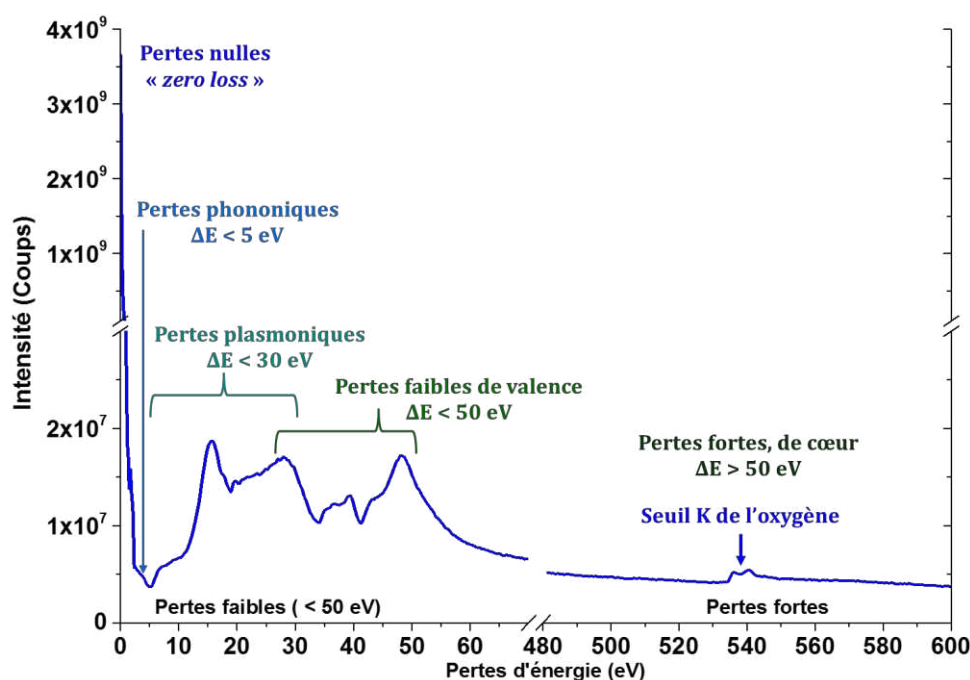


Figure II-16 : Spectre EELS d'une lamelle de HfO_2 .

II.1.2.2.a Instrumentation

Les acquisitions de spectres ont été réalisées sur le microscope FEI TITAN Ultimate à l'aide d'un spectromètre post-colonne, *Gatan Imaging Filter* (GIF). Le GIF est composé de plusieurs éléments

(représentés en Figure II-17) : (i) un diaphragme d'entrée détermine, avec la longueur de caméra, la largeur de l'angle de collection ; (ii) un prisme magnétique disperse verticalement les électrons selon leurs énergies ; un système de lentilles quadripôles et sextupôles, ayant pour fonction de projeter le faisceau dispersé sur le détecteur CCD. Le détecteur CCD est constitué de 2048 pixels $\times$ 2048 pixels. On notera que les aberrations du système de projection engendrent une distribution des électrons collectés sur une plusieurs lignes du détecteur. Une caractéristique importante du GIF est sa dispersion en énergie. Celui-ci est définie par la gamme d'énergie couverte par un pixel. Cette dispersion peut être choisie dans une gamme de 0,01 eV à 1 eV. Par la suite les spectres seront acquis avec une dispersion de 0,1 eV compatible avec la résolution en énergie déduite la mesure de la largeur du pic des pertes nulles.

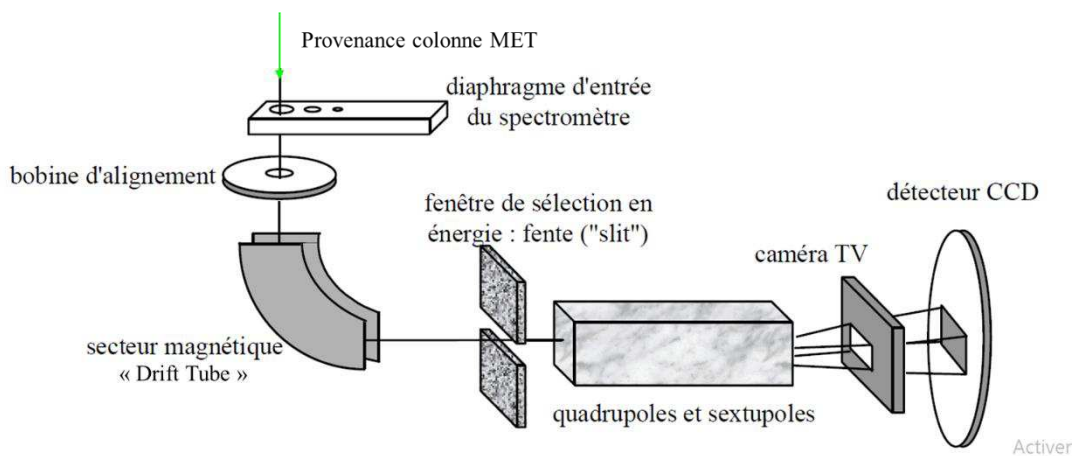


Figure II-17 : Représentation schématique d'un spectromètre EELS, d'après [Bernier 2007].

II.1.2.2.b Acquisition

Les spectres ont été acquis localement sur zone de $10 \times 10 \text{ nm}^2$ avec un temps d'intégration de deux minutes. La résolution en énergie est fixée par la largeur du pic de pertes nulles (*zero loss*), cette résolution peut varier de 0,2 à 0,3 eV selon la qualité des réglages. Les spectres sont acquis avec une dispersion de 0,1 eV par pixels ce qui correspond pour 2000 pixels à une gamme d'énergie de 200 eV. L'énergie centrale, située à environ 535 eV, correspond au seuil K de l'oxygène. De manière à corriger d'éventuelles dérives du GIF, un second spectre de pertes faible est acquis. Le décalage δE_0 par rapport à l'origine de la position du pic des pertes nulles permet de corriger le spectre des pertes de cœur en appliquant la translation $\Delta E \rightarrow \Delta E - \delta E_0$. Notons que les spectres sont entachés du bruit d'obscurité et affectés par la dispersion des gains des pixels de la caméra CCD. Nous montrerons chapitre IV comment il est possible de s'affranchir de ce dernier défaut.

II.1.2.2.c Traitement de données

Le spectre acquis au seuil K de l'oxygène sur un échantillon de HfO_2 est présenté dans la Figure II-18. La courbe en trait continu représente un spectre brut qui est la superposition de la contribution relative aux pertes d'énergie dues à l'interaction du faisceau avec les électrons de la couche 1s de l'oxygène, et d'un fond continu qui peut être modélisé par la relation suivante :

$$\frac{A}{\Delta E^{-r}} \quad (\text{II.21})$$

Où A et r sont deux paramètres ajustables. Avant toute analyse des pertes d'énergie, ce fond continu doit être soustrait. Pour ce faire, les paramètres A et r du fond continu sont ajustés au sens des moindres carrés sur une bande spectrale située avant le seuil d'intérêt (cette zone est indiquée par le rectangle grisé de la

Figure II-18). Le fond continu estimé par la relation (II.21) est déduit du spectre brut. Tous ces traitements sont effectués de manière interactive sous le logiciel Digital Micrograph.

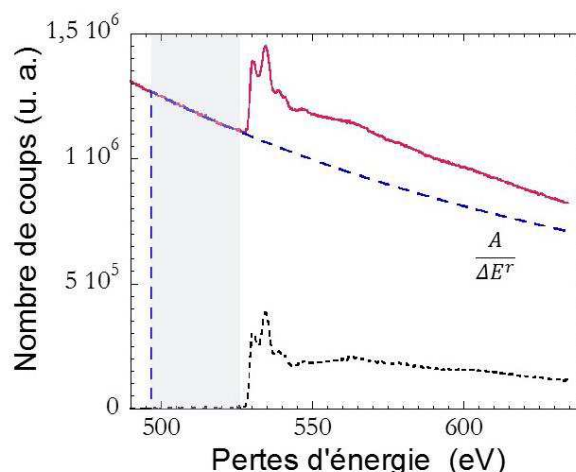


Figure II-18 : Procédure de soustraction du fond continu : le fond continu modélisé par la relation (II.21) (courbe tiretée bleue) est soustrait au spectre brut (courbe continue rouge), pour donner le spectre corrigé (courbe tiretée noire).

II.1.2.3 Préparation de lames TEM

L'épaisseur de l'échantillon destinée à l'analyse MET doit avoir une épaisseur suffisante afin qu'il soit possible de recueillir des électrons en sortie. Si dans le silicium, le libre parcours moyen d'un électron avoisine les ≈ 130 -150 nm pour une diffusion inélastique [Wang 2006; Shinotsuka 2015], ce dernier se contracte dans le cas de densité plus élevée. Ainsi, le libre parcours moyen tombe à 95 nm dans le cuivre (densité proche du HfO_2) et à 100 nm pour l'hafnium métallique [Shinotsuka 2015]. Afin d'être transparente au passage des électrons, l'épaisseur de l'échantillon analysé en MET, doit être inférieure à une centaine de nanomètres. Ce dernier se présente alors sous la forme d'une lamelle.

Plusieurs méthodes pour la préparation de lamelles MET existent :

- L'une des plus utilisées est la gravure par usinage ionique focalisé, connue également sous le nom de FIB (*Focused Ion Beam* en anglais). Cette préparation consiste à creuser, à l'aide d'un faisceau d'ions gallium, deux tranchées parallèles de part et d'autre de la zone de l'intérêt à prélever. La résultante est une fine lamelle à faces parallèles.
- Le polissage mécanique dit « tripode », méthode plus douce consistant un amincissement graduel avec un angle de biseau très faible ($\approx 2^\circ$). Cette technique de polissage utilise l'action d'abrasion provoqué par le frottement de l'échantillon sur un disque constitué de grains de diamant.
- Le polissage ionique (PIPS ou *Precision Ion Polishing System*), cette technique consiste à allier dans un premier une étape de polissage mécanique, puis, lorsque la lame a atteint une épaisseur suffisamment fine, une abrasion à l'aide d'un gaz rare ionisé. La production d'un faisceau d'ions accéléré permet d'arracher des atomes de la surface et éliminer les aspérités. La méthode a pour avantage de supprimer l'écrouissage éventuel lié à la préparation mécanique. L'usinage par le faisceau d'ions peut être fait sur coupe plane longitudinale, sur une coupe transversale (sandwich) ou sur un biseau. Cette préparation n'a pas été utilisée au cours de ce travail de thèse.
- L'ultramicrotomie : il s'agit d'une méthode destinée aux matériaux mous et/ou biologiques. Le principe se base sur la découpe de l'échantillon par un couteau de diamant. L'amorce de la fracture provoquée par le tranchant du couteau se propage parallèlement à la surface de l'échantillon, sans rupture. Cette technique permet d'obtenir des lamelles de 30 à 150 nm d'épaisseur. Cette technique ne sera pas d'avantage développé dans ce manuscrit, car non adaptée à notre étude.

II.1.2.3.a Préparation FIB

La préparation FIB est la plus utilisée car celle-ci permet de viser avec précision une zone d'intérêt bien spécifique, comme par exemple, un dispositif de nanotechnologie. Cette technique est capable de préparer tout type de matériaux solides, monocristallin, polycristallin ou amorphe, de toute dureté, à l'exception des matériaux très mous, ou non solides.

L'instrument FIB, ici un FEI Helios Nanolabs 400, est constitué d'une colonne ionique montée dans un microscope électronique à balayage. Le faisceau d'ions permet d'une part, d'usiner l'échantillon et d'autre part, d'imager soit à partir du faisceau d'électron, soit à partir du faisceau d'ions, la zone de travail pour contrôler l'usinage. Les machines FIB travaillent généralement avec des ions gallium Ga^+ d'énergie comprise entre 1,5 et 30 keV. La taille de la sonde ionique est de l'ordre de 10 nm. Une source d'évaporation métallique (platine, tungstène) est incluse dans l'appareil pour déposer un film protégeant la surface à usiner. Le FIB est équipé d'un micromanipulateur interne pour l'extraction de la lame.

Les ions, étant des particules chargées, interagissent avec la matière de façon similaire aux électrons. Deux types d'interactions sont possibles : élastique, et inélastique. Dans le cas d'une interaction élastique, l'ion heurte un atome du réseau et voit sa trajectoire déviée. L'ion transmet alors une partie de l'énergie à l'atome percuté, déplaçant celui-ci. Dans le cas d'une interaction inélastique, une partie de l'énergie cinétique initiale est absorbée par le cortège électronique. Des électrons appartenant à l'ion gallium ou bien à l'atome percuté peuvent gagner de l'énergie et se déplacer vers des niveaux supérieurs ou bien être éjectés (ces électrons arrachés permettent d'ailleurs de constituer l'image à partir du faisceau d'ions). Ainsi les chocs élastiques suffisamment énergétiques ou l'ionisation des atomes impactés permettent de pulvériser la matière et d'effectuer la gravure.

Cependant ce bombardement ionique a pour inconvénient d'introduire de nombreux artefacts dans la zone d'intérêt. L'un des principaux défauts introduits a pour origine l'implantation d'ions gallium dans la zone d'intérêt. Ainsi ces ions peuvent jouer le rôle de dopants dans un semi-conducteur ou bien, tout simplement, de polluant. Lorsque le faisceau d'ion est accéléré à 30 kV par exemple, le Ga^+ s'implante à une profondeur moyenne comprise entre 25 et 35 nm dans le silicium [Ruiz 2012; Rubanov 2004]. Toutefois, cette profondeur d'implantation décroît avec l'accélération initiale des ions gallium, la profondeur moyenne n'est plus que de l'ordre de 20 nm selon Rubanov *et al.* L'implantation ionique, combiné aux déplacements d'atomes non éjectés suite à l'interaction élastique, vont avoir pour effet de déstabiliser la structure cristalline de l'échantillon sur une certaine épaisseur dépendant directement de l'énergie des ions pouvant conduire à une amorphisation. L'épaisseur de la couche amorphe créée correspond à la profondeur d'implantation des ions Ga^+ et dépend donc de l'énergie incidente du faisceau d'ions [Rubanov 2004].

Ainsi, pour minimiser au maximum l'introduction d'artefacts et extraire une lamelle de bonne qualité, la préparation se déroule en plusieurs étapes :

- Protection de la zone d'intérêt : une fois celle-ci localisée grâce à l'imagerie MEB, il s'agit de minimiser l'impact du faisceau d'ions. La zone d'intérêt est alors protégée par une couche de SiOCH d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, et d'un film de tungstène (ou de platine) d'une épaisseur de l'ordre du micromètre. Ces dépôts sont réalisés par dissociation de précurseurs organique, au sein même de la chambre du FIB. Si la zone d'intérêt est proche de la surface de l'échantillon (100nm), le premier dépôt est réalisé sous faisceau d'électrons (non invasif). Ce dépôt est lent, généralement quelques minutes vont permettre de déposer quelques centaines de nanomètres. Ce dépôt est suivi d'un dépôt réalisé sous faisceau d'ions. Cette étape pourra déposer un à deux microns de platine ou de tungstène en quelques minutes et n'endommagera uniquement le dépôt électronique (sacrificiel) et laissera l'échantillon intact.
- Extraction de la lamelle : Une fois la zone d'intérêt protégée, un coupon de forme prismatique est usiné par le faisceau d'ions puis transféré (à l'aide d'un micro-manipulateur), et soudé l'aide d'un dépôt de tungstène sur la grille. Le prisme extrait est large de 3 – 4 μm , et fait 10 à 20 μm de long.

- L'amincissement : L'échantillon est aminci par abrasion, à l'aide du faisceau d'ion focalisé. Dans un premier temps, l'amincissement est rapide et utilise des ions accélérés à des tensions que l'on fait varier de 30 à 8 kV. Dans un second temps, lorsque l'épaisseur de la lamelle n'est plus que de l'ordre de la centaine de nanomètres, un faisceau d'ion de faible énergie (variant de façon dégressive de 5 à 1 kV) est appliqué afin d'atteindre une épaisseur de lamelle d'environ 60 – 80 nm. La faible énergie du faisceau et l'utilisation de celui-ci à incidence rasante permet également de supprimer les artéfacts introduits lors des étapes d'amincissement rapide.

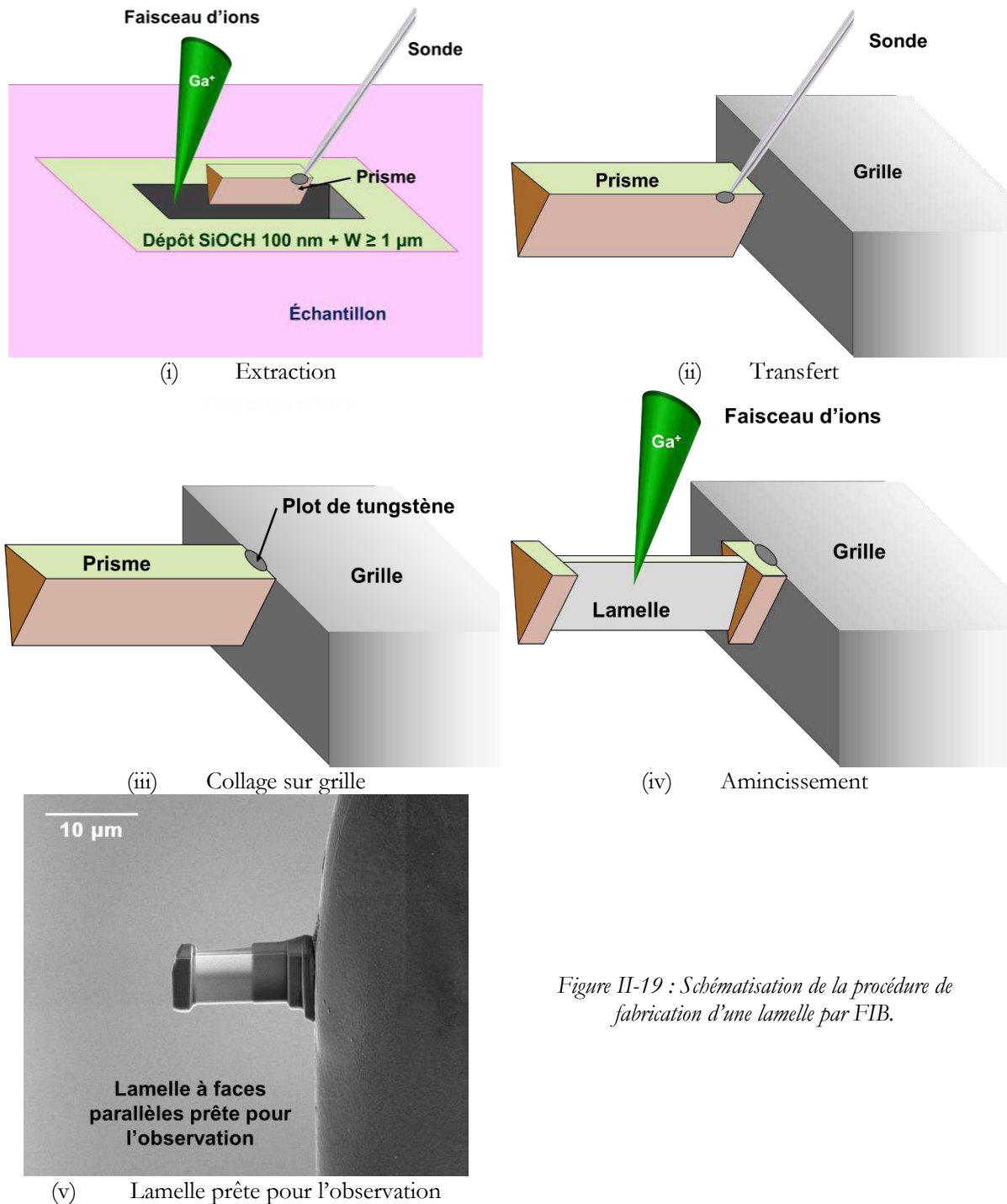


Figure II-19 : Schématisation de la procédure de fabrication d'une lamelle par FIB.

La méthode de préparation est efficace, relativement rapide mais complexe, elle ne s'adresse qu'à des utilisateurs expérimentés. Il est possible de réaliser des lamelles parfaitement parallèles et de viser des zones d'intérêts précises (ex : une grille de transistor). Cependant l'introduction de phases amorphes ou de changements chimiques par implantation peuvent être sources d'artéfacts sur des spectres EELS.

II.1.2.3.b Polissage mécano-chimique

Le polissage mécano-chimique est une méthode alternative de préparation de lamelles pour la microscopie électronique. Elle présente pour avantage, de ne pas introduire de phase amorphe, et de ne pas modifier la structure chimique d'un échantillon, ce qui est un avantage certain pour une analyse EELS. Néanmoins, cette technique de préparation ne permet pas de viser une zone d'intérêt spécifique et donc observer un dispositif tel qu'un transistor MOS. De plus les lamelles obtenues sont fragiles et doivent être manipulées avec précaution, et des défauts cristallins tels que des dislocations peuvent être introduit dans le matériau observé. Pour éviter l'apparition de tels artefacts et optimiser la qualité de la lame, il est nécessaire de suivre un protocole d'amincissement strict, avec contrôle régulier.

Le polissage consiste alors à éroder, autour d'une zone d'intérêt, un échantillon monté sur un support à trois pieds, nommé tripode. L'échantillon à polir est alors collé sur l'un des trois pieds, en pyrex. Le support tripode est alors muni de deux autres pieds en laiton, que l'on peut régler pour ajuster l'angle de polissage, se situant entre 0,5 et 2°. Le polissage en lui-même, a lieu sur un disque abrasif, à grains diamantés, en rotation, humidifié par un flux d'eau constant. Au fur et à mesure de la préparation, la taille de grains des disques abrasifs est dégressive. En effet, il est communément admis que la zone endommagée dans le silicium, lors du polissage, est de trois fois la granulométrie des disques diamantés [Benedict 1991]. La préparation se déroule en plusieurs étapes :

- Clivage et collage en sandwich (Figure II-20 – a) : Une étape de clivage et de découpage de l'échantillon à la scie à fil diamantée. Des tranches de l'échantillon d'environ 1 mm de largeur et de 2,5 – 3 mm de long sont ainsi obtenues. La découpe est réalisée par un fil doté de grains diamant de 22 µm de diamètre. Deux tranches sont collées l'une face à l'autre, de façon à ce que les zones d'intérêt soient prises en sandwich, grâce à une colle époxy.
- Polissage du pyrex et collage de la future lamelle : il s'agit d'une étape préliminaire, consistant à polir uniformément le pyrex du support tripode, afin d'y coller la future lame. Cette procédure permet de maximiser les chances de réussite de la préparation de la lame. Cette abrasion du pyrex permet en effet de retirer les résidus de colle et autres impuretés provenant de précédentes préparations, et de préparer une surface homogène pour l'accueil de l'échantillon. Le polissage est réalisé sur disque avec des tailles de grains dégressives de 15 µm, puis de 6 µm. Une fois l'abrasion du pyrex achevée, la lamelle à polir est collée sur le pyrex à l'aide de cire.
- Première face de l'échantillon. Le polissage est mené sans introduire d'angle, elle a pour but de préparer la première face de la future lamelle. Les disques utilisés ont des tailles de grains dégressives, 30, 15, 9, 6, 3, 1 et 0,5 µm. La vitesse de rotation est également décroissante au fur et à mesure de la dégression de taille de grain, partant de 20 tr/min, pour terminer à 4 tr/min. La dernière étape consiste en un polissage sur disque de feutre, dans une solution de silice colloïdale (jouant le rôle d'abrasif), à 70 tr/min. Cette dernière étape permet l'obtention d'une surface polie « miroir ».
- Deuxième face de l'échantillon : Il s'agit ici d'une étape délicate puisque l'échantillon est décollé du pyrex, retourné, puis recollé de façon à polir la face non polie. C'est également au cours de cette étape qu'est introduit l'angle en réglant les pieds de laiton du support, afin de créer le biseau. Le polissage se fait selon la même procédure que l'étape précédente.

La zone polie est inspectée régulièrement par microscopie optique afin de contrôler l'épaisseur de la lamelle. En effet, au cours de l'amincissement, la couleur observée devient progressivement jaune. On considère que l'épaisseur est suffisamment faible lorsque des franges d'interférence optique apparaissent. Cette zone du biseau possède alors une épaisseur inférieure à environ 100 nm compatible avec son observation par MET.

- Décollage et report sur grille MET : Il s'agit ici de l'étape la plus délicate de la technique de préparation par polissage. En effet, l'extrémité du biseau, comportant la zone d'intérêt, possède une

épaisseur d'à peine quelques dizaines de nanomètres. Le moindre choc risque de casser cette zone d'intérêt. Pour cela, le pied de pyrex sur lequel est collée la lamelle est plongé dans un bain d'acétone, afin de dissoudre la cire. Lorsque la lame se décolle, celle-ci tombe sur un papier filtre, et celui-ci est délicatement mis à sécher. Enfin la lame est collée sur un anneau de cuivre qui fait office de grille MET.

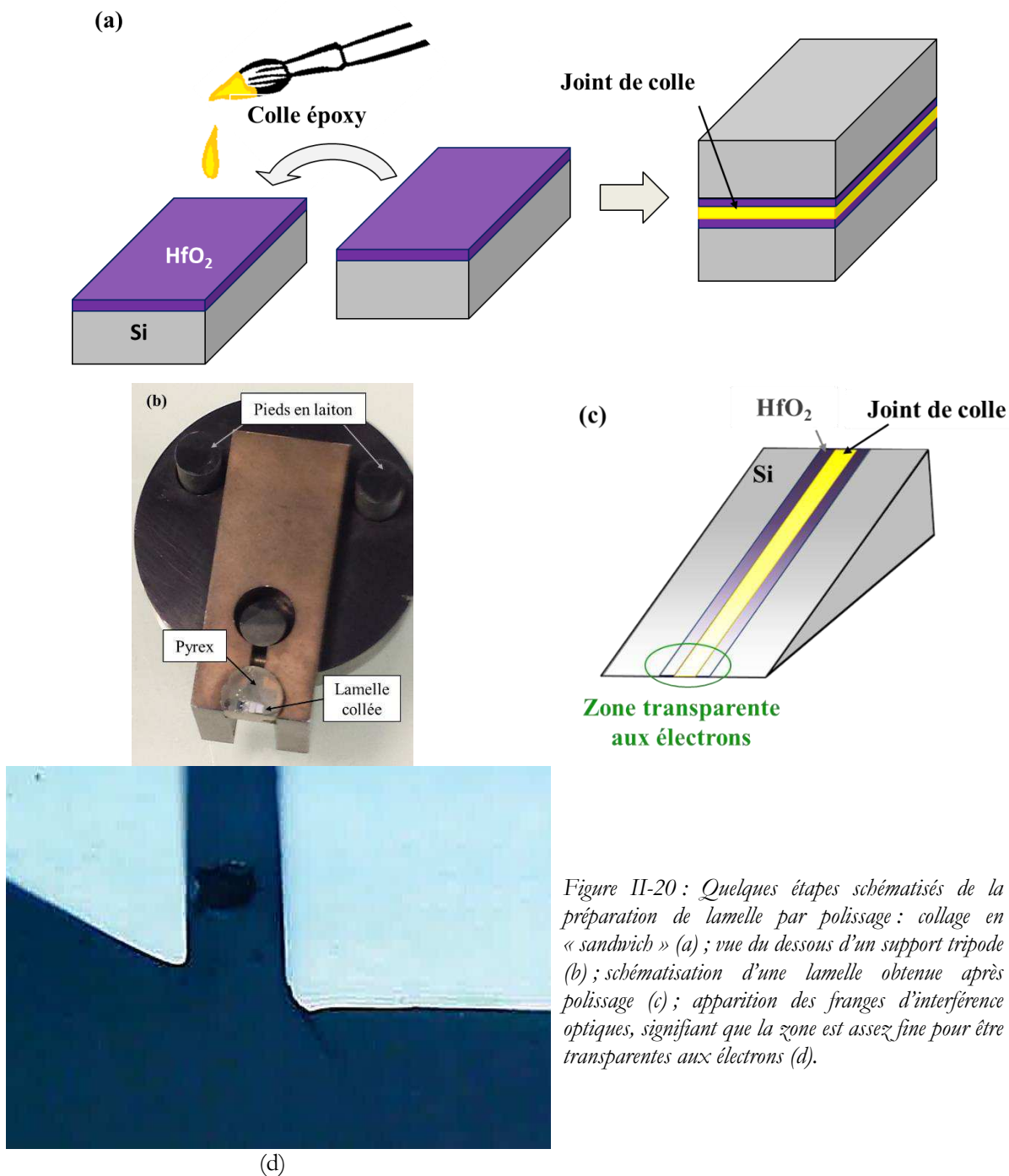


Figure II-20 : Quelques étapes schématisées de la préparation de lamelle par polissage : collage en « sandwich » (a) ; vue du dessous d'un support tripode (b) ; schématisation d'une lamelle obtenue après polissage (c) ; apparition des franges d'interférence optiques, signifiant que la zone est assez fine pour être transparente aux électrons (d).

Pour conclure, la méthode de préparation tripode permet d'obtenir une lamelle très fine, et exempte de défauts introduits par une préparation FIB comme l'implantation ionique et l'amorphisation de la surface [Egerton 2011]. Cependant, l'élaboration par polissage est très longue, l'échantillon obtenu est fragile, et enfin, on ne peut pas extraire une zone d'intérêt localisée. De plus cette préparation n'est pas exempte de défauts, au cours du polissage, des dommages tels que des dislocations peuvent apparaître. De même la lamelle est en contact avec un milieu aqueux, puis une solution abrasive, dont l'impact chimique sur les matériaux à

analyser restent à évaluer. Des lamelles préparées par cette méthode seront élaborées afin de déterminer s'il existe un éventuel impact dû à la préparation par FIB sur le spectre correspondant au seuil K de l'oxygène.

II.1.3. Cathodoluminescence

Les techniques de luminescences constituent une catégorie de techniques de caractérisations optiques, pouvant être sensible à la présence de défauts ponctuels dans un matériau. La luminescence correspond à l'émission de lumière par un atome excité dans un matériau. Comme mentionné dans la section (I.3.5.4) du chapitre I, l'excitation des atomes, responsable d'émission froide de lumière dans un matériau peut avoir plusieurs origines : l'absorption de lumière (photoluminescence), l'absorption de chaleur (thermoluminescence), l'exposition à un courant électrique ou encore à un faisceau d'électron (cathodoluminescence). Le HfO_2 étant un matériau isolant, donc doté d'une bande interdite large de près de 6 eV, il est alors nécessaire d'employer, pour une étude par photoluminescence, un laser émettant un rayonnement UV supérieur à 6 eV, soit une longueur d'onde inférieure à 200 nm. Bien que ce type de source lumineuse existe, nous n'avons pas eu accès à un tel équipement. Aussi, il sera fait usage de la cathodoluminescence, où le faisceau d'électron employé (5 kV) permet d'atteindre et de dépasser l'énergie requise pour analyser le HfO_2 .

II.1.3.1 Principe

La cathodoluminescence (CL) est le nom donné à la lumière émise par un matériau lorsque celui-ci est bombardé par un faisceau d'électrons. Lorsque le faisceau d'électrons interagit le matériau selon deux types d'interaction schématisés en Figure II-21 :

- Élastique, conduisant à l'émission d'électrons rétrodiffusés ;
- Inélastique, aboutit à des émissions d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de rayons X, et d'émissions de photons dans les domaines ultraviolet, visible et infrarouge. Ces dernières émissions sont analysées en CL.

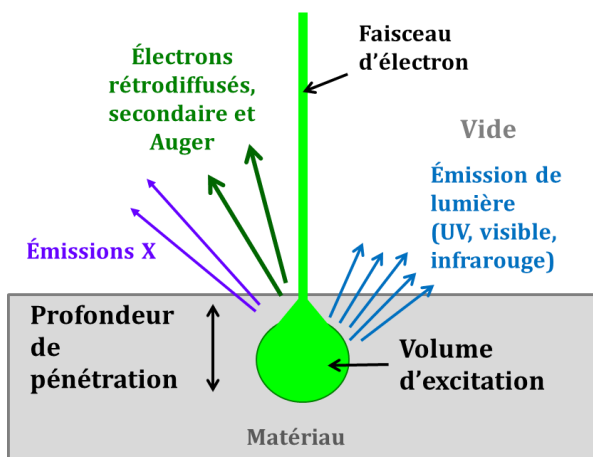


Figure II-21 : Génération de la luminescence grâce à l'excitation du matériau par un faisceau d'électron.

Le phénomène de cathodoluminescence a lieu selon un processus que l'on peut résumer en trois étapes :

- Les électrons du faisceau perdent leur énergie. Celle-ci est transmise au cristal et notamment aux électrons de la bande de valence. Cela a pour effet de causer l'excitation de ces électrons, qui sont alors transférés vers la bande de conduction, en laissant des trous dans la bande de valence. Le nombre de paires électron – trous est proportionnelle à l'énergie et au courant du faisceau et dépend de la largeur de bande interdite du matériau irradié [Davidson 1980].

- Une fois dans la bande de conduction, les électrons préalablement excités retombent vers des niveaux d'énergies plus faibles, et retournent vers la bande de valence directement ou en transitant par un niveau dans le gap.
- Au cours de ce processus des photons ou de phonons ont générés. L'énergie du photon émis dépend de la différence d'énergie entre les niveaux de l'électron avant et après l'émission du photon.

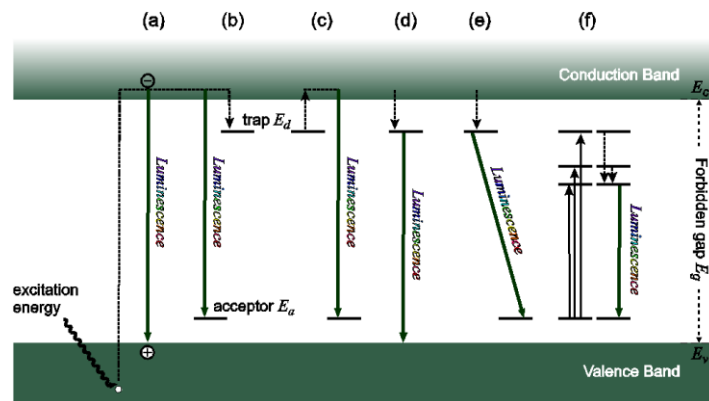


Figure II-22 : transitions à l'origine de la luminescence dans un matériau [Basu 2011].

Dans le phénomène de recombinaison électrons – trou, plusieurs caractéristiques électroniques du matériau peuvent être concernées comme la largeur de la bande interdite, la présence ou non d'états dans le gap... Ainsi, la luminescence créée lors de la recombinaison de ces paires électrons – trous, a pour origine toute une variété de transitions, résumée en Figure II-22, que l'on peut classer en de type :

- Intrinsèque : la luminescence est due au réseau cristallin lui-même et concerne les recombinaisons bande à bande des électrons et des trous. Les photons produits ont une énergie approximativement égale à la bande interdite du matériau (a).
- Extrinsèque : la luminescence trouve son origine dans l'existence de défauts (par exemple, les lacunes d'oxygène...) dans le réseau, générateurs d'états dans la bande interdite. Plusieurs transitions sont associées à ce type :
 - De la bande de conduction vers la bande de valence ou le niveau dans le gap (a, c), transitions produisant une luminescence intrinsèque,
 - D'un niveau donneur, situé dans le gap vers la bande de valence (d), luminescence extrinsèque.
 - D'un niveau donneur, dans la partie haute du gap, vers des niveaux vers n niveau accepteur (e,f).

À chaque transition est associée une émission de luminescence d'énergie précise, ce qui rend théoriquement possible leur identification ainsi que des niveaux impliqués. L'identification de ces états permettrait donc de remonter aux défauts responsables de la création de ses niveaux ainsi qu'à l'état de charge de ces défauts.

II.1.3.2 Instrumentation et mode d'acquisition

En CL, l'intensité de luminescence est mesurée en fonction de la longueur d'onde émise, l'intensité est proportionnelle au flux de photons émis. La longueur d'onde est ensuite convertie en énergie suivant la relation: $E = \frac{hc}{\lambda}$.

L'appareil utilisé est un prototype d'Attolight ROSA doté d'une colonne MEB permettant d'exciter le matériau avec un faisceau d'électron accéléré à 5 KeV. Cette accélération permet aux électrons de pénétrer dans le HfO₂ sur une cinquantaine de nanomètres environ. La luminescence est collectée par un objectif de type Cassegrain intégré au sein de la colonne MEB. Celle-ci est dirigée vers un spectromètre Horiba Jobin-Yvon IHR320 à 150 traits par millimètre. La luminescence est ensuite capturée par un détecteur CCD Andor Newton 1024 × 255 pixels. Pour chaque échantillon, les spectres sont acquis en deux parties avec un

centrage en 450 et 750 nm, pendant 30 secondes. Durant la mesure, les échantillons sont refroidis à 10 K par une circulation d'hélium liquide.

Tableau II.3 : Récapitulatif des conditions d'acquisition des spectres de CL.

Tension	5 kV
Taille du faisceau	≈ 2 nm
Intensité du faisceau	1 nA
Spectromètre	150 traits/mm
Centrage spectre	450 et 750 nm soit 2,76 et 1,65 eV
Gamme spectrale centrage 450 nm	180 – 720 nm, soit 6,9 – 1,72 eV
Gamme spectrale centrage 750 nm	480 – 1020 nm, soit 2,6 – 1,22 eV
Résolution spectrale	0,53 nm, soit $\approx 0,004$ eV
Temps d'acquisition	30 s
Température d'acquisition	10 K

Le traitement de données est effectué sur le logiciel fourni par Attolight, LabSpec 6 et sur Origin. Pour chaque échantillon les spectres en deux parties sont fusionnés et le fond continue est retiré par pointage manuel. Les ajustements de données sont réalisés à l'aide de gaussiennes dans le logiciel Origin.

II.2. Description des échantillons

La Figure II-14 (b) de la partie II.1.1.1.c montre que pour un faisceau de positons de faible énergie, la profondeur sondée dans l'oxyde d'hafnium est déjà très importante (50 nm pour des positons accélérés entre 3 et 4 keV) en regard des épaisseurs utilisées en microélectronique (2 à 4 nm). Or, aujourd'hui, la spectroscopie d'annihilation de positons est la seule technique à notre disposition qui permet de remonter à la nature, à la taille et à la quantité des défauts lacunaires dans un matériau. Pour adresser le domaine d'épaisseur nécessaire à notre étude, deux méthodes de dépôts différentes, des recuits, et parfois l'ajout d'une couche de TiN, dans le but de faire varier la quantité de défauts tels que les lacunes d'oxygène.

Ce sous-chapitre expose, dans un premier temps, une description de la nature et de l'élaboration des dépôts de HfO_2 utilisés dans cette étude. Dans un deuxième temps, les premières analyses structurales et chimiques de ces dépôts sont présentées, grâce à l'apport d'informations acquises par les caractérisations traditionnelles telles que l'imagerie électronique, la diffraction de rayon X et la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford associée à l'analyse par réaction nucléaire.

II.2.1. Élaboration des films de HfO_2

Les dépôts analysés au cours de cette étude ont été élaborés sur substrat de silicium. Les épaisseurs varient de 10 nm à 100 nm. Les films les plus épais, de 100 nm d'épaisseur, ont été élaborés pour amplifier l'interaction des positons avec le HfO_2 et limiter l'influence du substrat lors de l'analyse PAS-DBS. Cependant, ces couches restent fortement éloignées en termes de dimension, de celles utilisées dans la microélectronique. L'épaisseur de 10 nm est celle qui se rapproche le plus de la nature des dépôts usuels en microélectronique, il s'agit également de l'épaisseur minimum pour laquelle les caractéristiques d'annihilation du positon dans le HfO_2 sont supposées détectables sans être noyées dans celles du substrat. Des couches d'épaisseur intermédiaires de 25 et 50 nm ont également été déposées. Les couches sont élaborées sur substrat de silicium orienté (100) de 200 et 300 mm selon l'équipement de dépôt utilisé. Ces substrats sont composés d'un silicium dopé p avec des valeurs de dopages comprises entre $5 \cdot 10^{14}$ et 10^{16} cm^{-3} en bore. À noter, qu'il existe, dans tous les cas, un oxyde de silicium natif à l'interface substrat/ HfO_2 . Cet oxyde natif est soit naturel soit obtenu par traitement chimique du substrat avant dépôt. L'empilement type est décrit dans la Figure II-23.

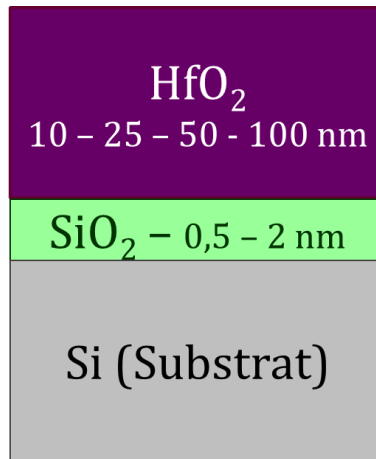


Figure II-23 : Empilement typique utilisé au cours de cette étude. La couche de TiN n'est pas systématiquement présente.

En micro et en nanoélectronique, les dépôts de HfO_2 sont communément élaborés par une technique de dépôt dite CVD (*chemical vapor deposition*). La plus utilisée est la méthode dite « par couche atomique » ou *Atomic Layer Deposition (ALD)* en anglais, technique abondamment décrite dans la littérature [Dücsö 1996; Suntola 1996]. Cette méthode de dépôt se distingue des autres techniques CVD par le fait que les réactifs sont injectés sous forme séquentielle et non simultanément. L'introduction séquentielle des réactifs permet alors un contrôle de l'élaboration à l'échelle de la couche atomique par contre les épaisseurs des films pouvant être obtenues restent limitées à quelques dizaines de nanomètre. Ce procédé, schématisé dans la Figure II-24 se déroule de la façon suivante :

- Un précurseur X, est injecté dans la chambre de dépôt, à l'aide d'un gaz vecteur inerte, ce précurseur réagit avec les sites d'adsorption présents en surface du substrat, et vient réagir pour former des liaisons chimiques. Une fois la surface saturée, le précurseur X ne réagit plus, celui-ci est alors évacué par une purge à l'aide d'un gaz inerte.
- Un précurseur Y (en général, la molécule oxydante) est injecté, de façon similaire au précurseur X, et vient réagir avec la monocouche formée par le précurseur X. Lorsque la saturation est atteinte, une monocouche de XY est formée. L'excédent de précurseur Y et les produits de réaction sont alors évacués par une nouvelle purge.

Ces deux étapes forment alors un cycle de dépôt, correspondant à une monocouche de matériau XY. Ce cycle est répété n fois, pour obtenir un dépôt de n monocouches et donc atteindre l'épaisseur désirée.

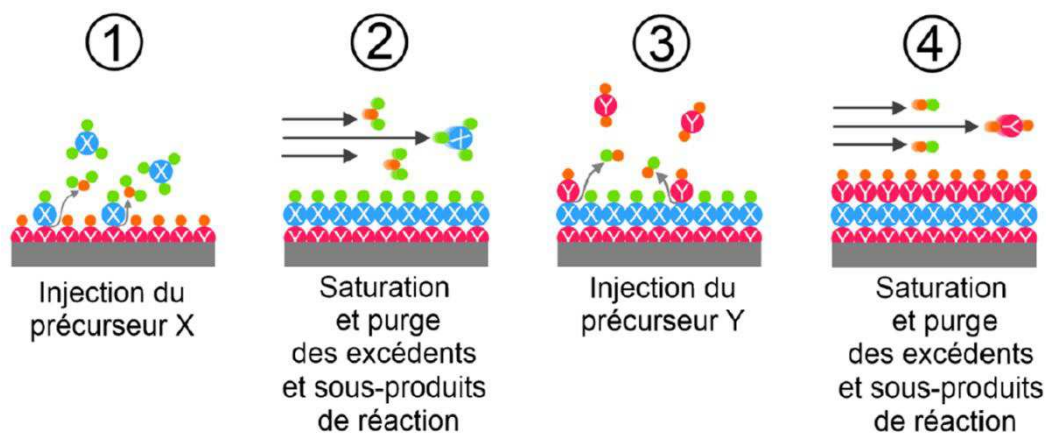


Figure II-24 : Illustration du principe du dépôt ALD avec des précurseurs X et Y. Pour le HfO_2 , les précurseurs utilisés sont HfCl_4 et H_2O [Kechichian 2013].

Les dépôts de HfO_2 nécessaires à cette étude, ont été réalisés dans les chambres Pulsar équipant des bâtis Polygon® de la série 8000 commercialisés par ASM. Les couches de 10 nm ont été élaborées sur le site de STMicroelectronics à Crolles (Isère) sur substrats 300 mm dans des conditions contraintes par la production industrielle et représentatives des étapes technologiques de fabrication des dispositifs. Les films de plus forte épaisseur (> 25 nm) sont obtenus sur substrats 300 mm sur le site du CEA-LETI en exploitant la souplesse relative de l'environnement de recherche et développement pour dépasser les 10 nm d'épaisseur. Dans les deux cas, les réactifs suivants ont été utilisés : du tétrachlorure d'hafnium, HfCl_4 , en tant que précurseur X, et de l'eau en tant que précurseur Y. La réaction a lieu sur un substrat chauffé à 300°C .

Pour obtenir les films de 100 nm épaisseur, le dépôt physique en phase vapeur dit PVD s'est imposé. Des couches d'épaisseur plus fines, respectivement de 50 et 25 nm, ont également été déposées par cette technique, afin de les comparer avec les couches ALD. Les dépôts PVD ont également été élaborés au CEA-LETI sur substrat de 200 mm dans un bâti Clusterline® 200 commercialisé par Evatec. Le procédé, schématisé en Figure II-25, consiste à faire évaporer une cible d'Hf par pulvérisation cathodique. Ce procédé s'appuie sur l'application d'un potentiel entre la cible et le substrat, ce qui a pour effet d'ioniser les gaz introduits dans la chambre de dépôt. Le gaz vecteur, l'argon, ionisé en Ar^+ est alors attiré par la cible d'hafnium, faisant office de cathode. En entrant en collision avec la cible, des ions Hf^{4+} sont expulsés à leur tour. Les ions métalliques éjectés réagissent avec l'oxygène introduit dans la chambre pour former l'oxyde métallique. Celui-ci se dépose sur un substrat en rotation pour une meilleure uniformité des propriétés du film, et à température ambiante. L'oxygène introduit dans la chambre est ionisé sous forme de O^{2-} . Bien que censés réagir avec les ions Hf^{4+} , les ions O^{2-} sont également attirés par le substrat faisant office d'anode, ce qui favorise son oxydation.

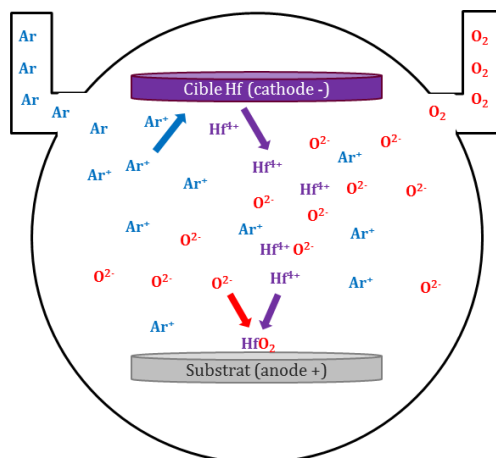


Figure II-25 : Schéma de la pulvérisation cathodique réactive.

Pour obtenir une référence se rapprochant le plus d'un HfO_2 massif, nous nous sommes procuré une pastille de céramique de HfO_2 a été obtenu. Elle est constituée de poudre frittée à chaud à 1000°C en atmosphère ambiante. Essentiellement utilisé dans le cadre de l'étude en annihilation de positon, cet échantillon est plus amplement décrit dans le chapitre III (§ III.2.1.1).

II.2.2. Traitements thermiques

Dans le chapitre I (§ I.3.2), nous avons vu qu'un traitement thermique fournissait l'énergie suffisante pour provoquer la création de lacunes d'oxygène dès 600°C , ce qui se trouve dans la gamme de température de recuit d'activation des dopants en microélectronique. Cependant, cela suppose de contrôler la pression et la nature de la phase gazeuse présente dans la chambre de recuit. En effet, nous avons également noté qu'une pression partielle d'oxygène à peine supérieure au ppm dans un vide primaire tel qu'utilisé dans les machines industrielles de traitement thermique suffisait à annihiler l'effet escompté.

Deux machines ont été employées pour réaliser de tels traitements thermiques. Les dépôts de 10 nm d'épaisseur, élaborés sur le site de STMicroelectronics, ont été traités dans une chambre de recuit rapide Centura® commercialisée par Applied Materials (AMAT). Les couches d'épaisseur supérieure, élaborées sur le site du CEA, ont été traitées dans un four JetFirst® commercialisé par Jipelec. Les paliers de température sont choisis afin de se rapprocher du procédé industriel d'activation des dopants, c'est-à-dire un palier de 600°C pendant 60 s, et un pic à 900°C pendant 10 s. Le contrôle de l'atmosphère du recuit est différent dans ces fours de recuit.

Le four Centura® est une enceinte hautement optimisée pour un traitement thermique en environnement maîtrisé en étant continuellement maintenue sous vide, réduisant le risque de contamination provenant de l'air ambiant. Ainsi, il est possible d'effectuer un recuit sous une pression de 3,75 Torr (500 Pa) et d'injecter différents gaz. Dans le cas de cette étude, le choix est fait d'utiliser principalement une atmosphère saturée en azote. L'azote injecté présente une teneur de 0,5 ppm d'oxygène qui sous 3,75 Torr de pression totale correspond à une pression partielle d'oxygène P_{O_2} de 1.10^{-7} Torr ($1,33.10^{-5}$ Pa). Un recuit sous atmosphère d'ammoniac (NH_3) a été également testé selon les mêmes modalités de pression, afin de tirer parti d'une atmosphère réductrice et d'éliminer au maximum toute présence d'oxygène. Le chauffage est réalisé grâce à un réseau de lampes en nid d'abeille. Sept sondes contrôlent l'uniformité de la température et permettent le contrôle de l'uniformité et de la répétabilité du procédé.

Dans le four JetFirst®, il est également possible de réaliser un recuit sous une pression de 3,75 Torr en atmosphère saturée en azote. Cependant, le changement d'échantillon contraint à exposer la chambre de traitement à l'air ambiant après ouverture manuelle ce qui limite le contrôle de la pression partielle d'oxygène. En effet, bien qu'une purge soit effectuée après chaque changement d'échantillon, la pression d'oxygène résiduelle n'est pas quantifiable même si l'azote injecté est plus pur (0,01 ppm) que pour les recuits Centura®. Le chauffage est similaire à celui du four Centura® avec un réseau de lampes halogènes. Par contre, la température n'est relevée que par un pyromètre visant le centre du support d'échantillon et ne permet pas de contrôler l'uniformité du traitement thermique.

Tableau II.4 : Récapitulatifs des échantillons élaborés.

Épaisseur (nm)	Technique	Équipement	Recuit	Équipement recuit
10	ALD	ASM Polygon®	non	
10	ALD	ASM Polygon®	1 min 600°C + 10 s 900°C atmosphère N_2	Amat Centura®
10	ALD	ASM Polygon®	1 min 600°C + 10 s 900°C atmosphère NH_3	Amat Centura®
25	PVD	Clusterline® 200	non	
25	PVD	Clusterline® 200	1 min 600°C + 10 s 900°C atmosphère N_2	Amat Centura®
25	ALD	ASM Polygon®	non	JetFirst®
25	ALD	ASM Polygon®	1 min 600°C + 10 s 900°C atmosphère N_2	Amat Centura®
50	PVD	Clusterline® 200	non	JetFirst®
50	PVD	Clusterline® 200	1 min 600°C + 10 s 900°C atmosphère N_2	JetFirst®
50	ALD	ASM Polygon®	non	JetFirst®
50	ALD	ASM Polygon®	1 min 600°C + 10 s 900°C atmosphère N_2	JetFirst®
100	PVD	Clusterline® 200	non	JetFirst®

II.2.3. Caractérisations préliminaires

Les couches d'oxyde d'hafnium étudiées dans la littérature ont en général des épaisseurs de quelques nanomètres similaires aux dimensions caractéristiques utilisées dans les dispositifs (chapitre I, I.1.3). De ce fait, très peu d'information est disponible sur les propriétés des couches supérieures à 10 nm comme celles que nous avons déposées et qui sont nécessaires à cette étude (cf. II.2.1). Ainsi, certaines caractéristiques comme leur structure cristalline effective, ne sont pas connues. Or les caractéristiques de ces couches peuvent être des paramètres essentiels de l'interprétation des résultats de caractérisation des défauts lacunaires par PAS et par TEM-EELS. Aussi, dans cette partie, nous rapportons les résultats des caractérisations physiques et chimiques relativement classiques que nous avons réalisées sur nos dépôts pour réunir un maximum d'informations sur leur morphologie, leurs propriétés structurales et leur composition chimique.

II.2.3.1 Morphologie des dépôts

En premier lieu, sont montrés les mesures d'épaisseurs et de densité par réflectivité de rayons X (*X-ray reflectivity* ou XRR en anglais). Puis, les images de microscopie électronique à balayage (MEB) permettent de donner des informations sur l'hétérogénéité latérale et en profondeur de la morphologie des dépôts.

II.2.3.1.a Réflectivité de rayons X - XRR

Le principe de la réflectivité de rayons X (XRR) consiste à obtenir une réflexion spéculaire de rayons X par l'échantillon et d'enregistrer le faisceau réfléchi en fonction de l'angle complémentaire de l'angle d'incidence par rapport à la surface de l'échantillon, dit angle d'attaque (quelques degrés d'angle). Cette mesure permet de sonder la densité électronique de l'échantillon en fonction de la profondeur, ce qui permet de remonter à plusieurs informations dont l'épaisseur des couches, la densité des couches et la rugosité des interfaces. Cette technique est largement décrite dans la littérature, pour plus de détail, le lecteur peut se reporter aux références suivantes : [*Holy' 1993; Als-Nielsen 2011*]. Les mesures ont été réalisées sur un Panalytical Empyrean (diffractomètre 2 cercles).

Tableau II.5 : Épaisseurs et densités des échantillons mesurés par XRR.

Dépôts ALD	ALD 50 nm brut		ALD 50 nm recuit	
	Densité	Ep (nm)	Densité	Ep (nm)
Si (substrat)	1,89	-	2,22	-
SiO ₂ (C.I)	2,42	1,7	2,39	2
HfO ₂	9,92	46,1	9,99	45,6
Rugosité surface (nm)	2		2,7	
Dépôts PVD	PVD 50 nm brut		PVD 50 nm recuit	
	Densité	Ep (nm)	Densité	Ep (nm)
Si (substrat)	2,33	-	1,886	-
SiO ₂ (C.I)	2,3	1,	1,98	1,7
HfO ₂	9,65	48,7	9,72	46,6
Rugosité surface (nm)	1,7		1,6	

Dans le *Tableau II.5*, sont présentés les résultats extraits par ajustement des mesures de XRR effectués sur les dépôts de 50 nm. Il en ressort que les épaisseurs effectives mesurées sont voisines des épaisseurs cibles mais par valeurs inférieures. La rugosité de la surface est de l'ordre de 2 nm RMS (de l'anglais « root mean square », moyenne quadratique) et semble très légèrement plus faible pour les couches déposées en PVD. Les valeurs de densité observées montrent que la densité théorique maximale de HfO_2 est dépassée pour toutes les couches. Ce décalage peut provenir du fait que pour des mesures sur multicouches (ici la présence d'une interface de SiO_2 fait que l'on considère le système suivant : $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$), la XRR ne peut clairement déterminer clairement une rugosité à l'interface de deux couches [Gil 2012; Zaumseil 2005]. Il ne faut donc pas considérer les chiffres montrés dans ce tableau comme valeurs absolues. Cependant, il est intéressant de constater que les films PVD semblent moins denses que les films ALD. La couche d'interface de SiO_2 natif, entre le substrat, a une épaisseur évaluée entre 1 et 2 nm, et semble un peu plus épaisse pour les dépôts ALD, aussi bien avant qu'après recuit.

En résumé, la caractérisation XRR permet de donner de premières informations sur ces échantillons. Les épaisseurs mesurées sont proches de celle attendues, les échantillons sont faiblement rugueux en surface. Une disparité entre les dépôts ALD et PVD est observable concernant la densité et l'épaisseur de la couche d'oxyde d'interface. Cette densité plus faible sur dépôt PVD peut être révélatrice d'une structure mixant phase cristalline et phase amorphe [Kishimoto 2008].

II.2.3.1.b Microscopie électronique à balayage - MEB

Grace à la résolution spatiale et la possibilité d'observation de coupes transverses les images réalisées en microscopie électronique à balayage (MEB) permettent d'apporter des informations sur l'hétérogénéité latérale et en profondeur de la morphologie des dépôts de ces couches et de déceler plus explicitement les différences entre les dépôts.

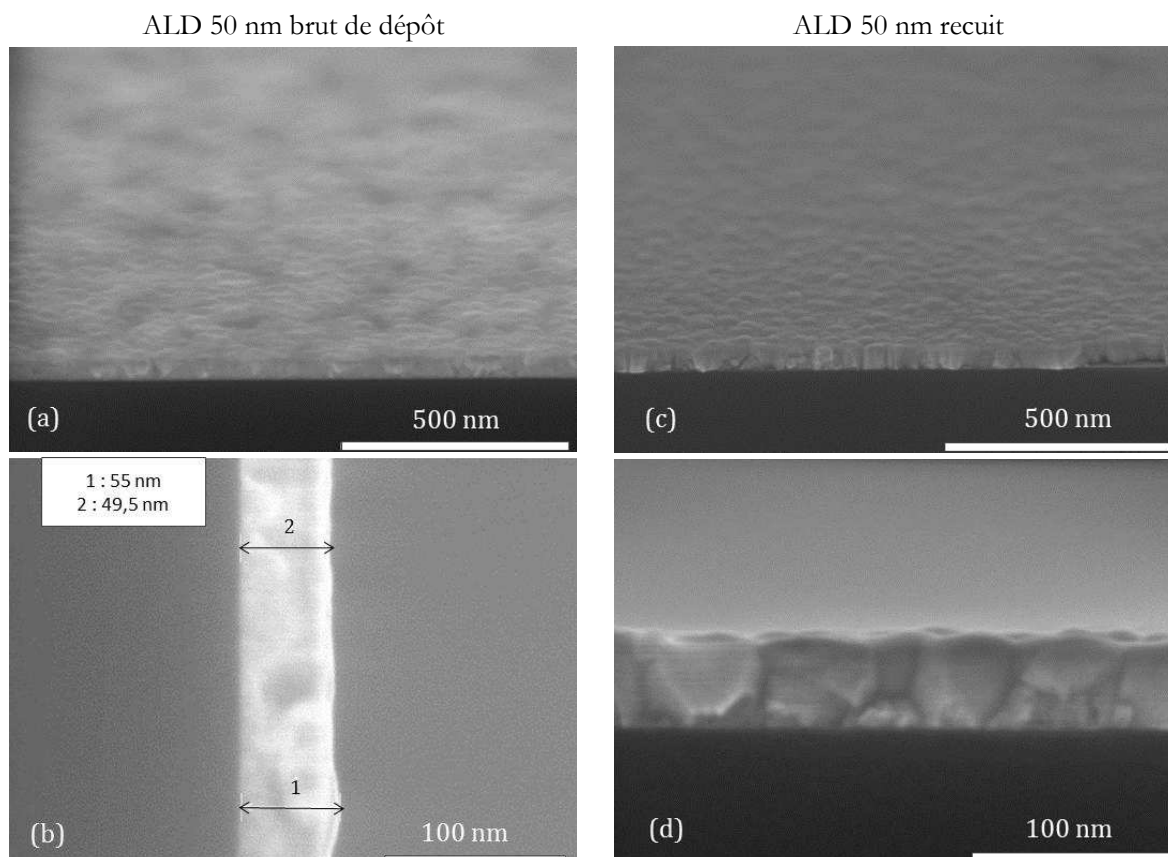
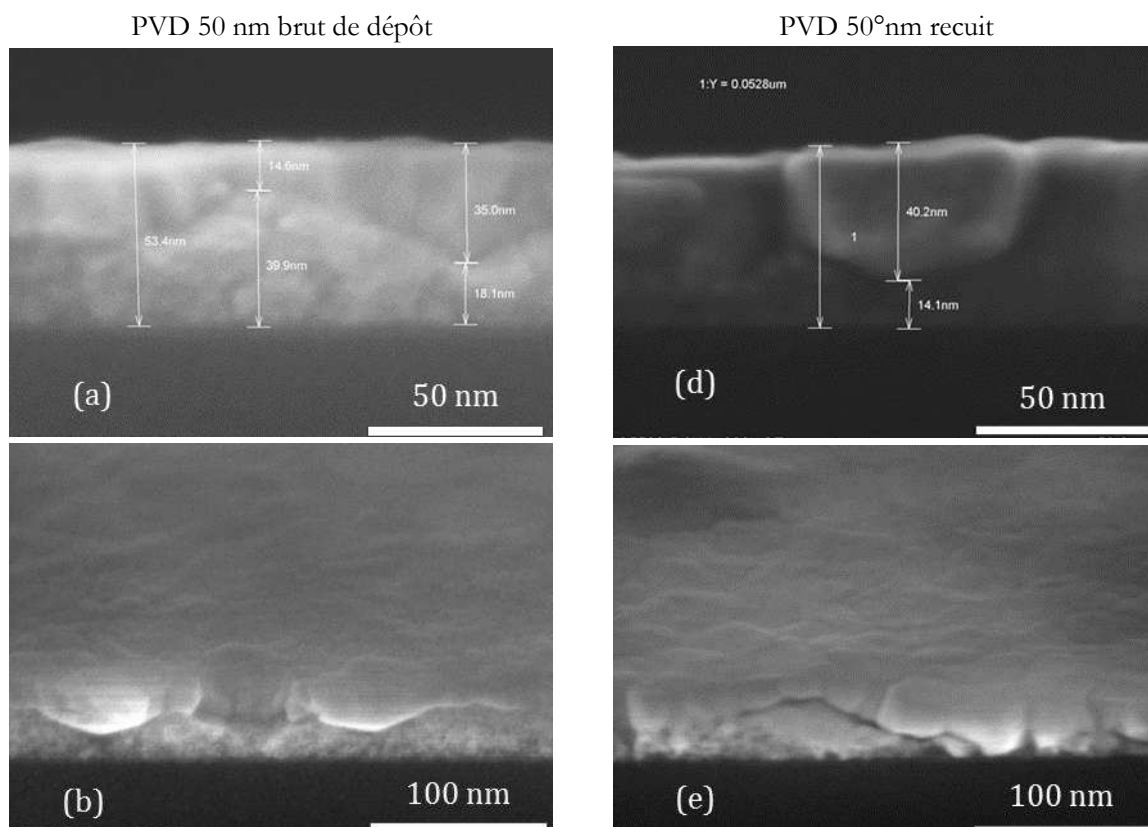


Figure II-26 : Images MEB de films de HfO_2 de 50 nm déposés par ALD, (a) : vue en plongée et (b) vue en coupe du dépôt non recuit. (c) vue en plongée et (d) vue en coupe du dépôt recuit. Dans l'image (b), quelques mesures d'épaisseur sont mentionnées.

Un microscope électronique à balayage du type S5500 de HITACH a été utilisé avec un faisceau d'électrons soumis à une tension d'accélération de 30 kV. Dans la Figure II-26 : Images MEB de films de HfO_2 de 50 nm déposés par ALD, (a) : vue en plongée et (b) vue en coupe du dépôt non recuit. (c) vue en plongée et (d) vue en coupe du dépôt recuit. Dans l'image (b), quelques mesures d'épaisseur sont mentionnées., sont présentées les images réalisées en MEB, sur les dépôts ALD bruts de dépôt et recuits. La résolution spatiale est limitée par le caractère isolant des couches qui induit des effets de charge. En effet, les électrons du faisceau sont difficilement évacués et restent en surface de l'échantillon, créant cet effet de surbrillance telle qu'il peut être observé dans la Figure II-26(b) par exemple. Néanmoins, ces images donnent un certain nombre d'informations.

Les épaisseurs observées par MEB sont voisines des épaisseurs cibles comme indiqué par les résultats de caractérisations par XRR. De plus, la qualité cristalline du dépôt peut être évaluée par l'observation de la structure granulaire. Ainsi pour le film déposé par ALD vierge de tout traitement thermique, la cristallinité semble partielle. En effet, l'image de la Figure II-26 (b) montre que la partie supérieure de la couche est cristallisée avec des grains d'environ 20 à 30 nm de dimension. La partie inférieure de la couche semble constituée de très petits cristallites voire d'une phase amorphe. Par contre, le dépôt recuit montre un caractère cristallin sur toute l'épaisseur, avec certains grains qui s'étendent de l'interface avec le substrat jusqu'à la surface, témoin d'une recristallisation durant le recuit.

La Figure II-27 (page suivante) présente les images réalisées par MEB sur les films PVD. On constate la présence d'une interface en milieu d'épaisseur du dépôt PVD, avant et après recuit. En effet, le dépôt présente une partie supérieure cristallisée, avec de gros grains atteignant une dimension comprise entre 20 et 30 nm. Par contre la partie inférieure, proche du substrat, qui semble constituée avant recuit d'une phase amorphe éventuellement associée de petites cristallites n'évolue pas après recuit. La profondeur de l'interface entre ces deux phases varie de 15 nm à près de 40 nm sous la surface, d'après les mesures montrées par les images (a) et (d) de la Figure II-27. Cette interface est parfois constituée de vide (Figure II-27 (e)), et des cloques de délamination se forment au niveau de cette jonction comme le montre l'image (f) de la Figure II-27. Ces cloques ont pour origine le relâchement de contraintes mécaniques, aidé par l'apport d'énergie dû au recuit.



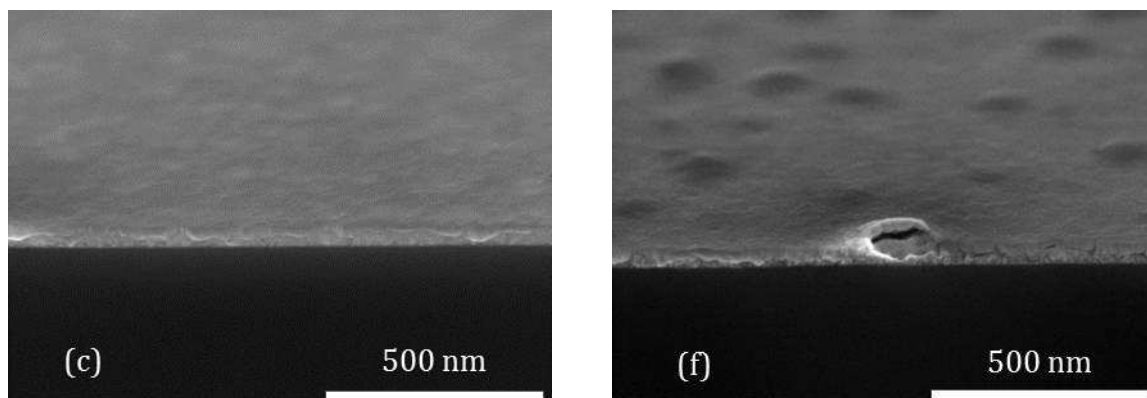


Figure II-27 : Images MEB de films de HfO_2 de 50 nm déposés par PVD. (a) : vue en coupe, (b) et (c) vue en plongée à différentes échelles du dépôt non recuit montrant la structure en « double couche ». (d) vue en coupe, (e) et (f) vue en plongée à différentes échelles du dépôt recuit mettant en évidence des cloques de délamination. Quelques mesures d'épaisseurs de la couche totale et des « sous-couches » sont présentées en (a) et (d).

II.2.3.2 Analyse structurale

La caractérisation morphologique des couches déposées est complétée par une analyse de leur structure cristallographique. Au-delà de l'impact du type de dépôt, les paramètres de dépôts utilisés comme l'épaisseur ou la température du substrat peuvent être à l'origine de différences de cristallisation. Ainsi, dans le cas du dépôt ALD de HfO_2 , la forme cristalline peut-être observée dès que l'épaisseur atteint 6 à 8 nm pour une température de substrat de 350°C alors que les premiers grains cristallins n'apparaissent que pour des épaisseurs de 15 à 20 nm si sa température est limitée à 300°C comme le rapporte les travaux de [Van Der Lee 2004].

Dans ce paragraphe sont d'abord présentés les résultats de l'analyse par diffraction de rayons X (DRX) pour évaluer les phases cristallines constituant les films de HfO_2 . Puis, les informations structurales obtenues par observation en microscopie électronique en transmission (MET) en haute résolution sont rapportées.

II.2.3.2.a Diffraction de rayons X - DRX

Dans le chapitre I (I.2.1), nous avons vu que la phase stable en pression et température ambiante pour le HfO_2 était la phase monoclinique. Cependant, selon la littérature l'oxyde métallique peut exister en phase amorphe pour des couches très fines de quelques nanomètres d'épaisseur, ou être constitué de cristallites en phase orthorhombique, cubique ou quadratique dans une matrice amorphe. Les mesures XRR et les observations MEB des couches de 50 nm d'épaisseur ont montré une différence importante de morphologie entre les dépôts PVD et ALD et notamment une différence de densité qui pourraient traduire des différences de structure cristalline. Aussi, les couches que nous avons déposées ont donc été caractérisées par DRX. Les spectres ont été acquis sur un appareil Panalytical XPert (diffractomètre 4 cercles).

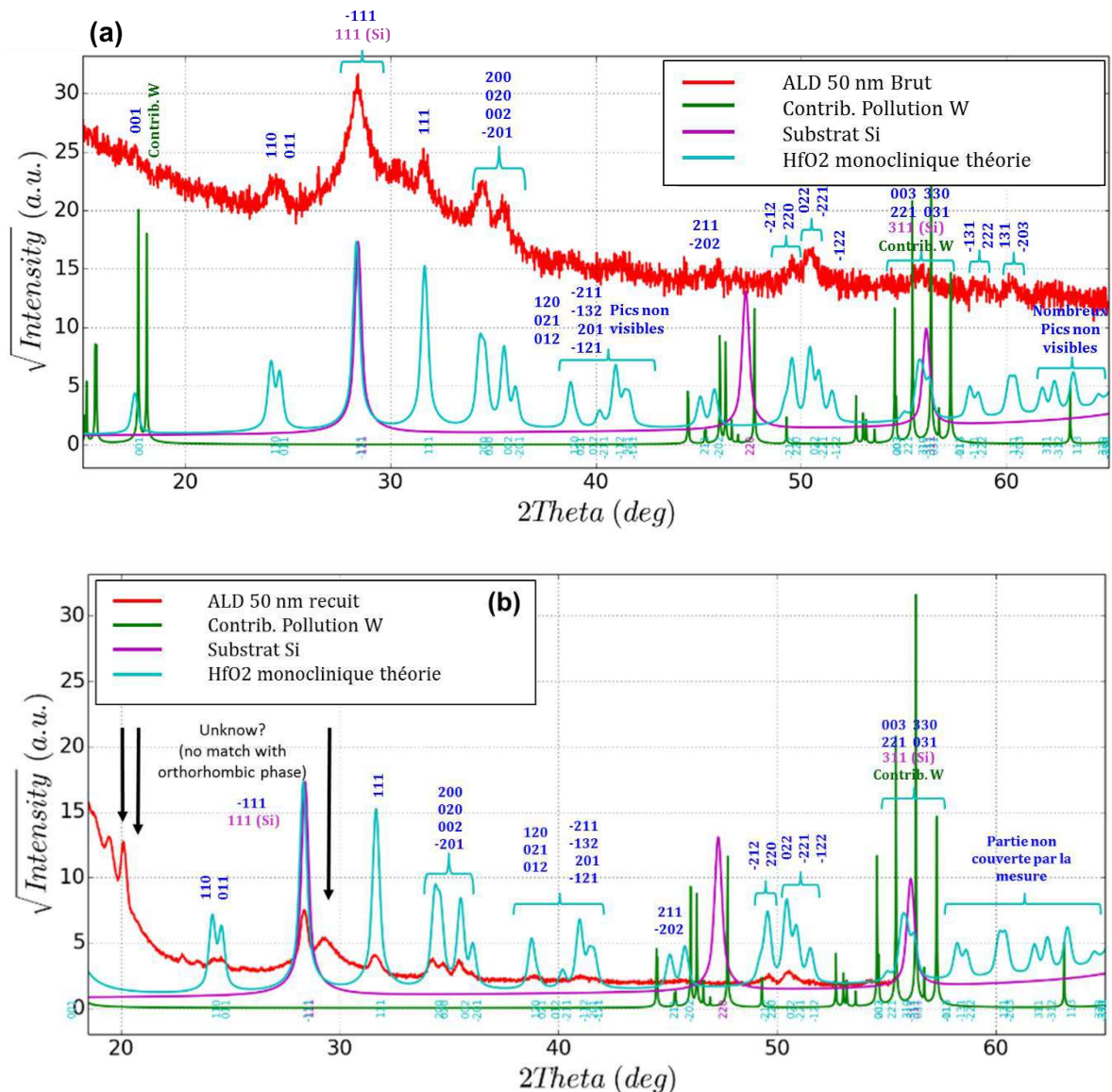


Figure II-28 : Diagramme de DRX d'une couche de HfO_2 de 50 nm d'épaisseur déposée par ALD (a) brute, (b) recuite. Les contributions du substrat et de la pollution en tungstène de l'instrument ont été prises en compte dans l'identification des pics.

La Figure II-28 – (a) présente le diagramme de diffraction RX obtenu sur le dépôt ALD de 50 nm, vierge de tout traitement thermique. L'appareil de mesure étant contaminé par des particules de tungstène, et la couche étant déposée sur substrat de Si, il faut prendre en compte l'existence des pics induits par la présence de ces deux matériaux. Dans ce diagramme, le pic -111, confondu avec un pic 111 du Si, est prédominant. Les autres pics apparaissant (pic 110, 011, 111, etc.) permettent d'identifier une structure monoclinique. La prépondérance du pic -111 traduit une orientation préférentielle des grains de la couche de HfO_2 selon cette direction et donc une couche texturée. Cependant, il ne faut pas négliger le fait que ce pic est confondu avec celui du Si, et que cette prépondérance puisse provenir de la superposition des deux intensités. Ce diagramme ne présente pas de pics pouvant être associé à une autre phase que la structure monoclinique.

La Figure II-28 – (b) présente le diagramme de diffraction provenant d'un dépôt ALD de 50 nm après recuit. Les deux diagrammes sont comparés dans la Figure II-29 ci-dessous. A la suite du recuit, l'intensité des pics de diffraction de la couche augmente et leur largeur diminue par rapport au dépôt brut. C'est le cas notamment des pics 110, 011, 111, 200, 020. Cette variété de pics laisse supposer que la couche traitée thermiquement n'est pas texturée, c'est-à-dire que l'orientation des grains cristallins est plus hétérogène. La plus grande largeur des pics de la couche brute de dépôt peut traduire une moins bonne qualité cristalline avant recuit. Ce résultat est cohérent avec les observations MEB présentés au paragraphe précédent

(II.2.3.1.b) qui indiquent la présence d'une couche en profondeur avec des cristallites de très petite taille voire d'une phase amorphe avant traitement thermique.

Dans le diffractogramme de l'échantillon recuit, des pics non référencés sont présents (indiqués par les flèches noires sur la Figure II-28 – (b)). La présence de ces pics n'est pas expliquée à ce jour. La présence d'une allotropie de HfO_2 a été écartée (pas de phase quadratique, ou orthorhombique) et aucun de ces pics ne semble lié à la pollution de tungstène. L'hypothèse la plus probable est que le coupon de cet échantillon fourni pour les mesures DRX ait été souillé par un contaminant à ce jour inconnu.

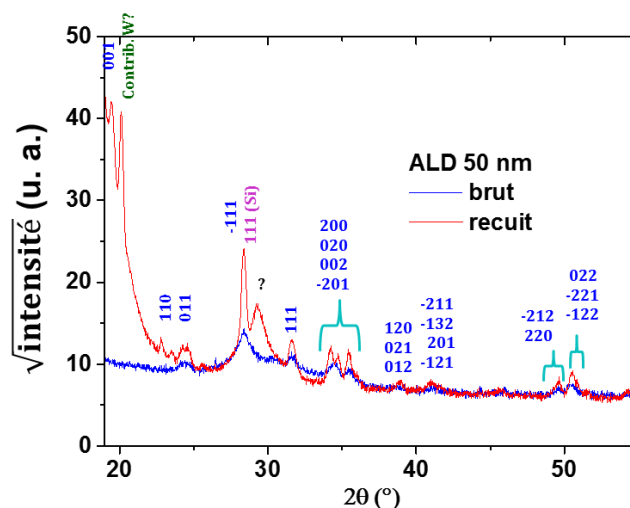


Figure II-29: Comparaison des diagrammes de DRX des couches ALD de 50 nm avant et après recuit thermique.

Dans la Figure II-30, les diffractogrammes des dépôts ALD et PVD sont comparés. Avant recuit thermique, le dépôt PVD présente des pics de faible intensité et de plus grande largeur par rapport aux pics du dépôt ALD (Figure II-30 (a)). Ceci est particulièrement net pour les pics -111 et 111. Ces caractéristiques peuvent traduire que le film PVD présente une plus grande proportion de phase amorphe que le film ALD. Comme pour le dépôt ALD, la prédominance du pic -111 dénote peut-être une texturation de la couche selon cette direction.

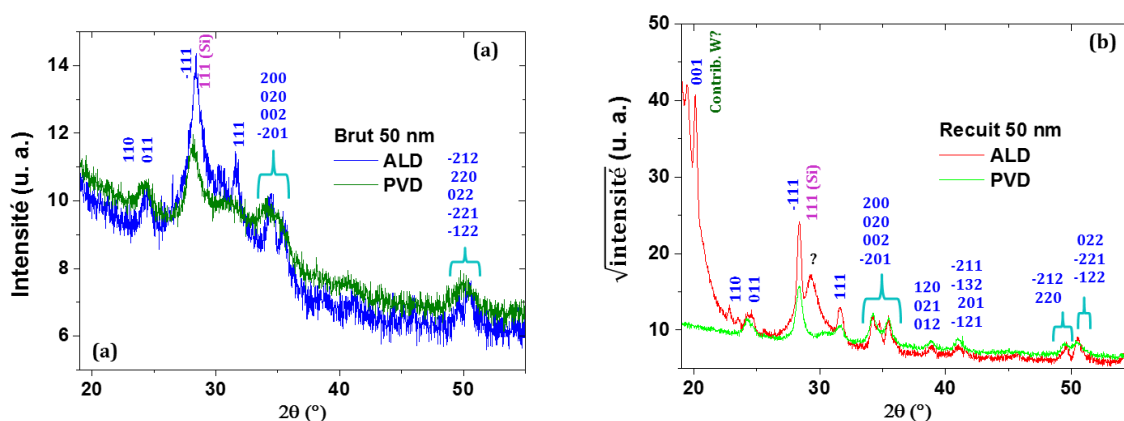


Figure II-30 : Comparaison de diagrammes de DRX de couches de HfO_2 de 50 nm déposées par ALD, et PVD : (a) avant recuit thermique ; (b) après recuit thermique.

La comparaison des diffractogrammes de DRX des échantillons PVD et ALD après traitement thermique est présentée dans la Figure II-30 (b). Les diffractogrammes sont relativement similaires mais les pics de la couche ALD sont plus intenses et plus fins, révélant un échantillon plus cristallisé et moins texturé. De plus le dépôt PVD présente une prédominance du pic -111. On peut supposer une nouvelle fois, que le film PVD contient une proportion plus forte de phase amorphe, mais également des grains principalement orientés dans les directions -111.

Cette analyse DRX confirme une différence des propriétés des films ALD et PVD. Les couches PVD semblent comporter une proportion de phase amorphe plus importante, mais également une faible texturation. Bien que la cristallinité des couches augmente après le recuit thermique, le film PVD conserve une proportion de phase amorphe et une légère texture. Cette présence de phase amorphe des dépôts PVD est confortée par les mesures de densité par XRR qui indiquent une densité plus faible des couches PVD par rapport aux couches ALD (II.2.3.1.a). En effet, la densité théorique de la phase amorphe du HfO_2 est plus faible que celle de la phase monoclinique avec des valeurs de $9,31 \text{ g.cm}^{-3}$ contre $9,68 \text{ g.cm}^{-3}$. Le dépôt ALD semble être en grande partie cristallin sans orientation préférentielle des grains.

Il aurait été intéressant d'évaluer la proportion de phases amorphes et cristallines au sein des couches PVD, mais la finesse des dépôts et la présence du substrat ne permet pas cette analyse. D'ailleurs, en raison de leurs finesses, les dépôts de 10 nm n'ont pas pu être caractérisés par DRX. Pour obtenir plus d'information sur la structure de ces couches, il est nécessaire d'utiliser d'autres types de caractérisation, en particulier la microscopie électronique en transmission dont nous présentons les résultats dans le paragraphe suivant.

II.2.3.2.b Microscopie électronique en transmission à haute résolution

Les observations en microscopie électronique en transmission (MET) ont deux objectifs. D'une part, ces observations apportent un complément d'information sur la morphologie et la structure cristalline des couches déposées plus particulièrement pour les couches les plus fines. D'autre part, l'objectif est de vérifier la qualité des lamelles destinées à la spectroscopie des pertes d'énergies. L'équipement utilisé pour ces observations est un microscope électronique en transmission de type Tecnai de FEI. Les clichés ont été pris sous une tension de 200 kV. Les lamelles ont été préparées par faisceau d'ions focalisé (FIB) sur un équipement de type Helios de FEI équipé d'une source d'ions galliums.

La Figure II-31 montre les clichés en haute résolution pris sur les dépôts ALD bruts et traités thermiquement. Que ce soit pour le dépôt brut ou recuit, les grains cristallins sont bien visibles et s'étendent en majorité de la surface jusqu'au substrat. Les diagrammes de diffraction sont montrés dans la Figure II-31 en (a.ii) et (b.ii) pour la couche brute, (d.ii) pour la couche recuite, et confirment le caractère cristallin du matériau par le grand nombre de spots de diffraction.

Avant recuit, la structure en double couche observée dans les images MEB pour le dépôt ALD brut n'est pas visible. Après recuit, les grains semblent plus étendus dans le plan de la couche. Néanmoins, le caractère très local de l'observation ne permet pas d'étendre ces caractéristiques à l'ensemble de la couche. La présence d'un film d'oxyde natif, entre le dépôt de HfO_2 et le substrat est notable. Cette « couche d'interface » mesure environ 3 nm d'épaisseur. Celle-ci n'est pas modifiée par le traitement thermique.

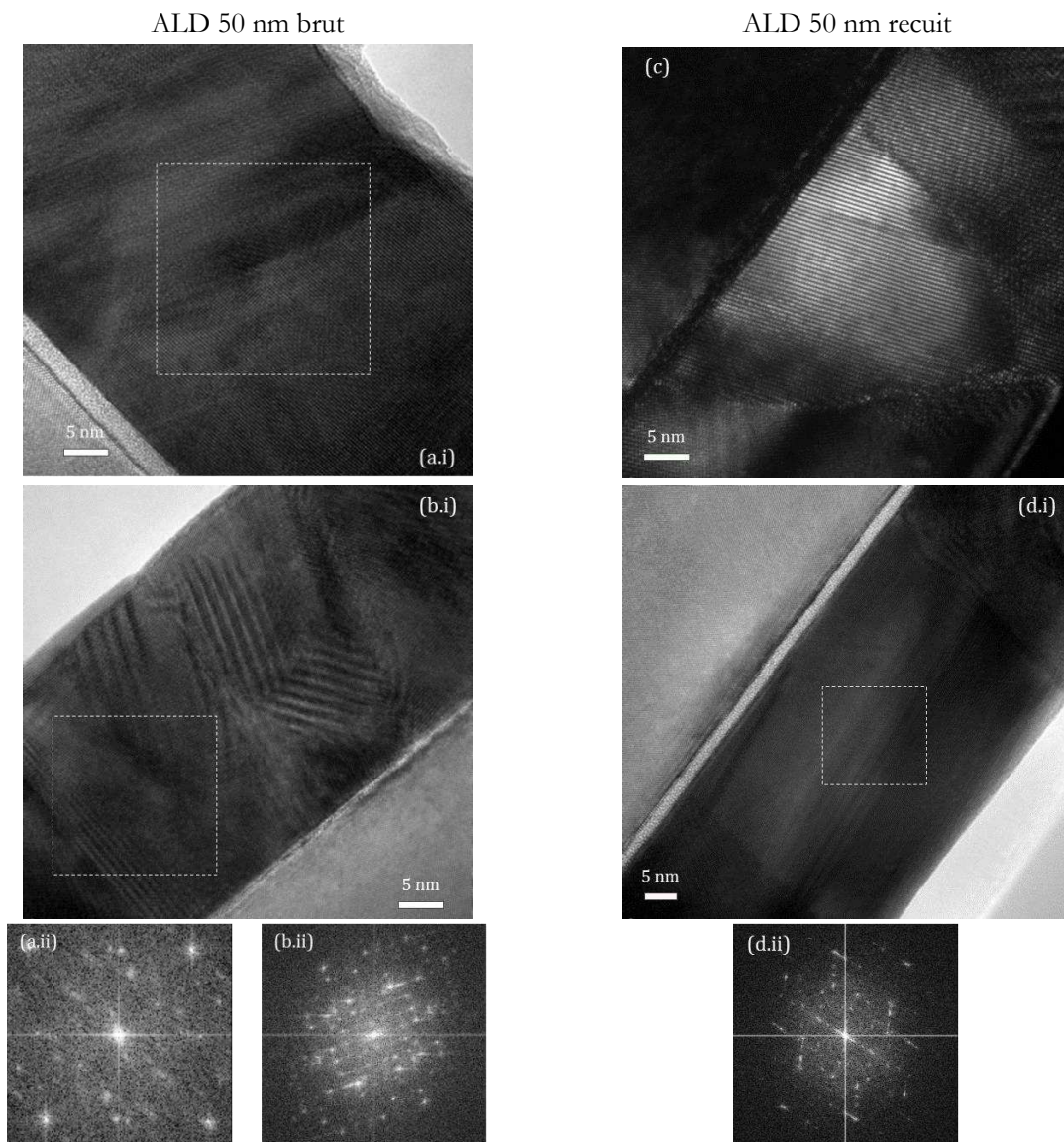


Figure II-31 : Observations MET de films de HfO_2 de 50 nm déposés par ALD : (a.i) et (b.i) images en haute résolution du dépôt non recuit ; (a.ii) et (b.ii) diagrammes de diffraction correspondants mettant en évidence la nature cristalline des zones sondées ; (c) image en champ sombre et (d.i) image en haute résolution du dépôt recuit ; (d.ii) diagrammes de diffraction correspondants mettant en évidence la nature cristalline des zones sondées.

La Figure II-32 montre les clichés en haute résolution pris sur les dépôts PVD bruts et traités thermiquement. Que ce soit pour le dépôt brut ou le dépôt recuit, la structure en « double couche » est parfaitement visible. Comme observés sur les images MEB, la partie supérieure du dépôt, recuit ou non, apparaît plus cristallisée, avec la présence de grains de 15 à 30 nm environ alors que la partie inférieure semble être un mélange de zones amorphes et de petites cristallites. Ces observations sont confirmées par les Figure II-32 (a.ii) et (a.iii) montrant les diagrammes de diffraction de la partie inférieure (a.ii) et de la partie supérieure (a.iii) de la couche. Le halo circulaire présenté par la partie inférieure de la couche est caractéristique de la présence d'une phase amorphe. La nature cristalline de la partie supérieure est confirmée par les spots de diffraction du diagramme de cette zone. Les mêmes observations ont été faites après recuit même si quelques spots présents sur le diagramme d.iii témoignent d'une cristallisation de la zone amorphe sous l'effet du traitement thermique. L'interface entre les deux « sous-couches » apparaît comme une zone plus claire dans les images (a.i), (b) et (d.i). Un espace vide est parfaitement discernable dans le cliché (c). Ce vide correspond certainement à une délamination comme observé par MEB.

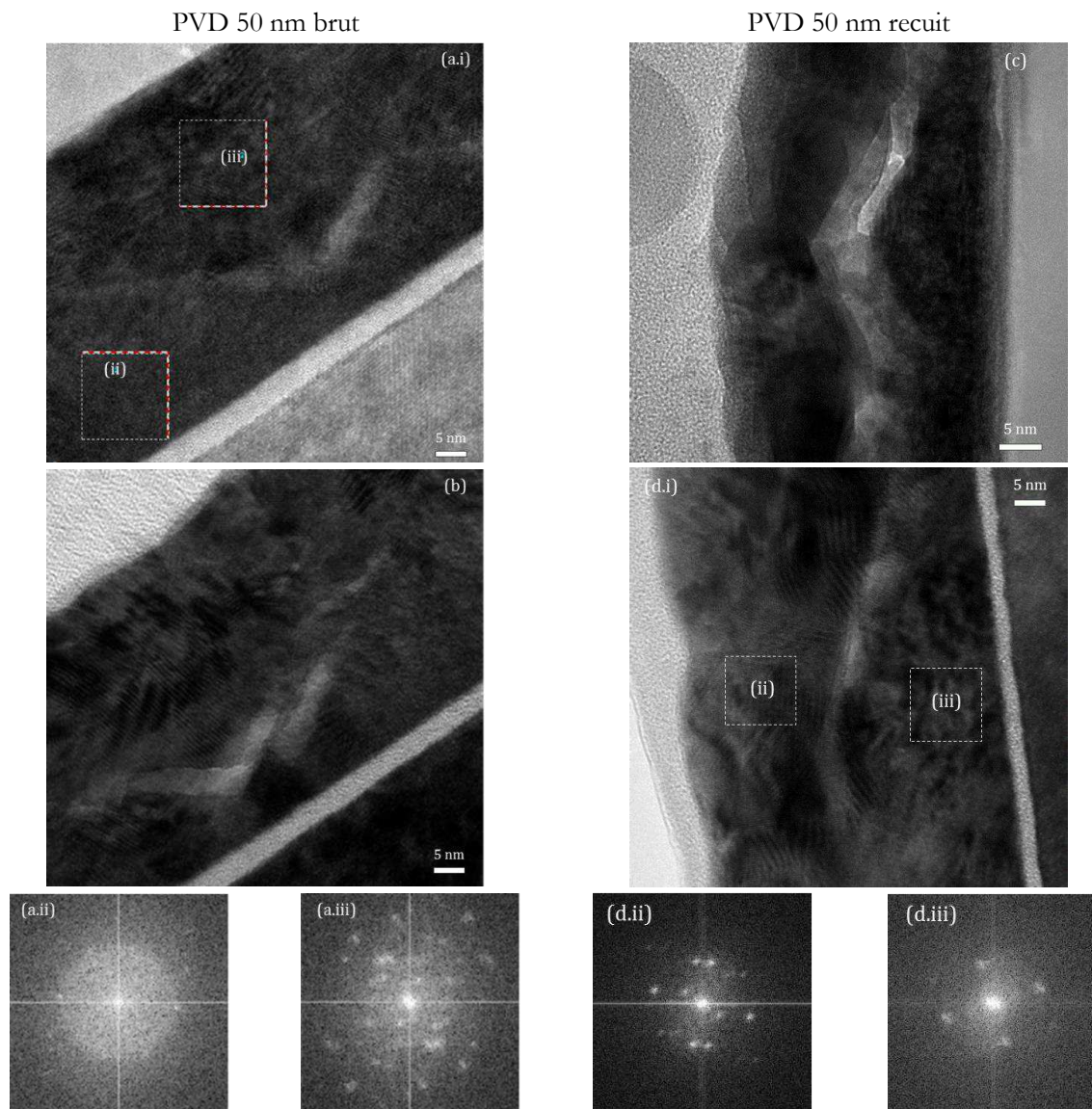


Figure II-32 : Observations MET de films de HfO_2 de 50 nm déposés par PVD. (a.i) et (b) images en haute résolution du dépôt non recuit ; (a.ii) et (a.iii) diagrammes de diffraction correspondants montrant la différence de structure dans les deux « sous-couches » du dépôt non recuit (zones (ii) (iii) de l'image (a.i)) ; (c) et (d.i) images en haute résolution du dépôt recuit avec une vue en coupe d'une cloque de délamination dans l'image (c) ; (d.ii) et (d.iii) diagrammes de diffraction correspondants montrant les disparités de structure entre les deux zones (ii) et (iii) de l'image (d.i).

Les dépôts ALD de 10 nm sont difficiles à caractériser en raison de leurs faibles épaisseurs. Elles n'ont par conséquent pas été analysées par DRX ou XRR. Toutefois, une vérification d'épaisseur a été réalisée sur un ellipsomètre de métrologie en salle blanche et a montré que les valeurs ciblées ont bien été atteintes. Par contre, la microscopie électronique en transmission est bien adaptée à l'observation de telles couches. Les images MET, présentées en Figure II-33, révèlent, qu'avant recuit, le dépôt est en grande partie amorphe, même si quelques gros grains isolés existent. Ces grains s'étendent d'ailleurs à toute l'épaisseur. Après recuit, que ce soit en atmosphère N_2 ou NH_3 , le matériau est entièrement cristallin, avec des grains occupant toute l'épaisseur du film et s'étalant latéralement sur plusieurs dizaines de nanomètres. Cette cristallinité est notamment mise en avant par les diagrammes de diffraction des différentes zones du dépôt. Aucune différence structurale n'est observable entre le dépôt recuit sous N_2 et celui recuit sous NH_3 .

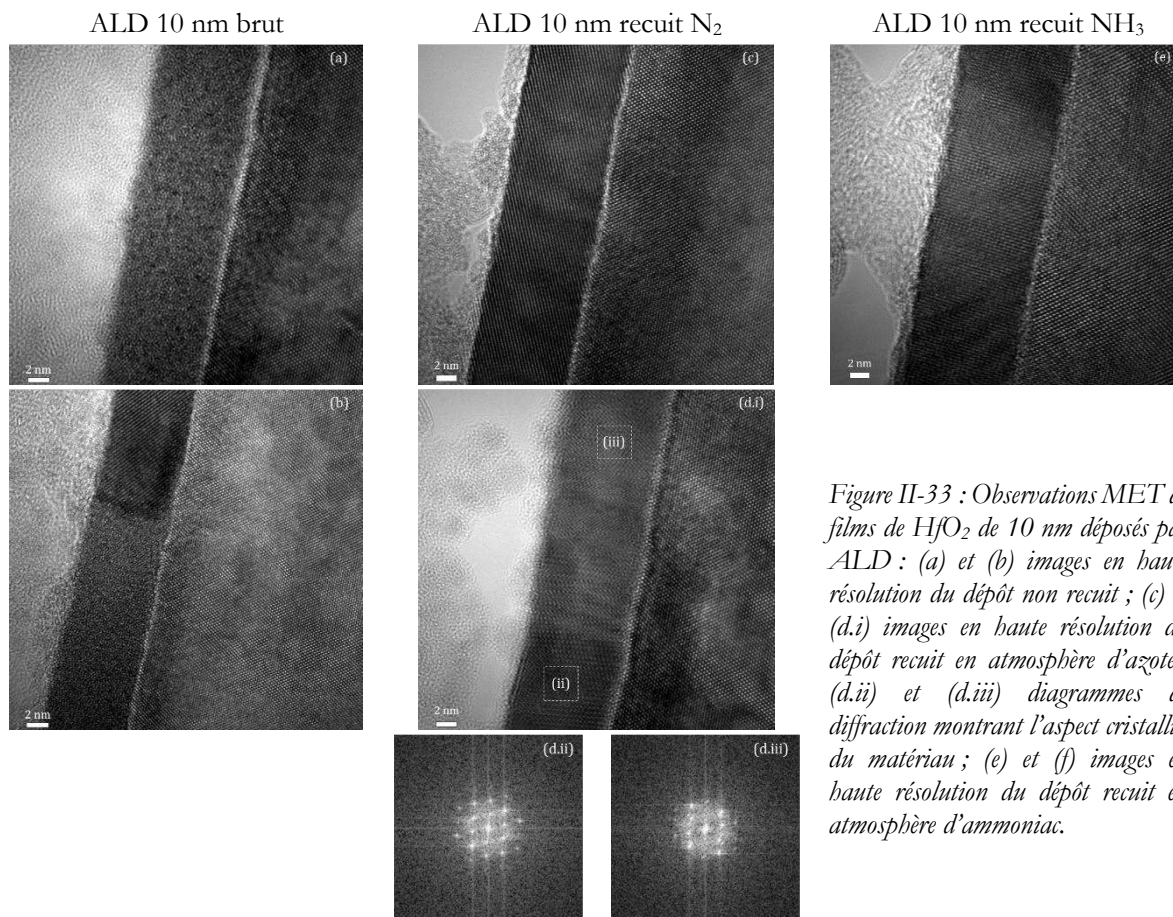


Figure II-33 : Observations MET de films de HfO_2 de 10 nm déposés par ALD : (a) et (b) images en haute résolution du dépôt non recuit ; (c) et (d.i) images en haute résolution du dépôt recuit en atmosphère d'azote ; (d.ii) et (d.iii) diagrammes de diffraction montrant l'aspect cristallin du matériau ; (e) et (f) images en haute résolution du dépôt recuit en atmosphère d'ammoniac.

Les analyses faites en MET haute résolution, confirment l'existence de différences de structure entre les couches PVD et ALD. L'exploration des « double-couche » des dépôts PVD révèle, comme envisagée sur les images MEB, qu'une partie proche de l'interface est majoritairement amorphe avant recuit, et est constituée de petits grains dans une matrice d'amorphe après traitement thermique. Sur les couches ALD, il est cependant plus difficile de trouver une différence entre recuit et non recuit, la couche apparaît bien cristallisée avant et après traitement thermique. En ce qui concerne les dépôts de 10 nm, avant recuit, le matériau est en grande partie amorphe, et présente des gros grains isolés. Le dépôt, cristallise durant le recuit, de la même manière, quel que soit l'atmosphère. Les grains occupent toute l'épaisseur et s'étalent en largeur, parfois sur près de 50 nm.

II.2.3.3 Analyses chimiques

Les caractérisations par DRX et de microscopie électronique ont apporté des informations sur la structure, relevant une disparité entre films ALD et PVD et révélant un matériau plus complexe dans le cas des films PVD. Afin de découvrir si ces disparités se manifestent autrement que par des différences de structure, nous avons conduit plusieurs analyses concernant la composition chimique des couches. Dans cette partie, sont présentés les résultats d'analyses RBS et NRA, techniques ayant l'avantage d'observer une large superficie du dépôt.

II.2.3.3.a Composition et stœchiométrie par RBS et NRA

Le principe de la RBS (Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, ou *Rutherford Backscattering Spectrometry* en anglais) repose sur l'étude de la diffusion élastique entre les noyaux d'un flux d'ions légers incident de haute énergie et les atomes de la cible au repos. Les échantillons sont placés sous un vide de $2 \cdot 10^{-6}$ torr (soit $2,6 \cdot 10^{-4}$ Pa), la zone à étudier étant face au faisceau de particules incidentes. Ce dernier est constitué par un flux d'ions $^4\text{He}^+$ d'énergie égale à 2 MeV et peut analyser une surface de quelques mm^2 . Les particules

incidentes rétrodiffusées par les noyaux des atomes cibles sont détectées à 160° de la direction initiale et, après traitement par la chaîne d'acquisition, forment les spectres. La mesure par méthode RBS, bien adaptée l'analyse des éléments lourds, est délicate dans le cas de l'oxygène à cause de la faible section efficace de diffusion (variation en Z^2) et, sur ce type d'échantillon, de la superposition du signal (de cet élément léger) avec celui du substrat de silicium.

Pour pallier cette difficulté, nous avons utilisé la méthode NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) qui permet de recueillir un signal lié à l'oxygène avec une meilleure sensibilité et sans interférence avec d'autres éléments. La NRA s'appuie sur l'analyse des produits de la réaction nucléaire ayant lieu entre des deutons (D^+ ou $^2H^+$) et l'isotope ^{16}O de l'oxygène. La réaction nucléaire génère un proton et un atome ^{17}O . L'énergie des deutons incidents est de 930 keV. Le détecteur placé à 150 degrés de la direction incidente détecte les protons produits par réaction. La comparaison à un étalon de référence d'alumine permet de déterminer la quantité d'oxygène présente dans l'échantillon. Les analyses ont été réalisées en sous-traitance auprès de la société Arcane, au Centre d'Etude Nucléaire de Bordeaux-Gradignan. Pour rendre la présentation des résultats concises, seuls les ratios des concentrations atomiques $[O]/[Hf]$ ainsi que la concentration d'éventuelles impuretés sont rapportés.

Le Tableau II.6 répertorie, pour les couches de 50 nm, les concentrations d'oxygène, d'hafnium et des impuretés telles que le zirconium (Zr) et l'argon (Ar) détectées en concentrations non-négligeables dans les échantillons PVD. Le ratio $[O]/[Hf]$ est donné en dernière ligne du tableau. Dans ce ratio, la concentration en oxygène correspond à l'ensemble de l'empilement, c'est-à-dire le substrat, le HfO_2 , ainsi que la couche de SiO_2 située à l'interface. Cependant, l'oxygène provenant de la couche de SiO_2 d'interface n'induit qu'un effet négligeable sur le ratio (inférieur à 0,05). Les ratios $[O]/[Hf]$ mesurés traduisent une sur-stœchiométrie en oxygène pour toutes les couches quel que soit la technique de dépôt et l'éventuel traitement thermique. Cet excès d'oxygène est cependant plus important pour les dépôts PVD relativement aux dépôts ALD (ratio de 2,4 à 2,6 en PVD contre 2,3 en ALD). Néanmoins, dans le cas des couches de 50 nm cet excès est proche de l'incertitude de mesure évaluée à $\pm 0,15$. Un excès d'oxygène a également été observé pour les couches PVD de 100 nm et 25 nm (Annexe I) d'épaisseur. En particulier, alors que pour les couches PVD de 25 nm les ratios $[O]/[Hf]$ atteignent des valeurs inexplicables de 2,8 à 2,9, la sur-stœchiométrie est plus modérée pour les couches ALD de 25 nm, avec des ratios $[O]/[Hf]$ de 2,3 à 2,6. Pour les couches PVD, ce ratio diminue légèrement après le traitement thermique (diminution de 2,6 à 2,4). L'effet du recuit sur les plus fortes épaisseurs (Annexe I) reste négligeable (dans l'erreur de mesure) voire indétectable dans le cas des dépôts ALD de 50 nm.

Tableau II.6 : concentration en % at. des éléments chimiques détectés dans les couches de 50 nm.

(% at)	ALD 50 nm brut	ALD 50 nm recuit	PVD 50 nm brut	PVD 50 nm recuit
Hf ($\pm 1,5$)	30,6	30	26,9	28,5
O ($\pm 2,5$)	69,4	70	70,2	68,5
Zr ($\pm 0,05$)	—	—	0,9	0,95
Ar ($\pm 0,05$)	—	—	2	2
Ratio O/Hf ($\pm 0,15$)	2,3	2,3	2,6	2,4

Les couches PVD ont de plus la particularité de contenir d'autres impuretés détectables : près de 1% at. de zirconium et près de 2% at. d'argon. La contamination en zirconium est attribuée aux les cibles de Hf utilisées dont la pureté n'est pas garantie à 100% avec des résidus de Zr possibles. L'argon utilisé en tant que gaz vecteur dans le procédé de dépôt PVD est certainement responsable de la présence de cet élément dans les couches. Tenant compte de sa faible réactivité, il est plus probablement présent sous forme de bulles dans les volumes libres, notamment à l'interface formée par la structure particulière en « double-couche » des dépôts PVD observée dans l'analyse de leur morphologie (§II.2.3.1).

En ce qui concerne les couches ALD, les précurseurs utilisés lors du procédé pourraient induire d'autres contaminations comme le chlore ou l'hydrogène. Les analyses montrent que la contamination en chlore

reste en dessous des limites de détection pour les techniques RBS et NRA. Il existe des possibilités de détecter l'hydrogène, cependant, en NRA, cela nécessite la mise en œuvre de faisceaux qui ne nous sont pas disponibles.

Tableau II.7 : Concentration en % at. des éléments chimiques détectés dans les couches de 10 nm.

(% at.)	ALD 10 nm brut	ALD 10 nm recuit N ₂	ALD 10 nm recuit NH ₃
Hf ($\pm 1,5$) - RBS	30,3	32	31.5
O ($\pm 2,5$) - NRA	69.7	68	68.5
Ratio O/Hf ($\pm 0,15$) – RBS & NRA	2,3	2.1	2,2
Ratio O/Hf - XPS	2,15	1,9	1,8

Le Tableau II.6 présente, pour les couches ALD de 10 nm, les concentrations d'oxygène et d'hafnium pour différentes conditions de recuit thermique. Dans ce cas, la contribution de la couche de SiO₂ d'interface a été soustraite de la valeur trouvée par NRA, et les ratios sont plus proches de la stœchiométrie. Après recuit, bien que les variations soient proches de l'incertitude de mesure, une baisse du ratio est observée avec des valeurs de 2,1 et 2,2 en comparaison de 2,3 pour le dépôt brut de dépôt. Alors qu'une contamination au chlore a pu être mise en évidence par ToF-SIMS dans des dépôts de HfO₂ élaborés par ALD (Annexe II ToF-Sims), aucune impureté n'existe en concentration détectable par les mesures RBS et NRA.

En complément, pour pallier le manque de précision des techniques RBS et NRA sur les couches de faibles épaisseurs, des mesures XPS ont été réalisées sur ces dépôts de 10 nm. En utilisant le film de HfO₂ 25 nm déposé par ALD comme référence ([O]/[Hf] = 2,3), les ratios obtenus par XPS sont indiqués en dernière ligne de ce tableau (Tableau II.6). Ils confirment une baisse de la concentration en oxygène sous l'effet du recuit mais ce qui est en désaccord avec le fort excès déduit des mesures RBS & NRA. En particulier, pour le recuit sous NH₃, atmosphère réductrice favorable à une réduction de la couche, où l'XPS montre bien une diminution du ratio contrairement aux mesures RBS/NRA.

L'origine de la sur-stœchiométrie en oxygène observée par l'analyse RBS/NRA est difficile à identifier d'autant qu'elle n'a pas été rapportée dans la littérature jusqu'ici. Elle est probablement liée aux fortes épaisseurs des couches de cette étude dont les conditions de dépôt ne sont établies que pour de faibles épaisseurs. Cette hypothèse est cohérente avec les valeurs proches de la stœchiométrie observées pour les couches de 10 nm. Les éléments pouvant expliquer au moins partiellement cette forte concentration d'oxygène sont les suivants :

- L'utilisation d'un débit d'oxygène réactif trop important au cours des dépôts PVD,
- La présence d'hydroxydes adsorbés en surface et/ou dans une éventuelle porosité des couches due à une purge inefficace après les étapes d'hydrolyse du procédé ALD. Des molécules d'eau peuvent également pénétrer la structure lors de la remise à l'air des échantillons. L'eau peut se physisorber sur les parois des cavités dans les dépôts de HfO₂ ou réagir avec la surface pour former par exemple des terminaisons Hf-OH... Cependant la densité mesurée en XRR semble exclure l'existence de porosité au sein des dépôts ALD.
- La surestimation de la concentration d'oxygène par l'analyse RBS/NRA tenant compte de l'écart observé avec l'analyse XPS ayant pu être réalisée sur les couches les plus fines (10 nm),
- La sous-évaluation de l'épaisseur de la couche de SiO₂ d'interface qui contribue à la teneur en oxygène déduite de l'analyse RBS/NRA notamment pour les dépôts PVD, où l'oxygène réactif pourrait avoir fortement oxydé le substrat,
- La présence d'oxygène résiduel durant les recuits effectués dans le four Jipelec JetFirst (cf §II.2.2), expliquant l'absence de l'impact escompté du recuit pour les couches de 25 nm et plus.

Maintenant, quel que soit l'origine de cette sur-stœchiométrie, son niveau est tel qu'il convient d'identifier la forme de l'oxygène en excès.

II.2.3.3.b Formes de l'oxygène en excès

Les différentes hypothèses envisagées pour la forme de l'oxygène en excès observé lors des analyses par RBS/NRA, sont les suivantes :

- Des liaisons OH adsorbées sur les surfaces libres des couches,
- De l'oxygène en position interstitielle dans la structure cristalline du HfO_2 ,
- Des clusters d'oxygène dans la matrice de HfO_2 .

Pour évaluer ces hypothèses, nous avons fait appel à des analyses complémentaires particulières.

Présence de liaisons OH par spectroscopie infrarouge

Afin de détecter la présence d'éventuelles liaisons OH il a été fait appel aux techniques d'analyses par rayonnement infrarouge (IR) comme la réflexion multiple interne (*Multiple internal reflexion* ou MIR) et la réflectance totale atténuée (ATR).

L'ATR consiste à placer un prisme de germanium contre la surface de l'échantillon. Un faisceau infrarouge polarisé P généré par un spectromètre Bruker IFS55FTIR traverse le prisme avec un angle de 65° , assurant une réflexion totale sur la base de prisme, à l'interface prisme – échantillon. Le faisceau IR est ensuite concentré sur un détecteur de HgCdTe refroidi à l'azote liquide. Bien que la réflexion soit totale à l'interface prisme – échantillon, les conditions de continuité du champ électrique créent une onde évanescente entrant dans l'échantillon et s'atténuant avec la profondeur. Pour certaines longueurs d'onde, l'onde évanescente s'atténue d'avantage créant des raies d'absorption dans le faisceau réfléchi. La technique est décrite avec de plus amples précision en [Rochat 2002; Rochat 2003]. Les spectres ont été acquis sur une gamme comprise entre 600 and 4500 cm^{-1} .

La configuration MIR [Rochat 2003] diffère de l'ATR par l'utilisation de deux prismes de couplage en silicium. La face arrière de l'échantillon étudié est simplement déposée et maintenue contre les facettes des deux prismes. Un faisceau IR polarisé S provenant du même spectromètre utilisé en ATR est dirigé sur la zone de couplage du prisme d'entrée, ce qui assure par effet tunnel optique l'entrée de la lumière à l'intérieur de l'échantillon. Après plusieurs centaines de réflexions interne, la lumière infrarouge est couplée à travers le prisme de sortie et focalisée sur le même détecteur utilisé en ATR.

La gamme spectrale dépend de la nature du substrat, en silicium dans notre cas. Les données IR sont acquises entre 1500 et 4500 cm^{-1} . La sensibilité du MIR, meilleure que l'ATR, provient des réflexions répétées dans l'échantillon. L'amplitude de la bande d'absorption est proportionnelle au nombre de réflexion et permet même de remonter à la concentration superficielle d'une liaison chimique responsable de l'absorption [Rochat 2003].

Ici, seul des dépôts ALD ont été analysés par MIR et ATR. Ce choix se justifie d'une part, par le fait que l'un des précurseurs nécessaires à l'élaboration du HfO_2 en ALD est l'eau, et d'autre part, par le fait que la face arrière du substrat employé pour les dépôts PVD présente une rugosité trop importante pour permettre des mesures MIR. Les spectres obtenus par ATR ne donnent aucune indication sur la présence de liaisons OH dans le HfO_2 . Ils ont néanmoins permis de confirmer la plus forte cristallisation après recuit par la forme des bandes d'absorption liées aux liaisons Hf-O entre 650 et 800 cm^{-1} [Rochat 2003].

La Figure II-34 présente le spectre obtenu par MIR du dépôt recuit rapporté à celui du dépôt brut en échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées. Donc les absorptions dues aux espèces ayant disparues après recuit apparaissent en valeurs négatives. Ainsi la quantité de liaisons Si-H et de liaisons OH responsables des bandes d'absorption, situées, respectivement entre 2000 et 2300 cm^{-1} et entre 3250 et 3600 cm^{-1} , est fortement réduite par le traitement thermique. Les liaisons Si-H sont probablement présentes dans la couche de SiO_2 d'interface et à l'interface avec le substrat de silicium. Le pic fin à 3465 cm^{-1} superposé à la bande d'absorption des liaisons O-H est attribué à des liaisons N-H qui se sont formées pendant le recuit. Les

structures situées entre 2800 et 3000 cm^{-1} correspondent à la présence de liaisons CH_x , issues de la contamination de la surface par des espèces carbonées.

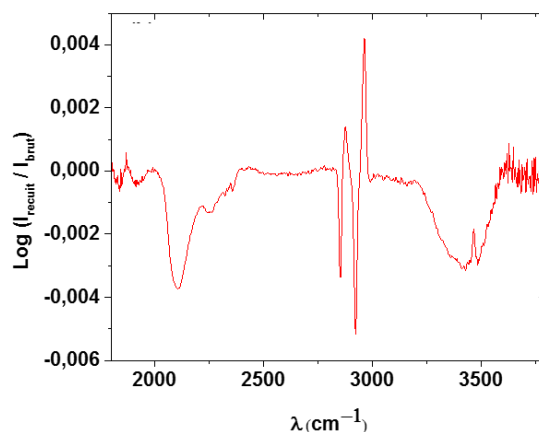


Figure II-34 : Rapport des spectres mesurés par MIR entre le dépôt ALD de 50 nm recuit et non recuit.

En résumé, si les liaisons OH présentes dans les dépôts ALD non recuits peuvent contribuer à l'excès d'oxygène de ces échantillons, leur nette diminution après recuit n'explique pas l'absence d'effet du recuit sur cet excès d'oxygène. Il est probable que liaisons OH soient rompues et que l'hydrogène soit évacué durant le recuit, ne laissant derrière que de l'oxygène dans le matériau.

Distribution de l'oxygène dans les couches par cartographie EDX

Afin d'évaluer une possible hétérogénéité de distribution de l'oxygène dans les couches, nous avons réalisé des cartographies de la teneur en oxygène dans les couches par analyse X.

L'analyse X dispersive en énergie ou EDX (pour *energy dispersive X-ray spectrometry*) est une technique d'analyse élémentaire localisée réalisée dans les microscopes électroniques à balayage ou en transmission. Son principe est basé sur l'analyse de l'énergie des photons X émis par l'échantillon lors de collisions inélastiques avec le faisceau d'électrons. L'énergie des photons X émis est caractéristique des éléments chimiques présents dans l'échantillon. En principe l'analyse peut être quantitative. Dans le cas de nos mesures, nous avons utilisé un support d'échantillon en cuivre dont l'émission a pu interférer avec celle liée à l'oxygène. L'utilisation d'un support en molybdène serait plus adaptée pour une analyse quantitative.

La Figure II-35 présente les cartographies EDX de l'oxygène obtenus dans le microscope MET Tecnai de FEI (cf § II.2.3.2.b) sur des lamelles dans les dépôts de HfO_2 . En (a) et (b) figurent les cartographies réalisées sur les films ALD. Il est possible de discerner, sur la cartographie (a) correspondant au dépôt ALD brut, un gradient de répartition avec un enrichissement vers l'interface avec le substrat. Après recuit du dépôt ALD, la répartition en oxygène semble homogène (Figure II-35b). Les cartographies faites sur dépôt PVD figurent en (c) et (d). La cartographie (c) du film PVD brut montre une distribution à première vue homogène. Après recuit, la répartition de l'oxygène est visiblement plus hétérogène (Figure II-35 d). En effet, une zone nettement enrichie en oxygène est présente dans la région proche de l'interface avec le substrat. Des zones pauvres en oxygène sont présentes en milieu d'épaisseur pouvant correspondre à l'interface interne de la structure en « double-couche » révélée par les observations MEB (cf § II.2.3.1.b). Ces zones pauvres en oxygène correspondent probablement aux zones de délamination présentes dans ces dépôts (cf Figure II-27).

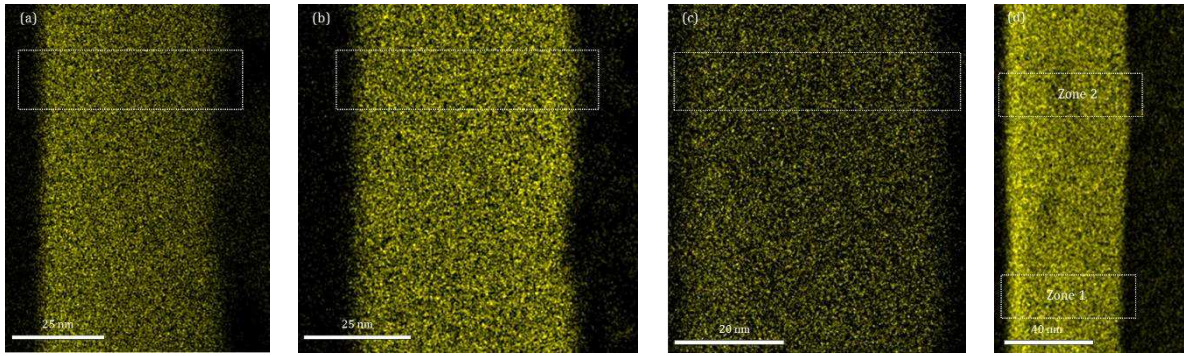


Figure II-35 : cartographie d'oxygène obtenues par EDX sur les dépôts de 50 nm d'épaisseur : (a) ALD brut, (b) ALD recuit, (c) PVD brut, (d) PVD recuit. Le substrat est situé à gauche de la cartographie, la surface de l'échantillon à droite. Les régions encadrées en pointillés sur chaque cartographie correspondent à la zone utilisée pour tracer les profils moyennés de la Figure II-36.

Les profils extraits de ces cartographies sont présentés dans la Figure II-36. Le profil relevé sur la couche ALD confirme la présence, avant traitement thermique, d'un gradient avec un enrichissement en oxygène vers l'interface avec le substrat et une répartition plus homogène après recuit avec néanmoins une région plus riche près de la surface (Figure II-36 a). Le profil relevé sur la couche PVD brut de dépôt montre également un gradient de distribution de l'oxygène avec un enrichissement vers de l'interface avec le substrat. Après traitement thermique, les deux profils présentés indiquent une distribution plus hétérogène. On observe un nette augmentation de la concentration en oxygène à proximité de l'interface avec le substrat et la présence d'une rupture dans le profil plus ou moins profondément dans la couche correspondant à une zone de plus faible concentration. Cette rupture pourrait coïncider avec l'interface intermédiaire de la structure en « double-couche » de ces dépôts après recuit.

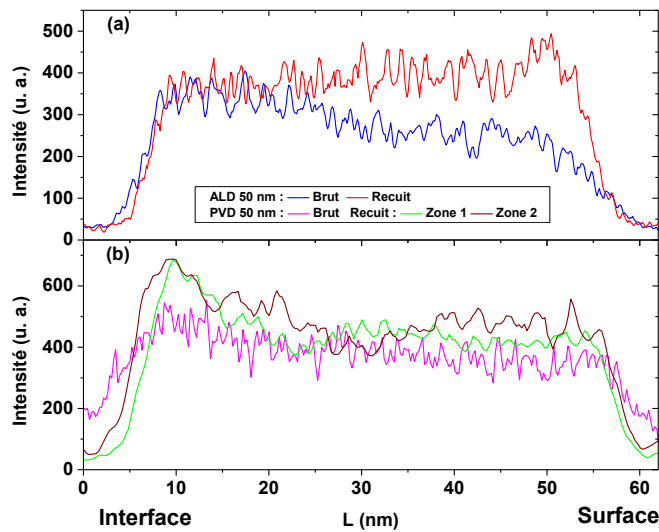


Figure II-36 : profils de répartitions de l'oxygène à partir des cartographies présentés dans la Figure II 28. Les profils issues des dépôts ALD de 50 nm sont tracés dans le graphe (a) et les profils issues des dépôts PVD de 50 nm sont tracés dans le graphe (b).

En résumé, la répartition de l'oxygène est plus uniforme dans les couches ALD que dans les couches PVD. De plus, dans les couches ALD, le recuit homogénéise la distribution soit par rediffusion de l'oxygène initialement présent soit par oxydation en présence de résidus d'oxygène dans l'atmosphère du four. La concentration en oxygène légèrement plus importante en surface serait liée à cette oxydation. A l'inverse, le recuit des couches PVD induit une très forte hétérogénéité de distribution de l'oxygène certainement liée à leur morphologie particulière en « double couche ». La délamination à l'interface intermédiaire de cette

morphologie gêne la rediffusion de l'oxygène lors du recuit vers la surface. Cette configuration favoriserait l'oxydation du substrat par l'oxygène de la couche et expliquerait l'augmentation sensible de l'oxygène à l'interface avec le substrat. Dans ce cas, cela confirme que la contribution de la silice d'interface à la proportion d'oxygène mesurée par RBS/NRA est sous-estimée.

L'analyse EDX étant élémentaire, ces mesures n'apportent pas d'information sur la forme chimique de l'oxygène. Néanmoins, ces cartographies EDX permettent d'éliminer la présence de cavités remplies d'oxygène ou de précipités riches en oxygène de diamètre supérieur à 3 ou 4 nm. Mais la résolution spatiale et la sensibilité de cette analyse ne sont pas adaptées pour la détection de petits agglomérats d'oxygène de 1 à 2 nm de diamètre.

De précédents travaux ont montré la capacité de la sonde atomique tomographique (APT pour *Atom Probe Tomography*) à mettre en évidence des clusters de bore et d'arsenic dans du silicium [Blavette 2016]. Nous avons donc envisagé d'évaluer par APT d'éventuelles ségrégations de l'oxygène à plus petite échelle que celle accessible à l'analyse EDX.

La technique APT est basée sur l'évaporation sous champ des atomes de l'extrémité d'une pointe prélevée sur l'échantillon puis l'identification des atomes par spectrométrie de masse par temps de vol. L'utilisation d'un détecteur 2D permet de remonter à la position d'origine des atomes à la surface de la pointe. La pointe est obtenue par usinage par faisceau d'ions focalisé (FIB) comme pour les lamelles de MET. L'aiguille mesure à son extrémité environ 50 à 100 nm de diamètre. Dans une chambre sous vide poussée, la pointe est soumise à un champ électrique intense (typiquement 40 V/nm) pour induire l'évaporation sous champ des atomes. Cette évaporation est assistée d'un champ électrique impulsionnel ou d'un laser impulsionnel pour les échantillons comportant des matériaux isolants, pour la synchronisation de la mesure de temps de vol. On obtient donc une cartographie 3D de la distribution des atomes dans l'échantillon avec une résolution quasi-atomique. Ainsi la sonde atomique tomographique permet d'analyser les précipités solides [Murayama 1998] ou gradients chimiques [Dmitrieva 2011] présents dans des alliages métalliques ou la répartition des dopants dans les matériaux semi-conducteurs [Holt 2004].

Pour l'analyse d'une couche diélectrique comme le HfO_2 , un dépôt métallique (ici du nickel) est effectué sur la surface de la pointe pour faciliter l'évaporation du matériau lors de son exposition au champ électrique. De plus, l'épaisseur de la couche de diélectrique doit être limitée (ici 25 nm) pour éviter la fracture de la pointe en cours d'analyse. D'autre part la structure « double-couche » des couches PVD constitue également un risque accru de rupture de la pointe.

Néanmoins, les dépôts ALD de 25 nm présentent des caractéristiques chimiques et structurales très proches de leurs homologues de 50 nm (Annexe I).

La mesure a été réalisée sur le dépôt ALD recuit et la reconstruction 3D de la pointe prélevée au sein de ce dépôt est présentée en Figure II-37. Cette reconstruction montre un mélange uniforme des atomes d'oxygène et des atomes d'hafnium confirmant les résultats de cartographie d'oxygène par analyse EDX. Aucun agglomérat, aucune ségrégation d'oxygène n'est détectable. La distribution des concentrations tracée dans le graphique de droite montre que celle-ci est homogène que ce soit pour l'hafnium ou l'oxygène. Les concentrations mesurées permettent d'évaluer un ratio O/Hf de 2,05 voisin de la stœchiométrie, très différent du ratio de 2,3 obtenu par RBS/NRA.

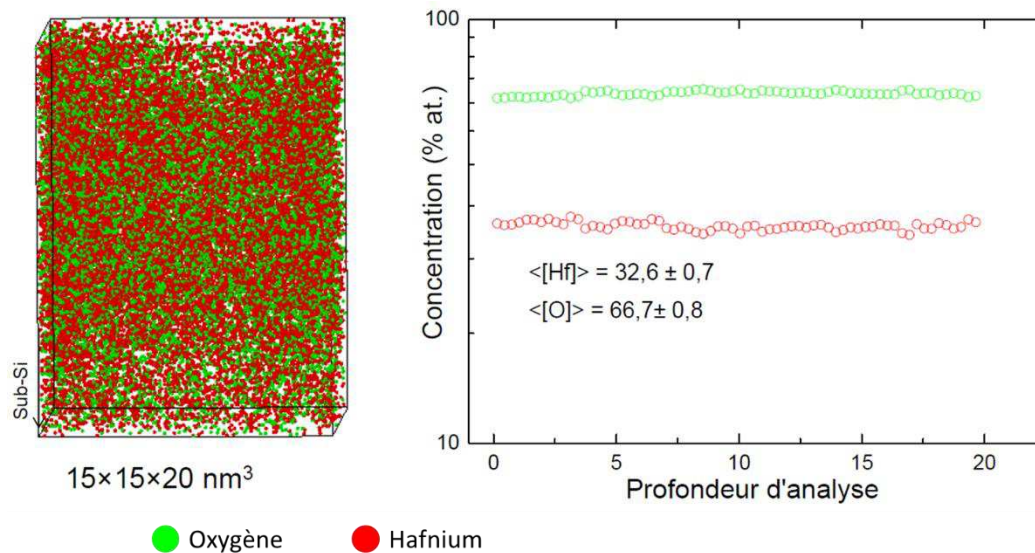


Figure II-37 : analyse en sonde atomique tomographique réalisée sur une couche ALD recuite de 25 nm d'épaisseur. À gauche est montré la reconstruction 3D du volume analysé, à droite, l'évolution de la concentration atomique de l'oxygène et de l'hafnium en fonction de la profondeur d'analyse.

Pour conclure, les mesures infrarouge, EDX et de sonde atomique apportent les informations suivantes sur la suroxygénation du HfO_2 déposés dans le cadre de cette thèse :

- Les liaisons OH ne seraient pas la principale raison de cette sur-stœchiométrie en oxygène, en effet, si ces ions existent avant recuit, ceux-ci semblent disparaître après traitement thermique selon les mesures infrarouges. Cependant, le recuit peut briser les liaisons O-H, et ne laisser que de l'oxygène dans le HfO_2 .
- La présence d'agglomérats d'oxygène est écartée en ce qui concerne les dépôts ALD. En effet, les mesures EDX et de sonde atomique ne permettent pas de démontrer la présence de telles structures. Cependant, il n'est pas impossible que de petits précipités d'oxygène, de taille nanométrique, puissent exister dans les dépôts PVD, n'ayant pu être analysés par sonde atomique.
- Les mesures faites par XPS sur les dépôts de 10 nm et l'examen par sonde atomique d'un film de 25 nm montrent que la concentration d'oxygène rapportée par la RBS/NRA a été surestimée, même si celle-ci ne remet pas forcément en cause la suroxygénation du diélectrique.
- Les cartographies et profils EDX montrent que, notamment pour les dépôts PVD, les régions à l'interface HfO_2/Si sont particulièrement riches en oxygène. Il est alors probable que la couche de SiO_2 située à l'interface soit saturée en oxygène, et que sa contribution à la concentration déduite de la RBS/NRA ait été sous-estimée.
- Enfin, même si les mesures RBS/NRA surestiment la concentration d'oxygène, même si la contribution provenant du SiO_2 a été minimisée, certains dépôts sont tout de même suroxygénés. Cet oxygène en surplus semble ne pas trouver son origine dans la présence d'ions OH^- ni dans la présence de précipités. On peut logiquement envisager que cet oxygène soit situé dans la maille cristalline du HfO_2 , en position interstitielle.

II.2.4. Conclusion

Afin de répondre aux conditions nécessaires pour pouvoir à la fois mener des analyses par spectroscopie d'annihilation de positons sur films de HfO_2 , et à la fois obtenir un matériau aux caractéristiques proches de celles utilisés en microélectronique, des dépôts d'épaisseurs de 10, 25, 50 et 100 nm ont été élaborés. Les épaisseurs de 50 et 100 nm sont dédiés à l'étude par PAS-DBS, afin d'optimiser l'annihilation des positons dans le HfO_2 et de minimiser la contribution du substrat. Des couches plus fines, d'épaisseur 10 et 25 nm

plus proches des valeurs visées en microélectronique, seront analysées par EELS et en PAS-DBS des matériaux plus proches des caractéristiques utilisés en microélectronique.

Les contraintes liées aux conditions de salles blanches, ou de production industrielle en vigueur dans les lieux où les élaborations ont été menées (STMicroelectronics Crolles et CEA-LETI) n'ont pas autorisé la fabrication de dépôts par ALD d'épaisseur supérieure à 50 nm en ALD. Pour atteindre les 100 nm, il a été fait appel à la PVD. Une couche de TiN a été ajoutée afin de reproduire un empilement similaire à celui des transistors HKMG sur certains échantillons. Toujours en raison du respect des contraintes liées à l'environnement de salle blanche ou de productions industrielles, deux machines ont été exploitées pour le traitement thermique. Celui-ci a été choisi de façon à être similaire au procédé industriel d'activation des dopants.

Ces échantillons ont été caractérisés, à l'aide de techniques classiques comme la DRX, la microscopie électronique, la RBS/NRA, ou encore l'EDX et la sonde atomique. Les différentes analyses structurales révèlent l'existence d'importantes différences en termes de structure entre l'ALD et la PVD, avant et après recuit ou encore entre les diverses épaisseurs déposées. En effet, les dépôts ALD de 50 nm présentent un aspect polycristallin, dans l'état brut ou recuit alors que les couches de 10 nm sont davantage amorphes avant recuit. Les matériaux élaborés par PVD montrent une structure complexe en « double-couche » mélangeant amorphe et poly-cristal.

Chimiquement, la majeure partie des dépôts sont sur-stœchiométrique en oxygène. Seuls les films de 10 nm montrent des ratios O/Hf proche de l'équilibre stœchiométrique. Les couches PVD se distinguent des films ALD pour leur enrichissement en oxygène avec des ratios mesurés par RBS/NRA compris entre 2,5 et 3 contre 2,3 pour les dépôts ALD. Plusieurs hypothèses sur la manifestation de ce surplus d'oxygène ont été émises : présence de radicaux OH⁻, agglomérat d'oxygène, contribution de la silice d'interface sous-estimée, oxygène en position interstitielle dans la maille cristalline du HfO₂, surestimation des mesures RBS/NRA. Les analyses menées en spectroscopie infrarouge, EDX et sonde atomique, permettent d'éliminer les hypothèses proposant d'expliquer la suroxygénation et de précipités (du moins pour les dépôts ALD, la présence de petits agglomérats dans le cas des dépôts PVD n'est pas écartée) et par la présence d'hydroxyde pour les échantillons recuits. Ces caractérisations ont permis de révéler une interface HfO₂/Si très riche en oxygène par rapport au reste de l'empilement sur la majeure partie des échantillons. La sonde atomique a également montré que les mesures RBS/NRA surévaluent la concentration d'oxygène dans le HfO₂. Néanmoins, malgré la surestimation, la majeure partie des dépôts semblent sur-stœchiométrique en oxygène, ce qui laisse supposer l'existence d'une forte concentration d'atomes d'oxygène en interstitiel dans ces dépôts.

Finalement, pour l'étude des lacunes d'oxygène, seuls les dépôts de 10 nm présentent un ratio O/Hf stœchiométrique, voire hypoxique après recuit, si l'on se fie aux mesures XPS menées sur ces couches.

II.3. Caractérisation du champ électrique interne

Les empilements élaborés pour cette étude sont susceptibles d'abriter des charges génératrices de champs électriques. La mise en évidence de ces champs s'appuie sur la mise en œuvre de mesures électriques par décharge corona et de simulations sous le logiciel UTOX, techniques décrites ci-dessous. Des mesures plus directes seront également tentées, faisant appel à l'holographie « in-line ». Ces dernières sont présentées en (Annexe III).

II.3.1.1 Mesures électriques par décharge corona

La méthode Corona, connue aussi sous l'acronyme COCOS « *Corona Oxyde Characterisation of Semi-conductor* » est une technique de caractérisation électrique sans contact et pleine plaque [Wilson 2001; Edelman 1998; Schroder 2001; Hoff 1999]. Cette technique permet de caractériser la densité de charge fixe Q_{tot} dans les

diélectriques déposés sur un semi-conducteur ainsi que la densité D_{it} de défauts présents à l'interface entre le semi-conducteur et le diélectrique.

La méthode COCOS permet de mesurer la densité surfacique Q_{tot} de charges présentes dans une couche d'oxyde déposée à la surface d'un semiconducteur ainsi que la densité D_{it} de pièges présents à l'interface. La méthode COCOS est décrite Figure II-38.

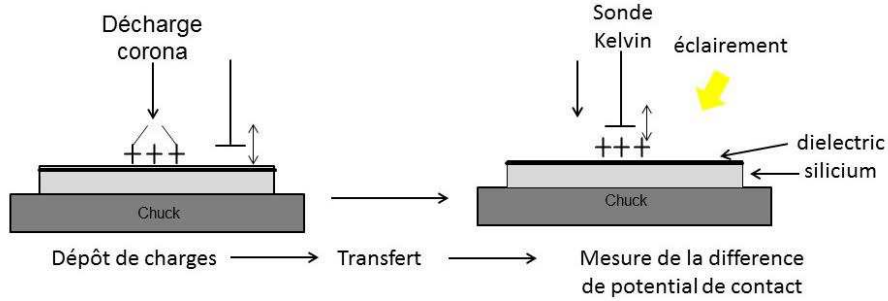


Figure II-38 : Principe simplifié de la méthode COCOS : elle consiste à mesurer séquentiellement les différences de potentiel de contact avec et sans éclairage après le dépôt d'une quantité connue de charges sur une surface de l'ordre du cm^2 .

Cette méthode consiste à mesurer, à l'aide d'une sonde de Kelvin, la différence de potentiel de contact, entre la sonde et la surface, en fonction de la densité surfacique Q_c de charges déposées sur la surface de l'oxyde. Ces charges positives (H_3O^+) ou négatives (CO_3^{2-}) sont créées par effet corona à l'extrémité d'une pointe portée à un potentiel positif ou négatif de quelques dizaines de kV. Pour chaque valeur Q_c les différences de potentiels de contact $V_{CPD}^{(dark)}$ et $V_{CPD}^{(ill)}$ sont mesurés sans et avec illumination. Un exemple de la variation des différences de potentiel de contact en fonction de la charge déposée est donné Figure II-39.

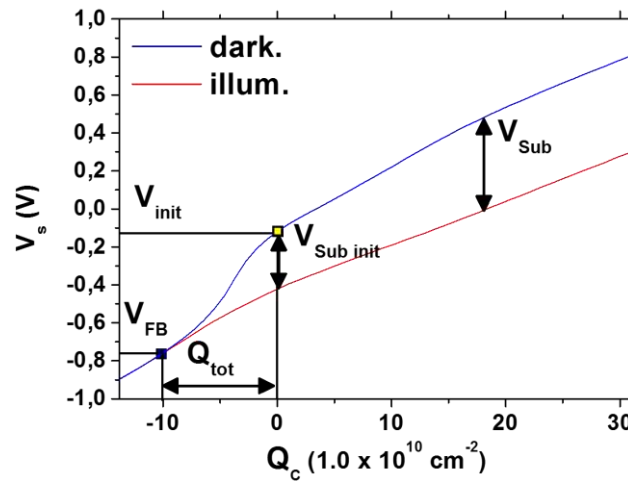


Figure II-39 : Mesure de la différence de potentiel de contact en fonction de la charge déposée : mesure sans illumination (courbe noire) ; mesure sous illumination (courbe rouge). La différence de potentiel de contact V_{init} correspond celle de l'échantillon avant dépôt de charges. La différence de potentiel de contact V_{FB} correspond au potentiel de bandes plates dans le silicium.

En supposant que sous illumination le semiconducteur soit en régime de bande plate, la différence :

$$V_{SB} = V_{CPD}^{(dark)} - V_{CPD}^{(ill)} \quad (II.22)$$

permet de s'affranchir de la chute de potentiel dans l'oxyde et ainsi d'obtenir la chute de potentiel dans le semiconducteur. Ce potentiel V_{SB} est relié à la charge de zone d'espace Q_{CS} par une relation analytique classique. La densité surfacique de charge Q_{tot} contenue dans l'oxyde se déduit de l'équation de neutralité :

$$Q_{ox} = Q_{SC} - Q_C \quad (II.23)$$

Cette égalité permet d'obtenir la densité de pièges :

$$D_{it} = \frac{\Delta Q_{ox}}{\Delta V_{SB}} = \frac{\Delta Q_{it}}{\Delta V_{SB}} \quad (II.24)$$

Lorsque $V_{CPD}^{(dark)} = V_{CPD}^{(ill)}$, le semiconducteur est en régime de bande plate. Dans ces conditions $Q_{sc} = 0$ et l'équation de neutralité permet d'obtenir la valeur Q_{tot} présente dans l'oxyde :

$$Q_{tot} = Q_{ox} \quad (II.25)$$

Les mesures COCOS ont été effectuées à STMicroelectronics sur un équipement de FAaST TM 300 SL de SDI (Semiconductor Diagnostic Incorporation).

II.3.1.2 Simulation de champs électriques par UTOX.

Pour interpréter les résultats de spectroscopie d'annihilation de positons, il est nécessaire d'introduire un champ électrique dans les empilements HfO₂/Si. Ce champ serait créé par des charges fixes piégées dans l'oxyde. Afin de valider cette hypothèse, nous avons simulé les champs électriques créé dans un empilement HfO₂/Si par une répartition des charges fixes dans le diélectrique et à l'interface HfO₂/Si en résolvant l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Phi = - \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (II.26)$$

Avec :

Φ : Potentiel électrostatique

ρ : densité de charge

ε : permittivité

Nous avons utilisé le solveur UTOX, développé à STMicroelectronics [*Garetto 2011*], pour résoudre l'équation de Poisson en 1D. Les principes et les modèles physiques utilisés par ce programme sont détaillés dans les thèses de A. Sousou, et F. Goncalves-Pereira [*Sousou 2014; Goncalves Pereira 2016*].

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, ont été décrits les différents protocoles expérimentaux mis en œuvre pour caractériser les lacunes d'oxygène dans le HfO₂. Dans un premier temps, les trois techniques phares : spectroscopie d'annihilation de positons, spectroscopie des pertes d'énergies, et cathodoluminescence ont été présentés.

Dans un deuxième temps, l'élaboration des différents échantillons et les premières caractérisations été abordées. Cette partie constitue une part importante du travail, que ce soit au niveau de la variété des techniques d'élaborations utilisées, les difficultés rencontrées liées aux contraintes industrielles ou de conditions salles blanches, ou encore par les diverses mesures préliminaires mises en œuvre. De différents dépôts de HfO₂ ont été réalisés en ALD et en PVD sur substrat de silicium, sur plusieurs épaisseurs comprises entre 10, 25, 50 et 100 nm afin d'atteindre des épaisseurs requises pour l'étude en spectroscopie d'annihilation de positons. Un traitement thermique, à 900°C est réalisé d'agir sur la concentration d'oxygène dans le HfO₂. En plus de ces échantillons, une pastille de céramique a été obtenue.

Ces premières mesures ont montré des échantillons aux structures complexes, variables en fonction des méthodes de dépôts utilisées et en fonction de la présence d'un recuit ou non. Les dépôts de faibles épaisseurs sont plutôt amorphes avant recuit, deviennent polycristallin ensuite. La structure des couches de 50 nm diffère selon la technique de déposition utilisée : les dépôts ALD sont majoritairement polycristallins, les dépôts PVD présentent une structure en double-couche avec une surface polycristalline et une base amorphe avant recuit ou composée de petites cristallites après recuit. Les caractérisations chimiques montrent qu'une majeure partie des échantillons présentent un excès d'oxygène, au-delà de deux atomes d'oxygène pour un atome d'hafnium. Seuls les dépôts ALD de 10 nm présentent une composition proche de la stœchiométrie.

Pour conclure ce chapitre, il est proposé une description de différentes techniques de caractérisation et simulation mise en œuvre pour la détermination des propriétés électrostatiques de nos échantillons.

Chapitre III

Étude par spectroscopie d'annihilation de positons

Etude du HfO_2 par spectroscopie d'annihilation de positons

Comme cela a été évoqué précédemment, peu de recherches ont été effectuées sur le HfO_2 en utilisant la spectroscopie d'annihilation de positons, et uniquement quelques résultats obtenus sur des couches minces sont reportés dans la littérature. Les caractéristiques d'annihilation des états délocalisés dans le cristal parfait de HfO_2 ou localisés dans les défauts lacunaires ne sont pas connues et nous ne pouvons que supposer comment évolueraient ces paramètres en présence de défauts du type lacunes d'oxygène. Ce chapitre est donc dédié à l'étude du HfO_2 par spectroscopie d'annihilation de positons.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à l'étude d'un matériau massif et de couches épaisses de HfO_2 menée afin de pouvoir extraire le plus de connaissances possibles du comportement de ce matériau lorsqu'il est soumis à un faisceau de positons. L'impact de la technique de dépôt et du recuit y est également traité. La deuxième partie présente une étude plus approfondie d'effets indirects de la défectuosité des couches de HfO_2 au travers d'une investigation sur les champs électriques présents au sein de nos échantillons. Les mesures PAS-DBS sont complétées par des mesures électriques sans contact par décharge corona et par des simulations de champs électriques dans des empilements typiques de nos échantillons.

III.1. Profils d'implantation des positons

Il est important de connaître le profil d'implantation dans la matière d'un positon d'énergie E pour évaluer la profondeur sondée. Pour chaque matériau, le profil a donc été calculé selon les équations exposées dans le chapitre II (II.1.1.1.c).

III.1.1. Profil d'implantation des positons dans le HfO_2

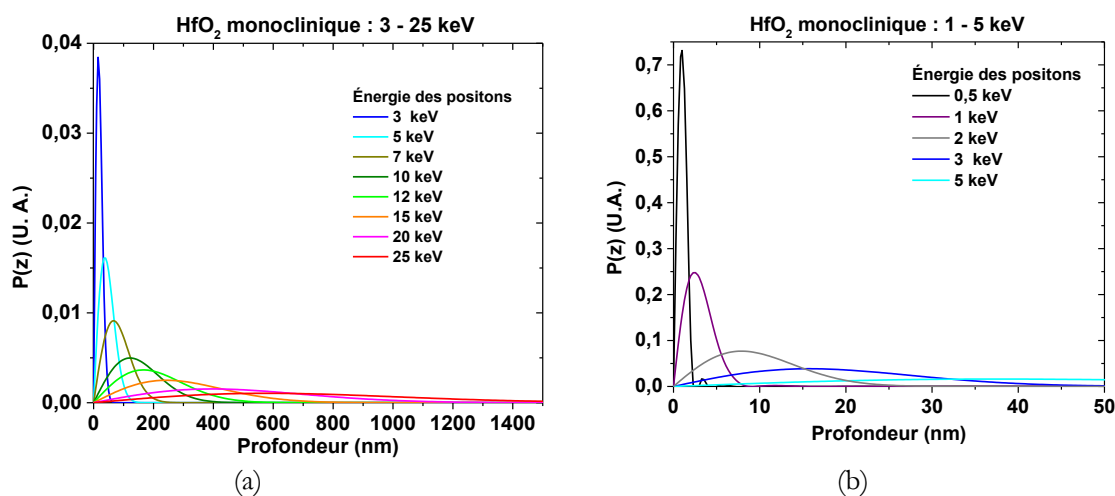


Figure III-1 : Profils d'implantation des positons dans le HfO_2 de densité $9,68 \text{ g.cm}^{-3}$, pour une énergie incidente E comprise entre 3 et 25 keV en (a), entre 0 et 5 keV en (b). Les profils pour les plus faibles énergies sont tracés pour les 50 premiers nm dans le zoom.

Ces profils d'implantation sont étroits pour les positons de faible énergie puis s'élargissent quand l'énergie incidente des positons augmente. Ainsi la résolution en profondeur se dégrade quand la profondeur sondée augmente. Dans le HfO_2 , lorsque l'énergie maximale du faisceau de positons est utilisée (25 keV), les particules auront une probabilité maximale d'être thermalisés aux environs de $0,6 \mu\text{m}$ de profondeur, et les positons de 25 keV pourront perdre leur énergie cinétique jusqu'à approximativement $1,5 \mu\text{m}$ sous la surface. A contrario, 99% des positons de 5 keV seront thermalisés dans les 100 premiers nanomètres de HfO_2 . Pour les films plus minces, de 50 et 25 nm, des positons de plus faible énergie, respectivement, 3 et 2 keV sont nécessaires pour les sonder. Pour une couche de 10 nm, l'énergie doit rester inférieure ou égale à 1 keV seulement, indiquant qu'un film d'une telle épaisseur n'est que peu visible via une mesure PAS-

DBS. Il est important de noter que les positons peuvent encore diffuser dans la matière avant de s'annihiler (voir chap II §II.1.1).

Ainsi un positon de 5 keV par exemple qui aura perdu son énergie cinétique à 50 nm de profondeur pourra encore parcourir une distance caractérisée par la longueur de diffusion effective L_+ et éventuellement retourner vers la surface ou se diriger plus en profondeur.

III.1.2. Profil d'implantation dans le silicium

Le silicium fait office de substrat pour tous les échantillons élaborés pour cette thèse. Il est donc nécessaire de connaître également les profils d'implantation dans ce matériau. Ces derniers sont tracés dans la Figure III-2.

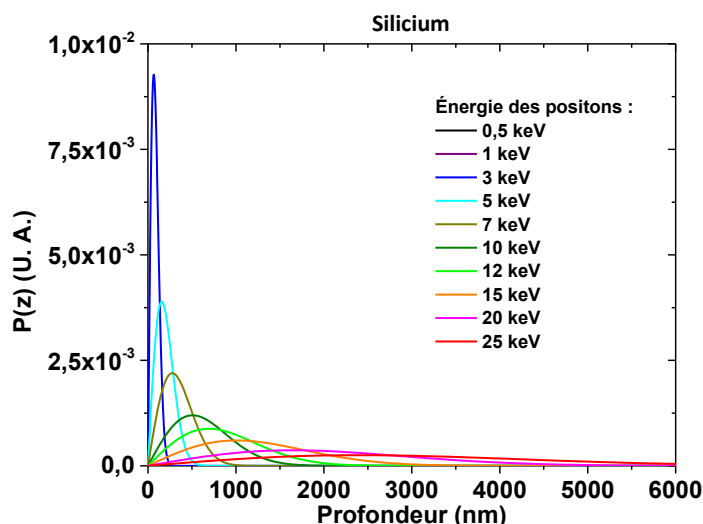


Figure III-2 : Profils d'implantation des positons d'énergie incidente E comprise entre 0.5 et 25 keV dans le Si (densité : $2,33 \text{ g.cm}^{-3}$).

Nous avons vu précédemment, dans le paragraphe III.1.1, que des films de HfO_2 , sont facilement traversés par les positons pour des énergies supérieures à 1 keV et 5 keV pour respectivement 10 nm ou 100 nm d'épaisseur. Utilisé comme substrat, le silicium est donc largement sondé pour la gamme d'énergie couverte pour les mesures PAS-DBS (0.5-25 keV). Pour exemple, des positons accélérés à 5 keV s'enfonceront à une profondeur moyenne de 250 nm dans le Si (Figure III-2), et pourront atteindre une profondeur de 500 nm. Pour une énergie de 25 keV, les particules s'annihileront après avoir parcouru en moyenne $2,5 \mu\text{m}$ dans le substrat, et pourront même s'enfoncer jusqu'à près de $6 \mu\text{m}$ sous la surface de l'échantillon.

III.2. Premières analyses

III.2.1. Mesures sur HfO_2 massif et sur couches minces

III.2.1.1 Mesure de HfO_2 massif

Afin de mieux connaître le comportement du positon dans ce matériau, une pastille de céramique de HfO_2 a été mesurée. Il s'agit d'une céramique élaborée à base de poudre d'oxyde frittée à chaud à 1000°C dans l'air ambiant. Cette céramique a été polie puis à nouveau recuite à 1000°C , toujours à l'air ambiant, pour neutraliser les défauts dus au stress mécanique apparus durant le polissage. La céramique présente alors une densité de 78% de la densité théorique du HfO_2 et une pureté de 99,995%.

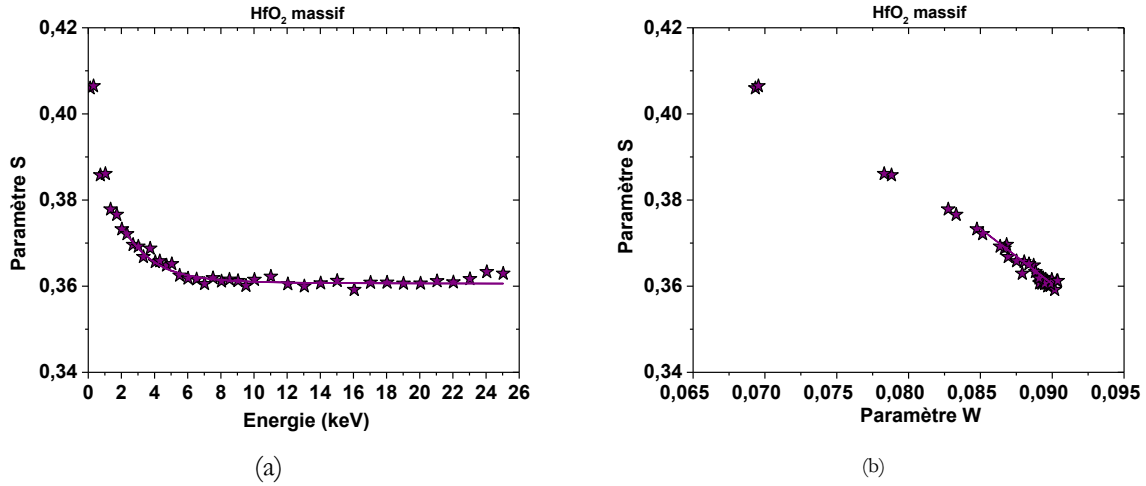


Figure III-3 : Fraction d'annihilation de paires positon-électron de faible moment S mesurées sur la céramique de HfO_2 , (a) en fonction de l'énergie incidente des positons. (b) : en fonction de la fraction d'annihilation de paires positon-électron de fort moment W .

Les mesures DBS-PAS sur la céramique de HfO_2 sont présentées sur la Figure III-3. Après un effet de surface important pour les énergies comprises entre 0 et 6 keV, les paramètres se stabilisent à une valeur de S reflétant les caractéristiques d'annihilation dans le volume HfO_2 . W varie de façon inverse et n'est pas tracé dans la Figure III-3. Sur le graphe $S(W)$ (voir Figure III-3-b) les points S, W sont alignés sur une droite quelle que soit l'énergie des positons. Cette droite lie les caractéristiques d'annihilation de la surface et du volume de la céramique HfO_2 . Les valeurs de S et W dans le volume de la céramique sont les suivantes : $S_{\text{vol}} = 0,3606$ et $W_{\text{vol}} = 0,08998$ (valeurs correspondantes au plateau pour énergie supérieure à 6 keV). Après ajustement des données par VEPFIT, la longueur de diffusion effective du positon trouvée est de 16 nm. Cette valeur est plus longue que celle proposée par Uedono *et al* [Uedono 2005], qui est de seulement 1 nm. Cependant, elle reste courte par rapport aux longueurs de diffusion intrinsèques observées dans des matériaux présentant une concentration de défauts négligeable (environ 100 nm dans le tungstène, 230 nm pour le Si type n). Ces résultats suggèrent que cette pastille ne correspond pas à un HfO_2 sans défaut. Il faut d'abord noter que cette céramique est poreuse (voir images MEB Figure III-4).

Sur la Figure III-4 (c) et (d) nous pouvons constater, que la densité de la céramique n'est pas homogène : la taille des grains est dans la gamme de 0,5 à 2 μm . Entre ces grains, des pores aux tailles comprises entre approximativement 0,2 et 1 μm sont aussi observées. D'après les profils d'implantation, une épaisseur de 1,5 μm suffit pour que les positons d'une énergie comprise entre 0 et 25 keV puissent s'annihiler dans le HfO_2 . Si l'on suppose que la longueur de diffusion intrinsèque dans le HfO_2 est du même ordre de grandeur que celle observée pour d'autres matériaux, la taille des grains de cette céramique est suffisamment importante pour que la majorité des positons s'annihile dans ces derniers. De plus, la mesure PAS-DBS s'effectuant sous vide secondaire, il est possible que les éventuelles substances adsorbées dans ces pores, se soient évaporés. Les positons transitent alors à travers ces volumes libres vides sans perdre d'énergie avant de rencontrer un grain de HfO_2 . Les paramètres PAS-DBS mesurés reflèteraient en grande partie, les caractéristiques d'annihilation du HfO_2 au sein d'une maille monoclinique, non parfaite si l'on en juge par la longueur de diffusion effective courte déterminée dans cette céramique. Cette courte longueur de diffusion effective indique un piégeage des positons dans les grains et donc la présence de défauts dont la nature reste inconnue. Ils peuvent correspondre à des accepteurs ioniques comme des interstitiels d'oxygène chargés négativement ou à des défauts lacunaires.

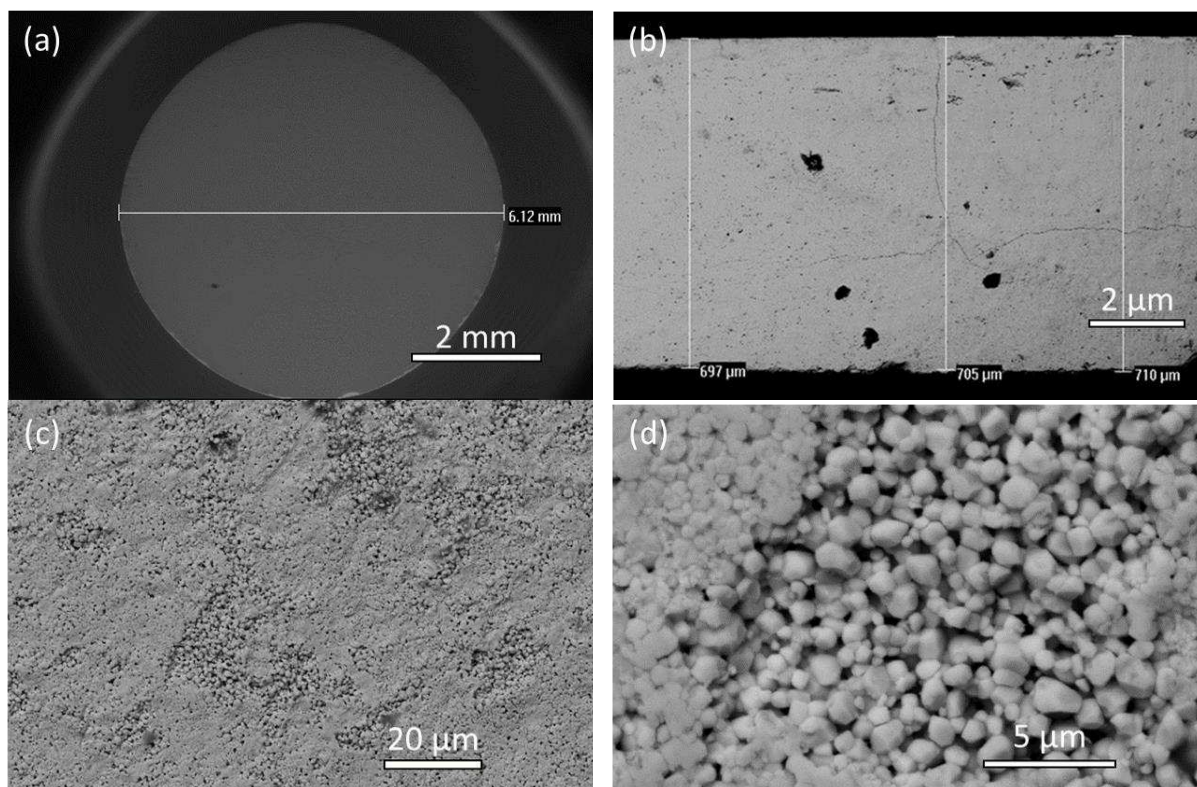


Figure III-4 : Images MEB de la pastille en céramique de HfO₂. (a) : Vue de la pastille entière. (b) : vue de la tranche. (c) et (d) : vue de la surface à différents grossissements.

Un comportement équivalent a été observé dans une autre céramique le dioxyde d'uranium (UO₂) [Labrim 2006; Labrim 2007]. Une longueur de diffusion effective d'environ 10 nm a été mesurée dans des frittés recuits à haute température de densité 10.76 g.cm⁻³ soit 98% de la densité théorique. Des études en fonction de la stœchiométrie des pastilles d'UO₂ ont été réalisées récemment [Onofri 2016]. Elles ont montré que ces pièges sont reliés à un ratio O/U supérieur à 2. Ils pourraient être des interstitiels d'oxygène chargés négativement pour une valeur de O/U proche de 2 et des complexes d'atomes d'oxygènes ordonnés en cuboctaèdres pour de forts écarts à la stœchiométrie. Ces études montrent aussi que les caractéristiques d'annihilation obtenues pour ces frittés légèrement sur-stœchiométriques sont très proches de celles du réseau parfait dans UO₂.

De plus des mesures PAS-DBS ont été réalisées en juillet 2017 sur des pastilles de HfO₂ fournies par la société Neyco avec une densité égale à 81% de la densité théorique. Les courbes S(E) et W(E) sont équivalentes à celles reportées pour le fritté ITU dans la figure Figure III-3.

En conclusion les pastilles frittées présentent une longueur de diffusion effective des positons courte qui suggère la présence de pièges dont la nature est plus probablement de type interstitiel d'oxygène chargés négativement. Les caractéristiques S_{vol} et W_{vol} obtenues dans les frittés de HfO₂ seront considérées comme références pour l'étude des couches minces.

III.2.1.2 Mesures de couches de HfO₂

Nous nous intéressons maintenant aux couches fines de HfO₂. Pour rappel, ces couches ont été déposées sur des substrats de silicium dopés bore présentant différents niveaux de dopage. Les accepteurs B⁻ peuvent constituer des pièges pour les positons, il est donc important, de bien connaître ces niveaux de dopage qui pourront avoir des effets sur la diffusion du positon dans les substrats et une fraction de ces positons pourra revenir vers la couche HfO₂ et s'y annihiler.

III.2.1.2.a Caractéristiques d'annihilation des substrats de Silicium

Trois types de wafers de silicium ont été utilisés en guise de substrat : deux sortes de wafers de 300 mm de diamètre, un provenant de STMicroelectronics à Crolle, et un du CEA. Un lot de wafers de diamètre 200 mm, proviennent du CEA également.

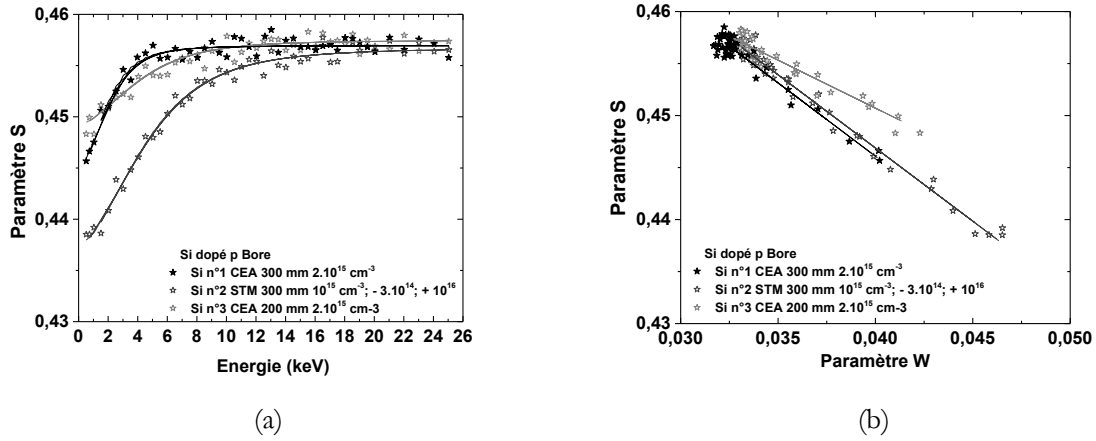


Figure III-5 : Fraction d'annihilation de paires positon-électron de faible moment S mesurées sur les différents substrats de silicium, (a) en fonction de l'énergie incidente des positons. (b) : en fonction de la fraction d'annihilation de paires positon-électron de fort moment W mesurées en face arrière des empilements élaborés pour cette étude.

Le silicium est supposé être du même type, dopé p, au bore, à une concentration de $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La concentration de bore, donnée par les fournisseurs est plus incertaine pour les wafers de STMicroelectronics, elle devrait être comprise entre 10^{14} et 10^{16} cm^{-3} approximativement. Cependant, la mesure PAS-DBS peut être sensible à de faibles variations de concentration de dopants, ce qui peut conférer différentes caractéristiques d'annihilation. Pour évaluer au mieux les caractéristiques d'annihilation de positons dans les couches minces de HfO_2 , il sera nécessaire d'ajuster les valeurs expérimentales de $S(E)$ et $W(E)$. Il est donc important de connaître les caractéristiques propres à chaque type de silicium pour la suite de cette étude. Les faces arrière d'empilements élaborés pour cette étude décrits dans le chapitre précédent ont été mesurées.

Surface	Volume	
	Si n°1 300 mm CEA $L_{\text{diff}} = 45 \text{ nm}$ Dopage p bore $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$S_v = 0,4569$ $W_v = 0,3231$
	Si n°2 300 mm STM $L_{\text{diff}} = 204 \text{ nm}$ Dopage p bore $10^{14} \text{ à } 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$S_v = 0,4567$ $W_v = 0,3303$
	Si n°3 200 mm CEA $L_{\text{diff}} = 165 \text{ nm}$ Dopage p bore $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$S_v = 0,4575$ $W_v = 0,3269$

Figure III-6 : Caractéristiques d'annihilation S , W et la longueur de diffusion effective L_{eff} pour chaque substrat de silicium.

La Figure III-5 montre les caractéristiques d'annihilation S et W mesurées en fonction de l'énergie sur les différents substrats de silicium utilisés dans cette étude. Celle-ci révèle des caractéristiques très proches dans

le volume (25 keV) pour les 3 types de substrat, mais des caractéristiques de surface qui diffèrent selon leur origine. Les courbes $S(E)$ $W(E)$ ont été ajustées avec le logiciel VEPFIT. Etant donné que ces mesures ont été faites sur des faces arrière, ces variations peuvent être dues à différentes qualités de surfaces : oxyde natif plus ou moins épais, rugosité plus ou moins importante... Concernant la rugosité, la majeure partie des faces arrière sont polies « miroirs » tandis que celle du substrat n°3 présente une rugosité telle, qu'elle ne permet pas de réflexion totale de la lumière visible. Cette différence de topographie de surface peut expliquer la tendance différente pour le silicium du substrat de 200 mm de diamètre par rapport aux autres substrats, telle qu'observée sur le graphique $S(W)$.

Ainsi, les caractéristiques d'annihilation de positons de chaque substrat de silicium sont récapitulées dans la Figure III-6. Ces valeurs seront utilisées dans le traitement réalisé avec VEPFIT des données mesurées sur les empilements HfO_2/Si utilisant ces substrats.

III.2.1.2.b Caractéristiques d'annihilation dans la couche de HfO_2 de 50 nm déposée par PVD

La Figure III-7, ci-dessous, montre la mesure PAS-DBS d'une couche de HfO_2 de 50 nm d'épaisseur déposée par PVD sur un substrat de silicium n°3. Cet échantillon n'a pas subi de recuit. La fraction S décroît pour des énergies de positons comprises entre 0.5 et 1 keV, avant d'atteindre un minimum, et de rester proche de cette valeur pour des énergies allant de 1 à 2 keV. Au-delà de cette énergie, S augmente avant d'atteindre un palier stable pour des énergies supérieures à 20 keV. De 0.5 à 1 keV, les paramètres d'annihilation sont influencés par la surface de l'échantillon. En effet, pour ces énergies, la profondeur sondée ne dépasse pas les 5 à 7 nm. Les caractéristiques d'annihilation sont alors sensibles à la rugosité et aux caractéristiques d'annihilation de la surface présentant éventuellement des défauts, des impuretés adsorbées...

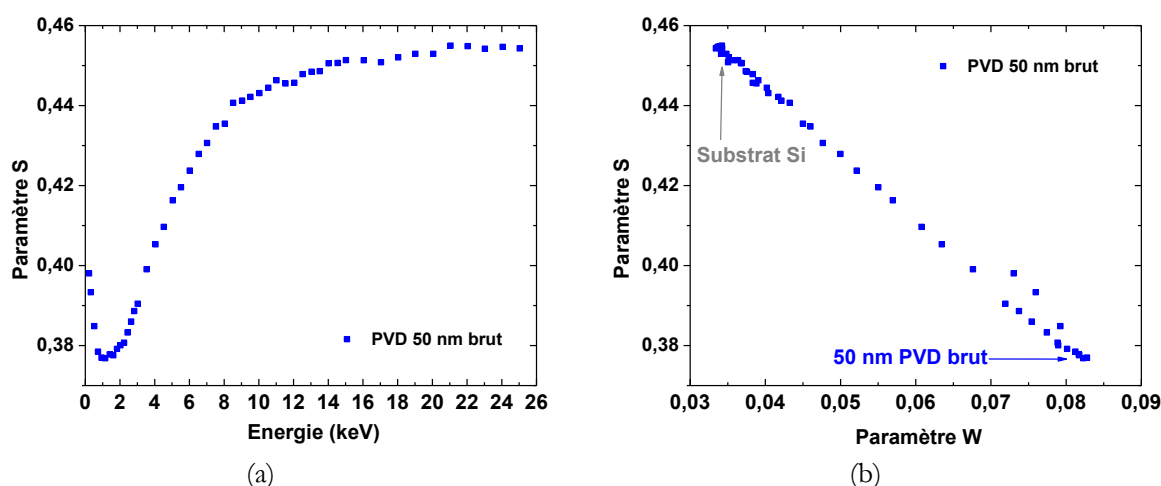


Figure III-7 : Fraction d'annihilation de paires positon-électron de faible moment S mesurée sur une couche de HfO_2 de 50 nm d'épaisseur déposée par PVD sur le substrat Si n°3, (a) en fonction de l'énergie incidente des positons. (b) : en fonction de la fraction d'annihilation de paires positon-électron de fort moment W montrant aussi les « points couches » de chaque matériau présent dans cet échantillon.

Le minimum en S atteint entre 1 et 2 keV correspond probablement à une probabilité d'annihilation maximale dans la couche de HfO_2 , probablement sans perturbation provenant de la surface ou du substrat, si l'on en juge par les profils d'implantation. En effet, pour ces énergies, (<3 keV) les positons sondent essentiellement le volume de la couche de l'oxyde métallique. Pour les énergies de 3 à 20 keV, les positons sondent à la fois la couche de HfO_2 , mais aussi le substrat de Si, avec une proportion d'annihilation dans le substrat qui augmente avec l'énergie des positons. S croît et tend à rejoindre les valeurs du Si pour les

énergies approchant et dépassant les 20 keV. Ce résultat est cohérent avec les profils d'implantation dans le HfO_2 , où pour des énergies de 4 keV et plus, les positons sondent des profondeurs supérieures à 50 nm, donc une épaisseur de substrat croissante. Cependant pour un faisceau compris entre 2 et 3 keV, les positons sondent déjà le substrat alors que les profils d'implantation à ces énergies suggèrent que les positons devraient être thermalisés dans les 50 nm de HfO_2 . Cela pourrait être dû à l'épaisseur de la couche qui serait plus faible que celle attendue, mais les images MEB et MET ainsi que les mesures d'épaisseur par XRR révèlent que ce n'est pas le cas. Cette différence peut être due au fait que les profils d'implantation ne prennent pas en compte la diffusion du positon après la perte de son énergie cinétique ni les effets de champ électrique. D'une part d'après les mesures faites sur la pastille de céramique dans le paragraphe précédent, la longueur de diffusion dans le HfO_2 , pourrait dépasser les 16 nm, et une petite partie des positons thermalisés dans HfO_2 pourrait diffuser vers le substrat et s'annihiler dans la petite couche de silice existant à l'interface ou bien passer dans le substrat. D'autre part la longueur de diffusion effective du substrat de Si est de 165 nm, une fraction de positons thermalisés dans le substrat peut donc diffuser vers la couche de HfO_2 et s'y annihiler. Enfin un champ électrique induit à l'interface entre la couche et le substrat ou dans la couche elle-même pourrait influencer le parcours du positon, en facilitant sa transition vers le substrat, alors que la particule n'a théoriquement pas assez d'énergie pour atteindre le Si.

III.2.1.3 Comparaison des mesures sur les couches PVD et discussion de l'effet de l'épaisseur

La Figure III-8 (ci-dessous) présente les mesures PAS-DBS sur plusieurs couches PVD de 25, 50 et 100 nm d'épaisseur, comparées avec les caractéristiques relevées sur la céramique de HfO_2 . Sur le dépôt de 100 nm, S marque un palier à $S_{\min}$ entre 1 et 3 keV, qui pourrait être considéré comme caractéristique de l'annihilation dans la couche de HfO_2 , avant de croître vers les caractéristiques du Si. Comme pour la couche de 50 nm, le palier est plus court que celui prévu par les profils d'implantation et ce certainement pour les mêmes raisons que celles énoncées dans le paragraphe précédent. Concernant la couche de 25 nm, le palier associé à l'annihilation dans le HfO_2 ne se résume qu'à un ou deux points logés au fond d'un minimum entre les effets de surface et les caractéristiques du substrat.

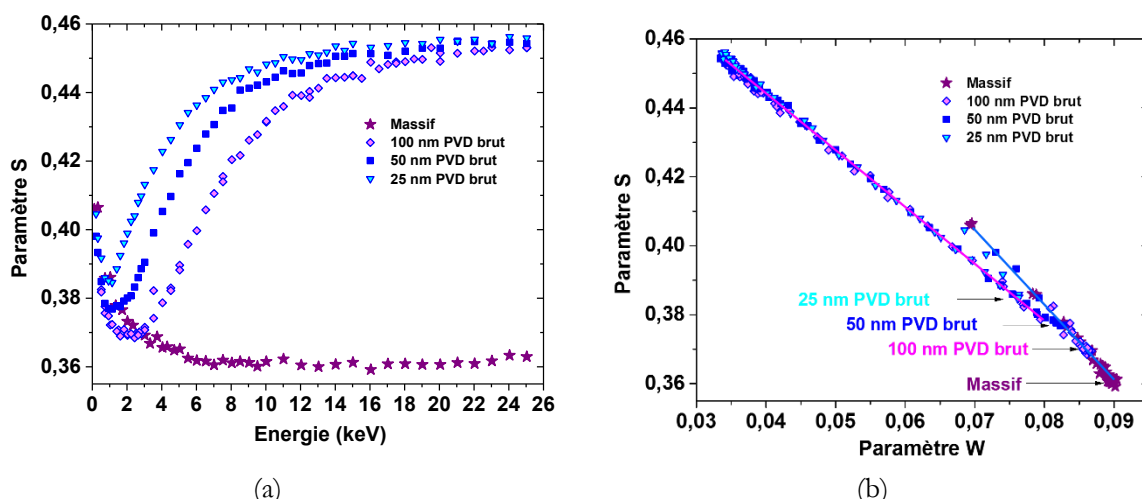


Figure III-8 : Fraction d'annihilation de paires positon-électron de faible moment S mesurée sur des couches de HfO_2 d'épaisseur 25, 50 et 100 nm déposées par PVD sur le substrat Si n° 3, (a) en fonction de l'énergie incidente des positons. (b) : en fonction de la fraction d'annihilation de paires positon-électron de fort moment W montrant aussi les « points couches » de chaque matériau présent dans ces échantillons. Ces mesures sont comparées à celles obtenues pour HfO_2 massif.

Nous pouvons remarquer que la fraction $S_{\min}$ mesurée à l'énergie à laquelle la probabilité d'annihilation des positons est maximale dans la couche de HfO_2 (dans le domaine d'énergie du minimum observé sur les courbes $S(E)$) décroît avec l'accroissement de l'épaisseur de la couche, pour arriver à un minimum pour la

céramique. Cette évolution est également bien visible sur le graphe $S(W)$ (voir Figure III-8-b)). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence entre les films et la céramique.

Une première explication pourrait être la différence de la structure des dépôts et de la céramique. Pour la céramique nous avons vu plus haut au chapitre III.2.1.1 que les paramètres PAS-DBS mesurés reflèteraient en grande partie, les caractéristiques d'annihilation du HfO_2 au sein d'une maille monoclinique, non parfaite si l'on en juge par la longueur de diffusion effective courte déterminée dans cette céramique.

Concernant les films de 100, 50 et 25 nm d'épaisseur, les images MEB et MET ont révélé une structure complexe de couches constituées de petit grain d'environ 15 à 50 nm de diamètre, avec de nombreux joints. Les dépôts PVD de 50 et 100 nm présentent même une structure en double couche avec une « sous-couche » proche du substrat composée de petites cristallites de quelques nm, dans une matrice d'amorphe ; et une « sous-couche » proche de la surface, constituée quant à elle, de grains plus gros, atteignant les 25 à 50 nm de diamètre. Ces structures ont probablement, en leur sein de nombreux défauts de vide pouvant être situés aux nombreux joints de grains, ou bien localisés à l'interface entre les deux « sous-couches ». Ces défauts seraient très probablement absents dans les grains de taille micrométrique de la pastille de céramique. L'augmentation de la valeur de S_{min} pour les films par rapport à l'échantillon massif serait alors une conséquence de la structure de ces couches.

Une deuxième explication, pouvant être complémentaire à la première, pourrait être liée au fait que les valeurs S_{min} et (respectivement W_{max}) mesurées dans les minima (respectivement maxima) associés aux caractéristiques d'annihilation de la couche de HfO_2 , même de 100 nm d'épaisseur, puissent être mélangées avec les caractéristiques d'annihilation de la surface et du substrat de Si. Ce phénomène serait d'autant plus important que le film diminue en épaisseur. Cela pourrait se corrélérer avec le fait que le S_{min} augmente lorsque l'épaisseur décroît. De plus, sur le graphe $S(W)$ de la Figure III-8 (b), la plupart des points S , W sont alignés sur une droite entre le « point-couche » du Si et celui de la céramique de HfO_2 , ce qui pourrait être un indice en faveur de l'hypothèse du non affranchissement de la contribution du substrat.

III.2.1.4 Conclusion

L'examen de ces premiers échantillons, à savoir la céramique de HfO_2 , et les films PVD d'une épaisseur décroissante, ont permis d'une part, d'obtenir les caractéristiques d'annihilation dans un HfO_2 monoclinique, et d'autre part d'investiguer la possibilité de mesures PAS-DBS sur des films minces. Les caractéristiques extraites de la céramique ont révélé des valeurs de S et W qui pourraient être proches de celles d'un HfO_2 monoclinique sans défaut, et ont donné une estimation de la longueur de diffusion effective dans ce même matériau.

Sur les films mesurés, les paliers reflétant une probabilité maximale d'annihilation des positons dans le film de HfO_2 respectent grossièrement les prédictions des profils d'implantation des particules. Cependant le régime transitoire vers les caractéristiques du Si intervient pour des énergies plus basses que prévu. Cela pourrait être la conséquence d'une longueur de diffusion effective assez importante, ou bien de la présence de défauts organisés de telle façon à faire apparaître un champ électrique interne au film ou à l'interface. Ce phénomène est alors observable sur toutes les épaisseurs mesurées dans cette première partie de l'étude. Les fractions S_{min} augmentent (en parallèle, W_{max} diminue) quand l'épaisseur des couches diminue, la valeur de S de la céramique étant la plus faible. La structure plus hétérogène dotée de zones hébergeant probablement des défauts de vides (nombreux joints de grains, structure en « double couche » avec interface...), présentée par les dépôts, pourrait expliquer cette augmentation de S_{min} . Une autre explication probable, implique l'existence d'un champ électrique suffisamment important pour permettre aux positons de retourner vers la surface ou de migrer vers le substrat. Le palier correspondant à la probabilité maximale d'annihilation des positons dans le HfO_2 observé dans les films minces pourrait être parasité par les caractéristiques de surface, et par celles du substrat de Si. Les graphes $S(W)$ semblent appuyer cette hypothèse. A noter que ces deux phénomènes peuvent coexister.

III.2.2. Impact des étapes technologiques

Ce sous chapitre est dédié à l'étude des caractéristiques d'annihilation dans des couches déposées par ALD sur un substrat Si n°1 et de l'effet des recuits sur ces caractéristiques.

III.2.2.1 Effet de la technique de dépôt

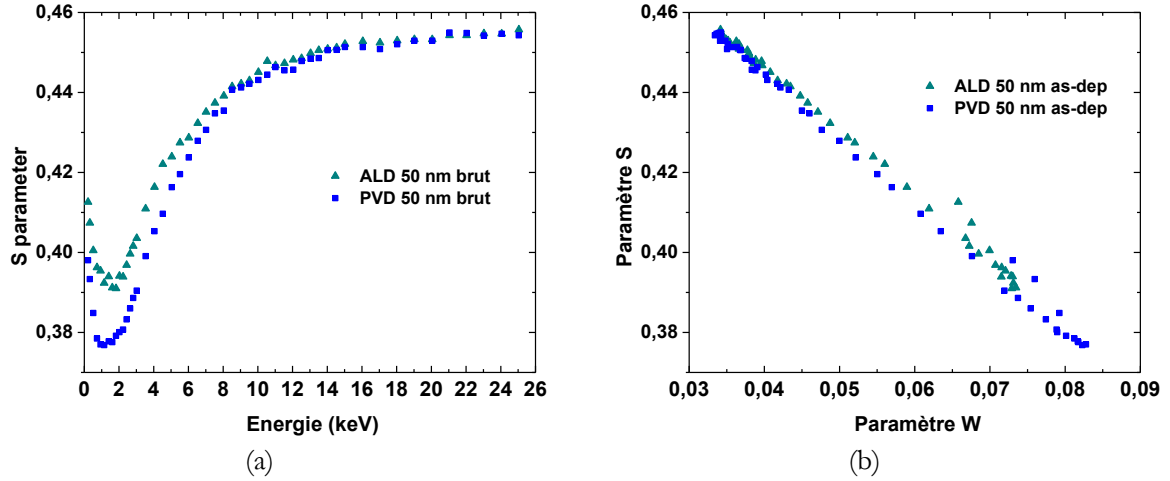


Figure III-9 : Fraction d'annihilation de paires positon-électron de faible moment S mesurée sur des couches de HfO_2 d'épaisseur 50 nm déposées par ALD et PVD sur le substrat Si n° 1 et 3 respectivement, (a) en fonction de l'énergie incidente, (b) : en fonction de la fraction d'annihilation de paires positon-électron de fort moment W .

Dans la Figure III-9, sont tracées les mesures PAS-DBS effectuées sur deux films de 50 nm, l'un étant déposé par PVD, l'autre par ALD. Ces couches n'ont pas subi de recuit. Si la variation du paramètre S , se comporte grossièrement de façon similaire pour les deux empilements, la valeur de $S_{\min}$ est cependant plus élevée pour la couche ALD. Cette augmentation de $S_{\min}$ pourrait suggérer une défektivité plus grande pour la couche déposée par ALD par rapport à celle déposée par PVD. Cela peut paraître très surprenant, car les images MEB et MET semblent révéler une structure plus chaotique pour les couches PVD. De plus, la DRX et la XRR présente le film PVD comme moins cristallisé et moins dense (voir chapitre II, § II.2.3.1.a). Cette différence positive des valeurs de $S_{\min}$ du film ALD par rapport au film PVD pourrait être due à différents phénomènes.

- i. Si l'on s'appuie sur les caractérisations chimiques faites par RBS et NRA, les films PVD présentent une sur-stœchiométrie importante en oxygène avec un ratio O/Hf de 2,6 contre 2,3 pour la couche ALD, ainsi que des impuretés de zirconium et d'argon (voir chapitre II § II.2.3.3.a) D'après les conclusions posées dans le chapitre II (§II.2.3.3.b), nous pouvons alors spéculer que des atomes d'oxygène soient en site interstitiel. Ces interstitiels, I_o , pourraient être chargés négativement et jouer un rôle de pièges vis à vis des positons conduisant à compenser le piégeage dans des défauts dits de « volume libre » et à rabaisser les caractéristiques d'annihilation (voir la discussion au chapitre III.1.1). Il se pourrait donc que la couche PVD présente aussi des défauts dits de volume libre mais leurs caractéristiques d'annihilation ne pourraient pas être détectées à cause de la très forte sur-stœchiométrie. Dans ALD le ratio global O/U est plus faible que dans la couche PVD, les positons pourraient donc être plus sensibles à la présence de défauts ponctuels dits « de volume libres » dans l'ALD qu'à la structure chaotique du film PVD.
- ii. L'existence de défauts chargés dans le HfO_2 , organisés de façon à créer un champ électrique et influencer le comportement du positon dans l'oxyde métallique pourrait aussi expliquer les différences entre les résultats obtenus sur la couche ALD et la couche PVD (voir chapitre II description effet champ électrique sur le parcours des positons, § II.1.1.3).

III.2.2.2 Effet du recuit

Comme vu dans le chapitre I (§ I.3.2), les lacunes d'oxygène semblent se former durant un recuit sous atmosphère anoxique. Dans la suite, l'effet du recuit sous une faible pression de N_2 (chapitre II §II.2.2) est étudié sur des films de HfO_2 de 50 nm d'épaisseur, déposés par ALD et PVD. Les mesures PAS-DBS sur les films recuits sont comparées aux résultats obtenus sur les mêmes films avant recuit dans la Figure III-10.

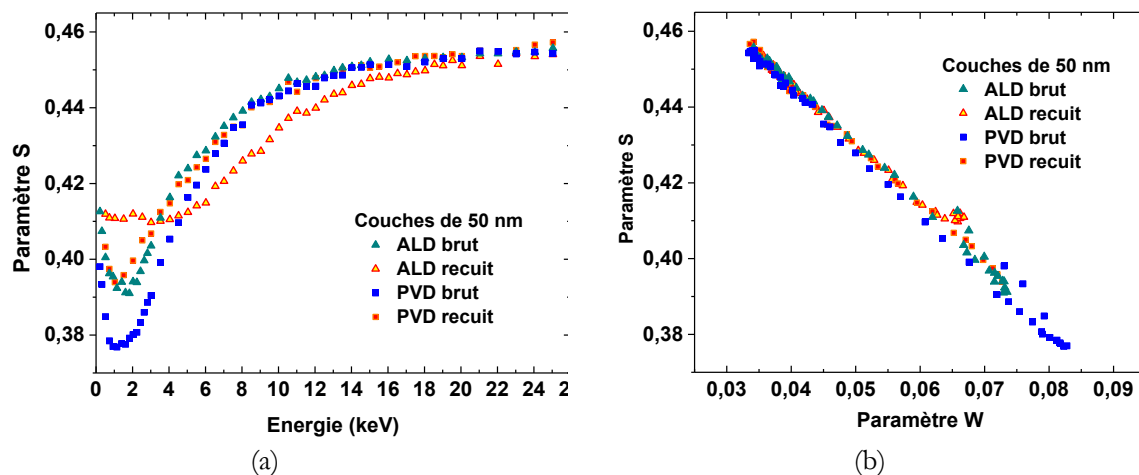


Figure III-10 : Fraction d'annihilation de paires positon-électron de faible moment S mesurée sur des couches de HfO_2 d'épaisseur 50 nm déposées par ALD et PVD sur le substrat Si n° 1 et 3 respectivement avant et après recuit à un palier de 600°C pendant 60 s, et un pic à 900°C pendant 10 s sous azote, (a) en fonction de l'énergie incidente des positons. (b) : en fonction de la fraction d'annihilation de paires positon-électron de fort moment W .

Après recuit, les caractéristiques d'annihilation du film PVD sont modifiées. La fraction S est plus élevée après recuit entre 0.5 et 8 keV, et se rapproche des valeurs obtenues sur le film ALD avant recuit. Bien que globalement la forme de la courbe $S(E)$ reste relativement proche de celle de l'échantillon non recuit, quelques différences sont visibles. Une première différence concerne le palier où la probabilité d'annihilation dans la couche est maximale (caractéristique de l'annihilation associée au HfO_2). Il est plus court, se résumant à quelques points formant un « fond de vallée » entre les caractéristiques de surface et celles du substrat de Si. En effet, la courbe débute sa phase transitoire vers les caractéristiques du substrat dès 1,5 keV. La courbe $S(E)$ acquise sur la couche PVD 50 nm recuite rappelle celle obtenue dans un échantillon de 25 nm, pourtant l'épaisseur du film est restée inchangée (50 nm) après le recuit.

La courbe $S(E)$ du film déposé par ALD recuit est très différente de celle du film non recuit. En effet, contrairement à l'échantillon élaboré par PVD, un large palier est observé entre 0.5 et 6 keV. Des positons d'énergie supérieure à 6 keV sont nécessaires pour voir les caractéristiques d'annihilation transiter vers les valeurs du substrat. Or le profil d'implantation des positons de 6 keV dans HfO_2 s'étend sur 100 nm soit 2 fois l'épaisseur de la couche. Il est important de préciser que l'épaisseur du dépôt n'a pas varié durant le recuit. On peut aussi remarquer le considérable amenuisement des effets de surface, presque invisible sur cette courbe. Deux hypothèses peuvent être avancées pour interpréter ces données :

- i. Les caractéristiques de la couches HfO_2 sont égales à celles mesurées sur le palier ;
- ii. Les positons ne sont pas sensibles à la présence de la couche de HfO_2 .

Des tentatives d'ajustement des courbes $S(E)$ et $W(E)$ ont été réalisées avec le logiciel VEPFIT pour essayer d'évaluer ces deux hypothèses. Aucun des tests ne donnent des résultats satisfaisants. Les valeurs des paramètres et le nombre de couches ont dû être fixés. Certains de ces tests sont reportés dans la Figure III-11. Les valeurs théoriques (en trait continu) ont été calculées sur la base de modèles décrivant la structure en couches homogènes au nombre de 2 (Figure III-11-c) ou 3 (Figure III-11-a) et b)) correspondant à la couche de HfO_2 et au substrat. Les paramètres S et W ont été fixés aux valeurs du palier observé entre 0.5 et 6 keV pour la première couche et à celles obtenues pour le substrat Si n°1 pour la deuxième et troisième

couche. Pour les calculs reportés dans les Figure III-11-a) et b) le substrat a été divisé en 2 couches pour tenir compte d'une zone éventuelle de déplétion située près de l'interface HfO_2/Si qui présenterait un champ électrique spécifique. Les longueurs de diffusion ont été fixées à 10 nm pour la première couche en supposant qu'elle contenait des pièges à positons comme les valeurs de $S_{\min}$ et $W_{\max}$ le laissent supposer si on les compare à celles de HfO_2 massif. La longueur de diffusion des deuxièmes et troisièmes couches est bloquée à la valeur extraite des mesures PAS-DBS réalisées sur le substrat Si n°1 (45 nm).

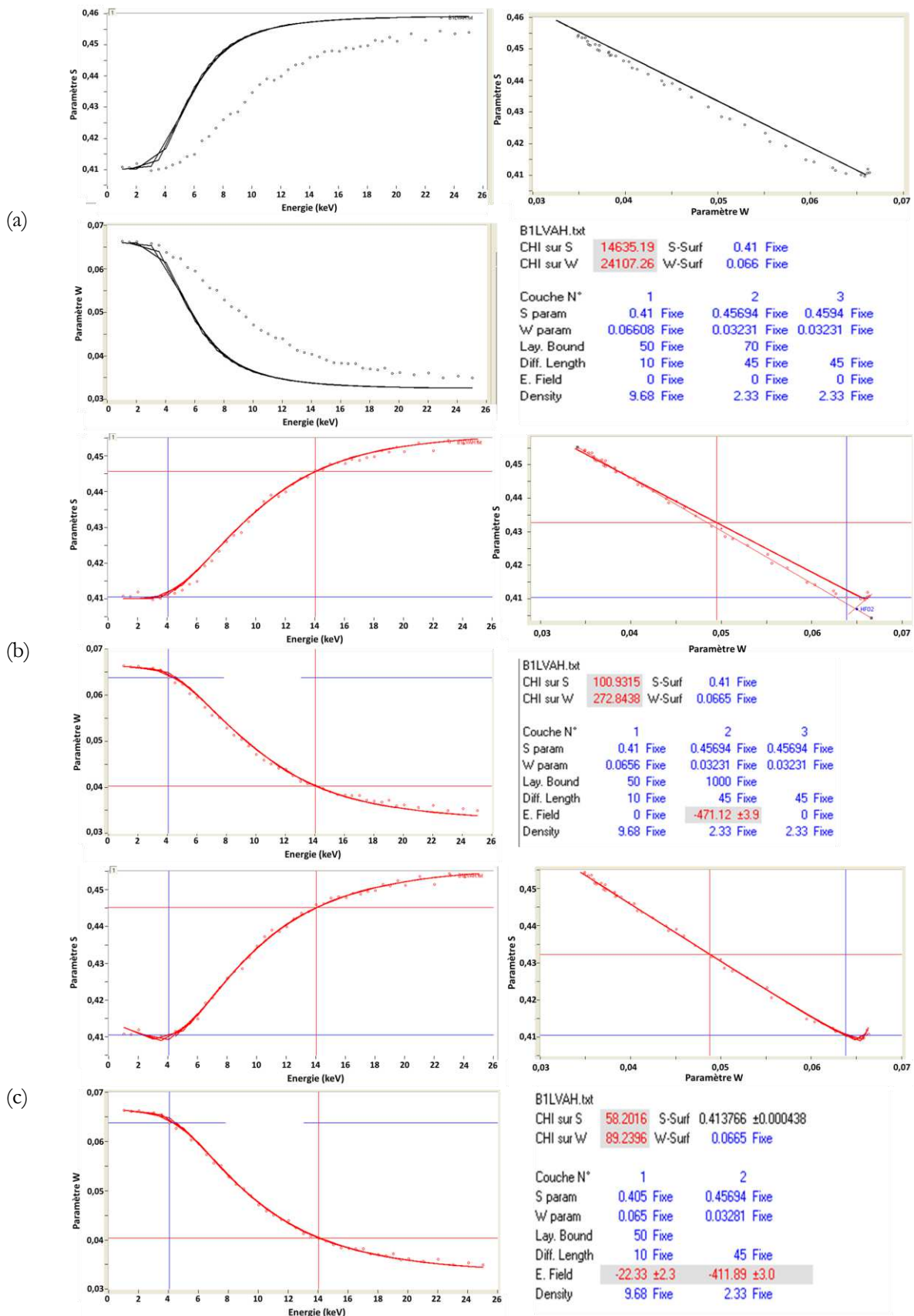


Figure III-11 : Exemples d'ajustements des courbes $S(E)$ et $W(E)$ avec le logiciel VEPFIT pour la couche ALD 50 nm après recuit. Sur les graphes de gauche sont tracées les fractions d'annihilation de paires positon-électron de faible moment S (en haut) et de fort moment W (en bas) en fonction de l'énergie incidente des positons. En haut à droite figure les courbes S en fonction de W pour toutes les énergies. Les courbes expérimentales sont tracées avec des symboles ($\circ$) et les courbes théoriques en trait continu. En bas à droite sont reportées les valeurs des paramètres fixés pour calculer les courbes théoriques dans un modèle décrivant la structure en une succession de couches homogènes.

Dans le premier test (Figure III-11-a)) les champs électriques sont imposés comme nuls. Nous pouvons constater que les courbes $S(E)$ et $W(E)$ théoriques (trait continu) ne se superposent pas du tout à celles mesurées expérimentalement ($\circ$). L'allure des courbes expérimentales ne peut pas donc s'expliquer simplement par une structure d'empilement de deux couches HfO_2/Si simple comme le montre les courbes théoriques. Dans le test reporté sur la Figure III-11-b) un champ électrique est, par exemple, imposé dans la deuxième couche qui pourrait correspondre à une couche de Si déplétée. Les résultats théoriques sont en accord avec les valeurs expérimentales. C'est aussi le cas pour le test reporté sur la Figure III-11-c) dans lequel seulement deux couches ont été prises en compte, la couche de HfO_2 et le substrat et un champ électrique a été imposé cette fois dans les 2 couches. Pour ces deux modèles les courbes théoriques reproduisent assez bien les courbes expérimentales. Cependant il existe d'autres combinaisons possibles qui peuvent permettre de reproduire les courbes $S(E)$ et $W(E)$ expérimentales et il n'est pas possible de savoir laquelle décrit la structure des échantillons au plus près de la réalité. Ces tests montrent cependant que ces courbes ne peuvent s'expliquer que si on introduit des champs électriques dans le modèle d'empilement. Ces champs pourraient repousser les positons vers la surface tant que leur énergie est inférieure à 6 keV puis vers le substrat pour des énergies supérieures. Il est difficile de pousser plus loin l'analyse sur ces couches dont l'homogénéité et la qualité sont faibles (voir chapitre II, II.2.3). De plus il faudrait compléter ce travail avec des caractérisations électriques de ces couches.

En conclusion les mesures PAS-DBS mettent en évidence une évolution des caractéristiques des couches de HfO_2 déposées par PVD et ALD après recuit sous azote. Il est difficile d'extraire des informations précises sur les caractéristiques d'annihilation des positons dans les couches car le positon est soumis à des champs électriques. Les mesures montrent que ces champs évoluent avec le recuit. Cette évolution pourrait être due à la génération de défauts chargés dans la couche de HfO_2 pendant le recuit. On peut également supposer que les charges créées dans le film élaboré par ALD soient de signe opposé à celles créées dans le film PVD.

L'existence de charges et de champs électriques internes aux dépôts de HfO_2 sera discutée plus en détails dans la partie suivante, III.3 qui est focalisée sur l'étude de couches plus minces plus homogènes qui ont pu être rapprochées de couches dans lesquelles des caractérisations électriques ont été réalisées.

III.2.2.3 Conclusion

L'étude des effets de la technique de dépôt et de recuit a été présentée dans cette partie. Il a été confirmé que selon la technique de dépôt utilisée, et en corrélation avec les caractérisations montrées dans le chapitre II (§ II.2.3), le matériau obtenu, est assez différent. En effet après l'observation des hétérogénéités de structure et chimiques pour chaque type de dépôts, les caractéristiques d'annihilation sont également contrastées pour les films réalisés par PVD ou par ALD. Les valeurs relevées pour les fractions S et W semblent montrer, de façon surprenante, une concentration de défauts dits de volumes libres plus élevée au sein des couches ALD, alors que la microscopie électronique montre une structure plus chaotique pour les dépôts PVD (structure en « double couche », zone amorphe, petites cristallites, en opposition avec les gros cristaux occupant de façon uniforme les couches ALD). Une première explication a été avancée : il est supposé que l'écart de stœchiométrie en faveur de l'oxygène, et les contaminants (zirconium et argon) présents dans les films PVD puissent jouer un rôle. Toutefois les mesures XRR présentées dans le chapitre II (§ II.2.3.1.a), montrent que les dépôts ALD sont plus denses que les dépôts PVD, infirmant probablement l'hypothèse d'une plus forte concentration de volume libre dans les films ALD. Une deuxième explication

propose que les positons soient perturbés par la présence de charges fixes qui génèrent des champs électriques dans les différents dépôts.

La spectroscopie d'annihilation de positons montre un impact important du recuit sur les films de HfO_2 , notamment les dépôts ALD. Les conséquences portent en particulier sur le palier correspondant à une probabilité maximale d'annihilation dans l'oxyde métallique. Celui-ci est raccourci jusqu'à être proche de l'invisibilité pour le film PVD, et celui-ci est fortement allongé pour le film ALD. L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce phénomène est la création de charges durant le recuit, qui s'organisent de façon à créer un champ électrique, influant le parcours du positon. Les charges créées dans le dépôt ALD pourraient être de signe contraire à celles créées dans le dépôt PVD.

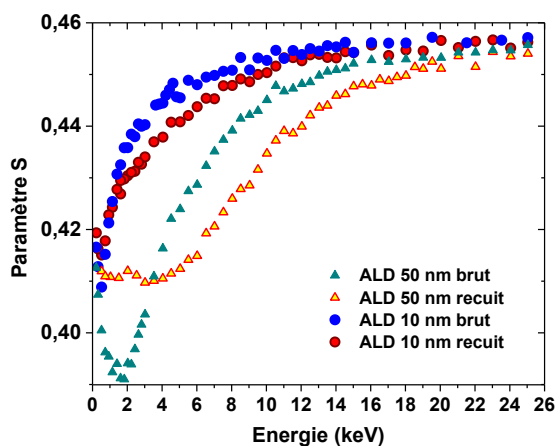
Dans la partie III.3, l'implication d'un champ électrique sera étudiée plus systématiquement sur des couches de HfO_2 plus minces et plus homogènes à la lumière de caractérisations électriques.

III.3. Mise en évidence d'un champ électrique dans les couches de HfO_2

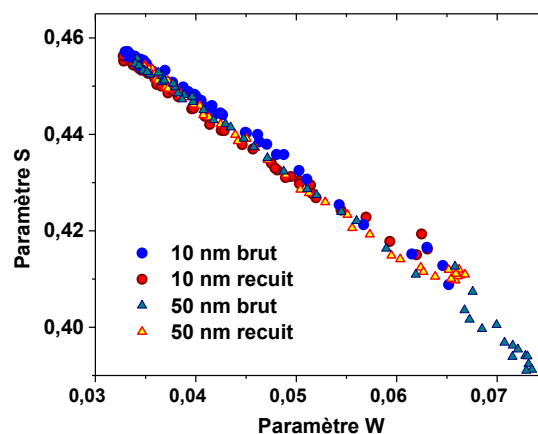
Dans la partie III.2, nous avons observé via les mesures PAS-DBS des phénomènes qui pourraient être liés à l'existence de champs électriques et donc de charges dans les couches de HfO_2 , la manifestation la plus notable étant le raccourcissement ou l'allongement du palier dans le domaine d'énergie où la probabilité d'annihilation des positons dans le diélectrique à base d'hafnium devrait être maximale. L'impact de ce supposé champ est notamment marqué pour les dépôts ALD. Pour cette raison et puisque la technique ALD a été optimisée pour le dépôt de couches très minces pour la micro et nanoélectronique, l'investigation de ces phénomènes sera focalisée sur les dépôts de ce type.

III.3.1. Mesures PAS sur couches de 10 nm

Au cours de cette étude, la majorité des mesures de spectroscopie d'annihilation de positons ont été réalisées sur des épaisseurs de 50 nm, épaisseurs assez lointaines des standards utilisés en micro et nanoélectronique. Il se pourrait que les phénomènes concernant la défektivité de ces couches soient différents pour des couches plus minces. Il a été observé grâce à la microscopie électronique, que les couches de 10 nm présentent une structure plus uniforme : les couches sont majoritairement amorphes avant recuit, et pouvant contenir des grains occupant toute l'épaisseur du film et s'étendant sur plusieurs dizaines de nm en surface (voir chapitre II.2.3.2.b) quand le film est recuit. De plus, au niveau de la composition chimique, ces dépôts ne montrent pas d'excédents en oxygène contrairement aux couches d'épaisseurs supérieures (voir chapitre II, § II.2.3.3.a). Pour toutes ces raisons, deux dépôts de 10 nm d'épaisseur ont été analysés par PAS-DBS.



(a)



(b)

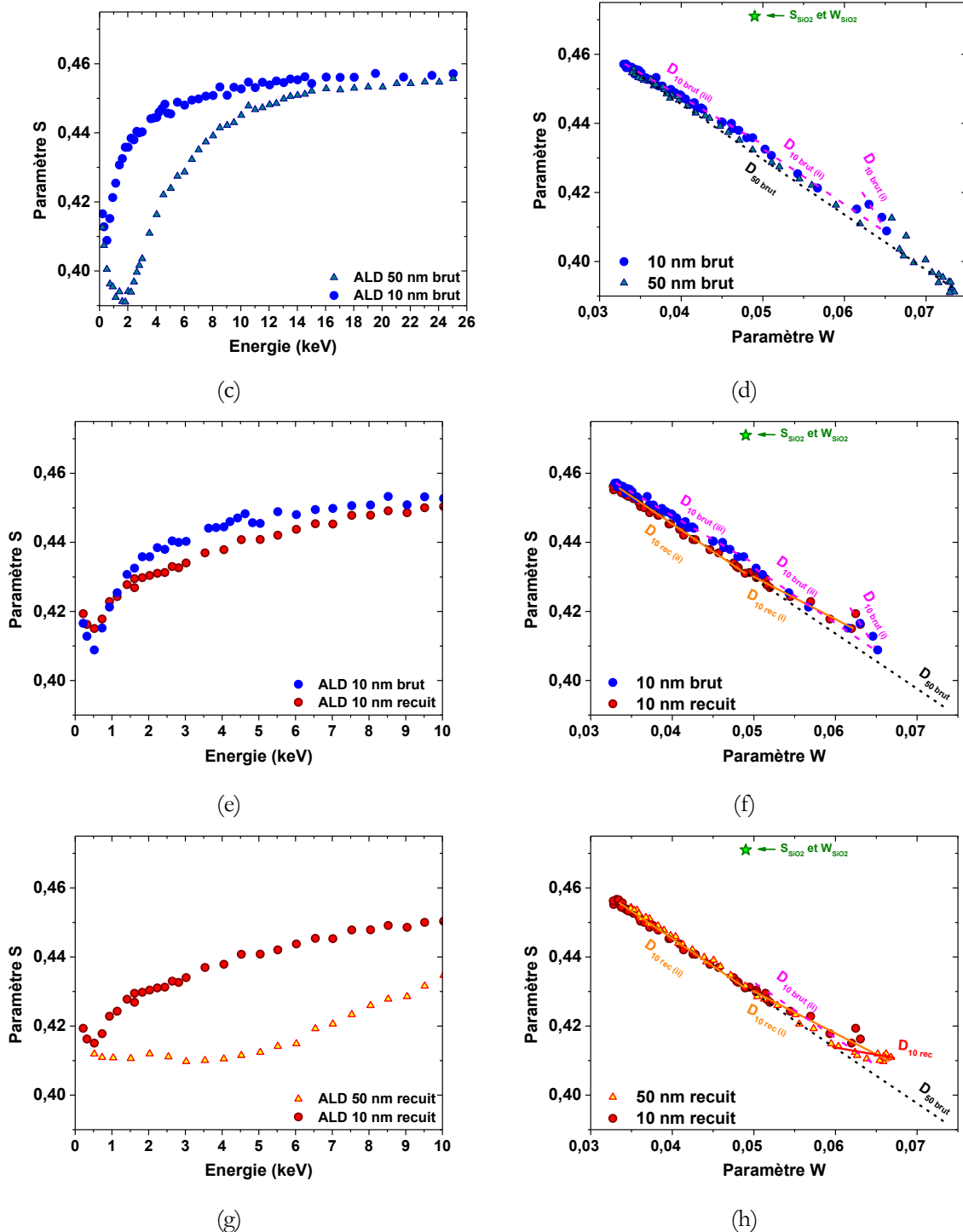


Figure III-12 : **(a)** graphe $S(E)$ comparant des films, de 10 nm, et des films d'épaisseurs supérieures, tous déposés par ALD, avant et après recuit. **(b)** : graphe $S(W)$ montrant les « points couches » de chaque échantillon. **(c)** : Graphe $S(E)$ centré sur une gamme d'énergie comprise entre 0 et 10 keV $S(W)$ comparant dépôts bruts de 50 et 10 nm en (c), 10 nm brut et recuit en (e), dépôts recuit 50 et 10 nm en (g). Graphe $S(W)$ comparant dépôts bruts de 50 et 10 nm en (d), 10 nm brut et recuit en (f), dépôts recuit 50 et 10 nm en (h). En (d), (f) et (h) : il a été introduit les caractéristiques S et W d'un SiO_2 thermique.

Sur la Figure III-12, sont représentés les résultats de mesures PAS-DBS pour les films de HfO_2 de 10 nm d'épaisseur élaborés par ALD, comparés à ceux de 50 nm, déposés par la même technique. Sont reportées les mesures réalisées sur les films bruts et sur les films recuits. Conformément à ce qui a été observé dans le paragraphe III.2.1.3, une couche de 10 nm est peu visible comparé à une couche de 50 nm. La zone correspondant à la probabilité maximale d'annihilation dans le HfO_2 est restreinte à une ou deux énergies entre les effets de surface et la transition vers les caractéristiques du substrat de Si.

Pour le film ALD de 10 nm d'épaisseur non recuit, les points S,W suivent 3 segments de droite sur le graphe S(W), tracés sur la Figure III-12-d): un entre la surface et le minimum de S correspondant à la probabilité maximale d'annihilation dans la couche de HfO_2 ($D_{10 \text{ brut (i)}}$), un deuxième entre le minimum en S et un point d'inflexion mesuré à une énergie de 2 keV ($D_{10 \text{ brut (ii)}}$). Le troisième segment de droite ($D_{10 \text{ brut (iii)}}$) part de ce même point et se dirige vers les caractéristiques du Si. Cela indique que les positons détectent des états d'annihilation différents de ceux de la couche ou du substrat. Ils pourraient être liés à la couche très mince de SiO_2 située à l'interface HfO_2/Si . Ce film d'interface serait invisible quand il est enterré à 50 nm de profondeur. En effet, on peut tracer une droite entre les « points couches » du substrat et celui du HfO_2 50 nm brut, sans rencontrer de point d'inflexion ($D_{50 \text{ brut}}$). De plus, sur la courbe S(W) du dépôt ALD 10 nm brut, le point S,W correspondant au minimum de la courbe S(E) (et au maximum de celle de W(E) à la même énergie), n'est pas aligné sur cette droite $D_{50 \text{ brut}}$. Cela suggère, qu'avant recuit, les caractéristiques de la couche de 10 nm sont différentes de celles mesurées dans la couche de 50 nm.

Si on compare maintenant les mesures réalisées sur les films ALD de 10 nm d'épaisseur avant et après recuit (Figure III-12-e) et -f)), on remarque que les courbes S(E) et S(W) semblent relativement proches, notamment pour les énergies incidentes de positons inférieures à 1,5 keV. Cependant, pour les énergies comprises entre 1.5 et 2 keV, une différence majeure apparaît : les valeurs de S sont plus faibles après recuit, et les points S,W sont sur un segment de droite $D_{10 \text{ rec (i)}}$ (en orange sur la Figure III-12-f). Concernant les énergies entre 2 et 25 keV, la pente de la droite $D_{10 \text{ rec (ii)}}$ est plus faible que celle de la droite correspondant au même domaine d'énergie dans le film non recuit $D_{10 \text{ brut (iii)}}$ et est comparable à celle de $D_{50 \text{ brut}}$ pour les films de 50 nm. Ainsi, pour le film de 10 nm recuit, le comportement de S et W dans la zone correspondant au régime transitoire entre les caractéristiques d'annihilation de l'oxyde métallique et les caractéristiques du substrat, diffère de celui observé pour le film de 10 nm brut. Il est alors probable que la couche d'interface SiO_2 détectée pour le film brut le soit plus ou moins après recuit. Or, les images MET présentées dans le chapitre 2 ne révèlent pas de changement de cette couche d'interface. Comme supposé précédemment, ce comportement de la mesure pourrait provenir de la création d'un champ électrique interne au film ou bien à l'interface HfO_2/Si qui change après recuit.

Lorsque l'on compare les couches recuites de 50 et de 10 nm en Figure III-12-g) et -h), il est frappant de voir la différence entre les deux courbes S(E) en Figure III-12-g). Pourtant en s'intéressant au graphe S(W) représenté sur la Figure III-12-h), on s'aperçoit qu'entre les points caractéristiques du Si jusqu'à une énergie de 6 keV pour le 50nm recuit, les points suivent plus ou moins $D_{50 \text{ brut}}$. En dessous de 2 keV, jusqu'au point caractéristique du 50 nm recuit, les points suivent alors un autre trajet ($D_{10 \text{ rec}}$). Le « point S,W correspondant à une probabilité d'annihilation maximale dans la couche HfO_2 » du 50 nm recuit, se positionne sur le prolongement de la droite $D_{10 \text{ rec (i)}}$, suggérant que le HfO_2 de 50 nm recuit, ne doit être guère différent de celui constituant le dépôt de 10 nm après traitement thermique.

On peut alors supposer qu'il existe des champs électriques dans l'échantillon brut, et non limités au seul HfO_2 . Ce champ électrique serait également présent dans le Si, à proximité du dépôt d'oxyde métallique, constituant une zone de déplétion, comme l'avait déjà suggéré Uedono *et al* (Chapitre I, §I.3.5.2). Ce champ serait orienté de manière à faire revenir les positons vers la couche d'interface de SiO_2 , et à provoquer l'annihilation d'une petite fraction de ces particules dans la silice. Les caractéristiques d'annihilation des positons dans le SiO_2 ont été mesurées dans une silice thermique. $S(\text{SiO}_2^{\text{therm.}})$ est égal à 0,47, une valeur plus élevée que pour HfO_2 et Si [Assaf-Reda 2006], cependant étant donné l'épaisseur de la couche de SiO_2 de l'ordre de 0,5 nm (voir chapitre II, Figure II-33) et le fait qu'elle soit à l'interface des Si et HfO_2 , des matériaux de structure très différents, il paraît peu probable que les valeurs S et W de cette couche soient simplement égales à celles de SiO_2 thermique. Il serait plus raisonnable de penser que les caractéristiques d'annihilation les plus visibles soient celles des interfaces $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ et SiO_2/Si . Les caractéristiques de l'interface $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ sont inconnues. Celles de l'interface SiO_2/Si ont été déterminées par H. Kauppinen *et al* [Kauppinen 1997]. Les ratios de S (et respectivement W) de l'interface sur la valeur de S (et respectivement W) dans le silicium $S(\text{Si})$ (respectivement $S(\text{Si})$) sont les suivantes : $S_{\text{it}}(\text{SiO}_2/\text{Si})/S(\text{Si}) = 0,91$ et $W_{\text{it}}(\text{SiO}_2/\text{Si})/W(\text{Si}) = 1,8$.

Afin de mettre en évidence d'éventuelles charges pouvant conduire à la création de champs électriques dans nos couches de 10 nm, des caractérisations électriques ont été effectuées sur ces dépôts, et des simulations de champs ont été conduites.

III.3.2. Mesures électriques par décharge corona

L'avantage des mesures électriques utilisant les techniques de décharges corona dites COCOS (*Corona Oxyde Characterization of Semiconductors*), en plus d'être une mesure rapide et sans contact, tient du fait qu'elle permet de déterminer la quantité de charges présente dans l'empilement. Cependant, il s'agit d'une concentration surfacique, ce qui signifie que nous n'avons pas de résolution en profondeur et nous ne pouvons pas discerner la contribution provenant du HfO_2 et la contribution provenant du SiO_2 d'interface.

Dans la Figure III-13 sont présentées les résultats des mesures COCOS effectuées sur les échantillons ALD de 10 nm d'épaisseur avant et après recuit. Le dépôt avant recuit présente déjà une quantité de charges négatives non négligeable. La concentration surfacique est d'environ $2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$, ce qui correspond, dans le cas d'une répartition uniforme des charges dans tout l'empilement $\text{HfO}_2 + \text{SiO}_2$ d'interface, à une concentration volumique approximativement égale à $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [Oudot 2017]. Cette quantité passe à environ $8.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ si les charges sont localisées dans le HfO_2 à proximité de l'interface, dans une couche d'épaisseur fixée arbitrairement à 2,5 nm. En effet, dans un diélectrique, on peut supposer que les charges sont peu mobiles et ne se répartissent pas de façon uniforme.

Après recuit, les mesures corona montrent un changement de signe avec une concentration surfacique d'environ $6.10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Cela correspond, dans le cas d'une répartition uniforme des charges dans tout l'empilement $\text{HfO}_2 + \text{SiO}_2$ d'interface, à une concentration volumique approximativement égale à $5,7.10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Cette quantité passe à environ $2,5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ si les charges sont localisées à proximité de l'interface, dans une couche d'épaisseur fixée arbitrairement à 2,5 nm.

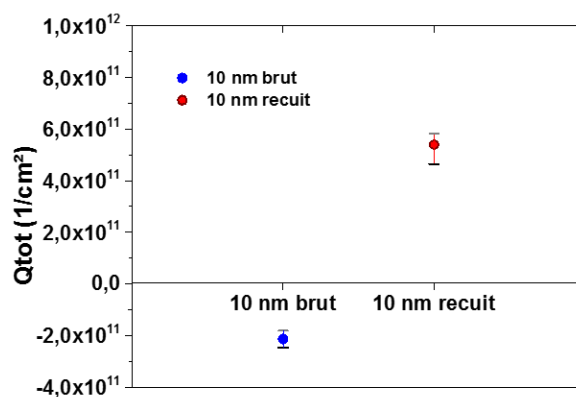


Figure III-13 : Mesures de quantités de charges par technique de décharge corona, faites sur dépôts ALD 10 nm brut et recuit. La quantité de charge correspond à celle présente au sein du film de HfO_2 et au sein de la couche d'interface.

Les mesures électriques par décharges corona ont permis de confirmer les hypothèses émises lors de l'analyse des données de spectroscopie d'annihilation de positons sur les dépôts ALD de 10 nm d'épaisseur. Des charges sont déjà présentes après le dépôt, sans avoir recours à un traitement thermique, et sont majoritairement négatives. Celle-ci pourraient induire la création d'un champ électrique dans le HfO_2 , qui pourrait s'étendre au-delà, plus en profondeur dans le substrat. Après recuit, le changement de signe est très remarquable, puisque les charges dominantes sont alors positives, avec une plus forte concentration. La configuration des champs électriques serait modifiée par rapport à celle présente dans l'échantillon brut. On peut même supposer, vu l'inversion de charge, que la disposition des champs, après recuit, serait proche de l'inverse de celle présente dans l'échantillon brut. Par exemple, si dans un dépôt avant recuit, le champ est positif dans la partie supérieure du film, c'est à dire orienté vers le substrat, celui-ci serait inversé dans le

dépôt traité thermiquement, c'est-à-dire, négatif et orienté vers la surface. Cette différence influencerait également le comportement des positons au cours d'une mesure PAS-DBS, ce qui expliquerait les contrastes entre les courbes mesurées dans la couche brute et dans la couche recuite, sur les graphes $S(E)$ et $S(W)$ (voir Figure III-12. Pour mieux appréhender la disposition de ces champs électriques, des simulations avec le logiciel UTOX (chapitre II, §II.3.1.2) ont été réalisées et sont présentées dans la partie suivante.

Remarque : Les couches d'épaisseurs supérieures à 10 nm ne peuvent malheureusement pas être caractérisées grâce à cette technique COCOS. En effet, l'instrument utilisé est dédié à la production industrielle au sein de STMicroelectronics et se trouve dans une salle blanche, donc seules des couches issues de la chaîne de production peuvent être caractérisées. Les couches de 50 nm ne peuvent pas être introduites en salle blanche. Il est à noter que nous avons aussi tenté de mesurer la distribution de champ électrique dans des couches plus épaisses par holographie in line. Les résultats sont difficiles à interpréter étant donné l'hétérogénéité des couches déposées. Ils sont reportés en Annexe III.

On ne peut que supposer que dans le cas des dépôts ALD plus épais, les couches sont susceptibles elles aussi de conserver des charges négatives sans avoir subi de traitement thermique, et que pendant le recuit, celles-ci subissent également la création de charges positives. Néanmoins l'épaisseur plus importante peut avantager la subsistance de charges négatives, la création de charge positive pendant le recuit ne suffisant pas pour que celles-ci deviennent majoritaires.

La nature des charges n'est pas connue. Si l'on se réfère aux résultats de RBS/NRA obtenus sur les couches de 10 nm le ratio O/Hf est de 2,3 dans la couche brute de dépôt et diminue à la valeur de 2,1 après recuit. En XPS, technique plus adaptée à l'analyse de films très minces, ce ratio passe de la valeur de 2,15 à 1,9 respectivement. Il est difficile d'affirmer que la nature de ces charges est simplement et uniquement liée à la stœchiométrie de la couche. Si la majorité de ces charges étaient liée à la stœchiométrie, il pourrait être envisagé que les charges négatives présentes dans l'échantillon non recuit soient des interstitiels d'oxygène chargés négativement et les charges positives détectées dans l'échantillon recuit correspondent à des lacunes chargées positivement.

III.3.3. Simulation du champ électriques avec le logiciel

UTOX

La spectroscopie d'annihilation de positons a mis en évidence les probables effets de champs électriques présents dans les couches de HfO_2 . Les caractérisations électriques par décharge corona ont montré la présence de charges au sein de ces dépôts, appuyant l'hypothèse de l'existence de ces champs électriques. Cependant, à ce stade, il est peu évident d'imaginer la disposition des champs électriques au sein d'un échantillon du type HfO_2/Si . Il sera tenté au travers de la simulation de suggérer de possibles distributions de champs électriques au sein de ce type d'empilement. Le logiciel UTOX, qui s'appuie sur la résolution de l'équation de Poisson, sera utilisé (voir description chapitre II, § II.3.1.2).

III.3.3.1 Méthodologie de calcul de profil de champs

électriques

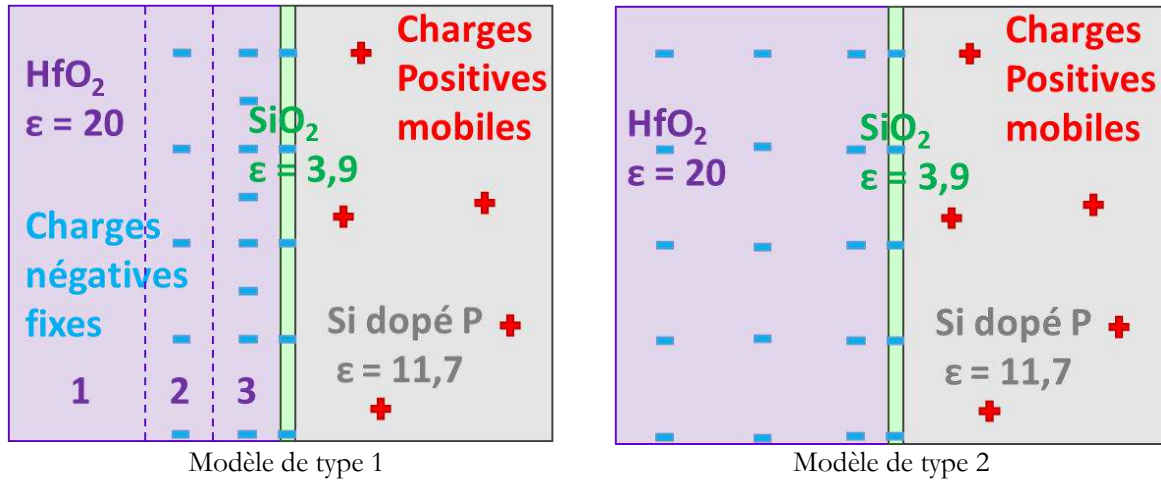


Figure III-14 : modèle type de disposition des charges utilisé pour les simulations de champs électrique par UTOX. Le modèle de type 1 correspond au cas où les charges se concentrent dans les régions proches de l'interface, et à l'interface. Le modèle de type 2, au cas où les charges sont réparties uniformément dans le dépôt.

L'approximation d'une variation de champ à une dimension est faite, selon un axe perpendiculaire à la surface de l'empilement. Les modèles utilisés dits « modèle UTOX de type 1 » reprennent la structure type HfO_2/Si telle que présentée dans la Figure III-14 en prenant en compte la présence de silice à l'interface. Ce schéma montre un des modèles employés pour le calcul du champ électrique, où les charges sont concentrées près de l'interface, et sont aussi présentes dans le SiO_2 interfacial. Dans cette figure, il est montré le cas où les charges négatives sont imposées dans le diélectrique et dans l'oxyde d'interface, représentés sous forme de charge fixe, dont la concentration a été définie. Pendant le calcul, le logiciel simule la présence de charges mobiles dans le semi-conducteur, en prenant en compte, le dopage imposé. Durant cette étude, un silicium dopé p est utilisé, les charges présentes dans le Si sont donc positives. Dans le cas de charges positives dans le diélectrique et le SiO_2 d'interface, la configuration reste la même à l'exception faite que le signe des charges est inversé.

Dans le second modèle, « de type 2 », une répartition alternative des charges, positives ou négatives dans le diélectrique, est testée : celles-ci ont été réparties uniformément dans le film et la silice d'interface. Pour le silicium, la situation ne change pas : le même dopage est toujours imposé et la présence de charges mobiles, positives en cas de présence de charges négatives dans le HfO_2 ; négatives, dans le cas de charges positives dans l'oxyde métallique. Notons que le faible dopage entraîne l'existence d'une zone de charge d'espace supérieure à 100 nm.

III.3.3.1.a Impact de la nature des charges

Pour étudier l'impact de la nature des charges, il a été simulé une structure comprenant une couche de HfO_2 de 10 nm en surface, sur une couche d'interface de SiO_2 de 0,5 nm sur substrat de Si. Le film d'oxyde métallique a été divisé en plusieurs couches : une couche de 5 nm d'épaisseur en partant de la surface « zone 1 », puis une deuxième de 2,5 nm, que l'on appellera « zone 2 » dotée de charges fixes, positives ou négatives, puis une troisième appelée « zone 3 », jointe à l'interface, de 2,5 nm, toujours dotée de charges fixes, mais avec une concentration plus importante que la zone 2 (voir Figure III-14). La silice d'interface quant à elle possède une concentration de charges fixes similaire à la zone 2. Ces simulations ont été réalisées pour une concentration surfacique de charge égale à $1.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ dans l'empilement distribuée de la façon suivante : Une concentration de charges de $1,25.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a été imposée dans la zone 2, de $2,5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans la zone

3, et à nouveau de $1,25 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans la silice d'interface. Le silicium est lui dopé P, à $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La distribution en profondeur des champs électriques qui en résultent sont présentés dans la Figure III-15.

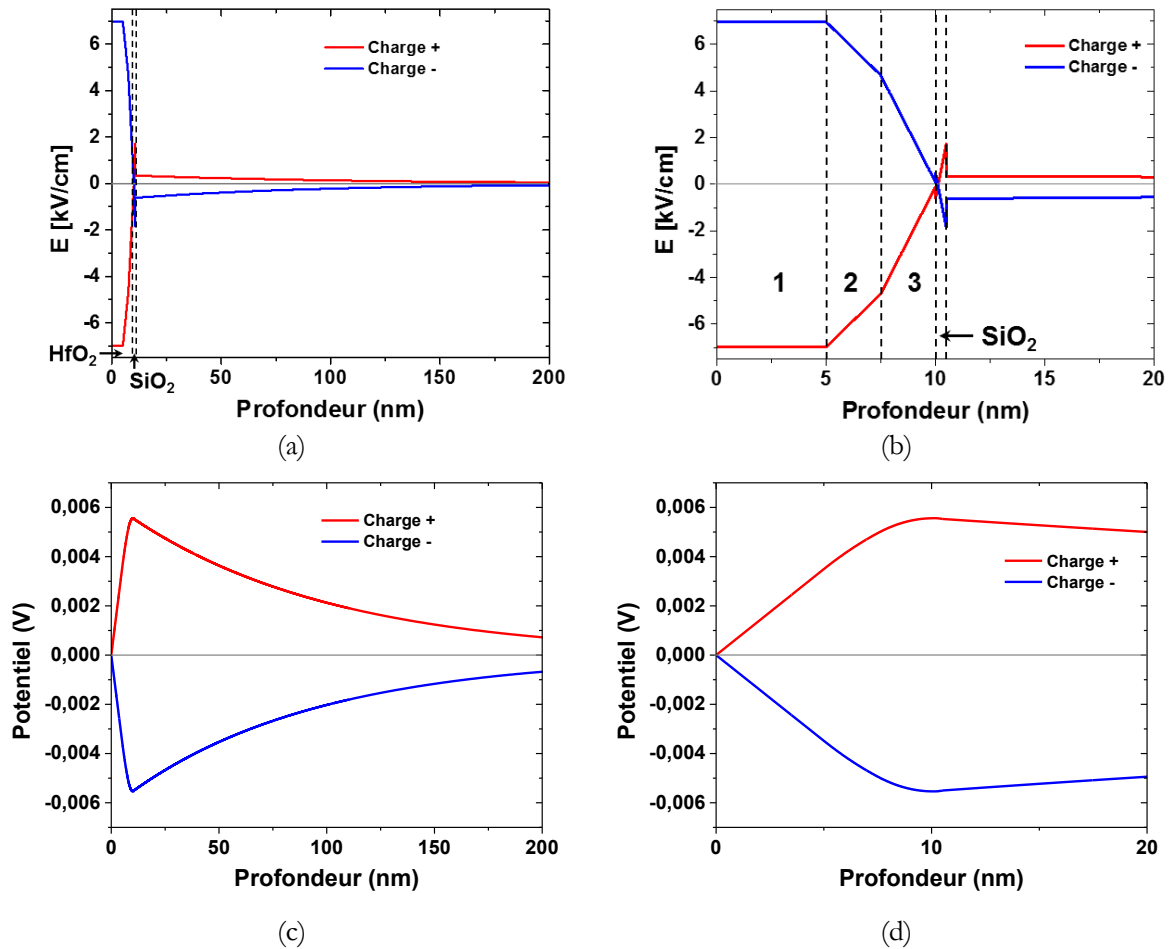


Figure III-15 : Simulation du champ électrique dans une couche de HfO₂ de 10 nm présentant une même quantité de charges fixes près de l'interface et à l'interface, sur substrat de Si. En rouge, les charges fixes sont positives ; en bleu, les charges fixes sont négatives. (a) : profil du champ sur 200 nm de profondeur ; (b) sur 20 nm de profondeur (c) : profil du potentiel sur 200 nm de profondeur ; (d) : sur 20 nm de profondeur.

Dans les deux cas, le champ est d'abord constant, orienté vers la surface quand il est positif, et vers le substrat quand il est négatif sur les 5 premiers nanomètres dans le HfO₂. Puis l'intensité diminue au fur et mesure que l'on traverse les couches possédant des charges fixes avant de changer de signe (et d'orientation) à partir de la couche de SiO₂ située à l'interface. Dans le silicium, le champ présente d'abord un pic d'intensité près de l'interface, puis celle-ci diminue progressivement quand la profondeur augmente dans le substrat, avant de devenir nulle aux alentours de 200 nm de profondeur. Les variations brutales à l'interface HfO₂/SiO₂ d'interface, et SiO₂ d'interface/Si sont la conséquence de la différence des constantes diélectriques de chaque matériau, celles-ci sont indiquées pour chaque matériau dans la Figure III-14.

Lorsque les charges sont négatives dans le HfO₂ le champ électrique est positif dans la partie supérieure du HfO₂, c'est-à-dire orienté vers le substrat. Le champ dans le silicium sera quant à lui, négatif, c'est-à-dire orienté vers la profondeur du substrat. Dans le cas de charges positives dans le HfO₂, le champ électrique est négatif (orienté vers la surface) dans le HfO₂ et positif dans le Si (orienté vers le substrat). L'intensité en valeur absolue $|E|$ atteint les 7 kV/cm dans le HfO₂, quelle que soit l'orientation du champ pour une quantité de charges équivalente. Dans le silicium, $|E|$ atteint une valeur de 0,34 kV/cm à son maximum dans le cas de charges positives dans le HfO₂. Dans le cas de charges négatives dans le diélectrique, le maximum de l'intensité du champ est alors multiplié par 2 dans le substrat. Cette différence provient du fait que la présence de charges négatives fixes dans l'oxyde métallique va provoquer la déplétion des charges négatives du côté du semi-conducteur, et donc renforcer le champ électrique existant.

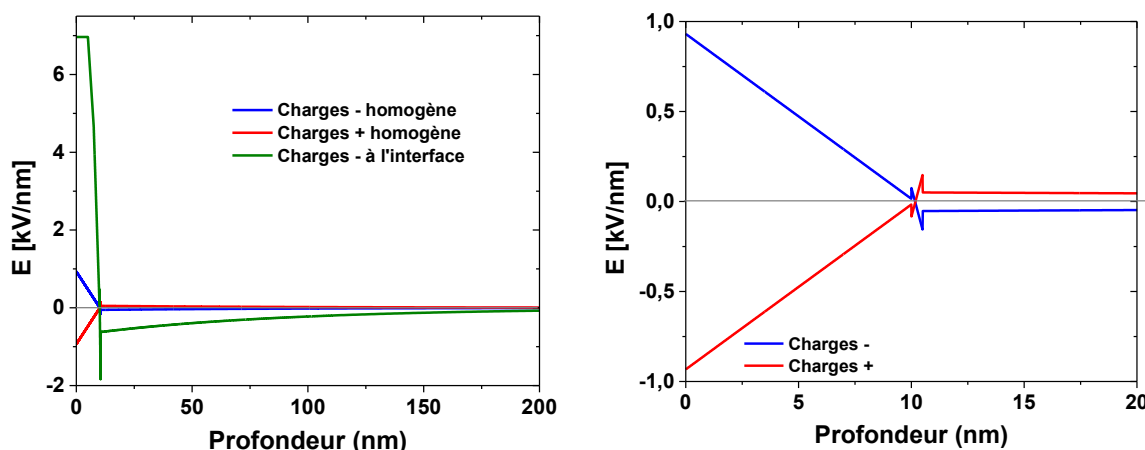
Le potentiel associé aux charges positives et aux charges négatives évolue de façon symétrique également (Figure III-15 c et d) :

- En présence de charges positives, celui-ci augmente dans le HfO_2 pour atteindre un maximum, à 0,0055 V au niveau de l'interface, à 10 nm de profondeur, avant de diminuer très lentement, formant ainsi une barrière de potentiel.
- En présence de charges négatives, le potentiel diminue dans le HfO_2 pour atteindre un minimum à environ -0,0055 V à 10 nm de profondeur au niveau de l'interface. Dans le silicium, le potentiel augmente très lentement.
- L'impact d'une telle configuration de champs électriques sur le parcours des positons, dépendra de leur énergie incidente. En effet les positons de faible énergie cinétique pourront être très impactés, repoussés vers la surface ou l'interface en fonction du signe du champ électrique. Dans le cas de charges positives, le potentiel généré apparaît pour le positon comme une barrière. Ainsi les positons de faible énergie pourront être repoussés vers la surface tandis que les positons de plus forte énergie transiteraient plus rapidement vers le silicium.
- Dans le cas de charges négatives, la chute de potentiel apparaîtrait pour les positons comme un « puits ». Les positons auraient tendance à être stoppés davantage dans le HfO_2 et au niveau de l'interface.

III.3.3.1.b Effet de la position des charges

Dans le modèle suivant dit « modèle UTOX de type 2 », il est pris en compte l'hypothèse selon laquelle les charges ne resteraient pas concentrées dans les régions proches de l'interface, mais seraient uniformément réparties dans le HfO_2 et le SiO_2 d'interface. Les simulations sont effectuées pour des concentrations de $1,25 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Les résultats des calculs sont présentés dans la Figure III-16. Si le changement d'orientation du champ entre le diélectrique et le substrat ainsi que l'inversion des signes selon la nature des charges restent commun aux précédentes simulations, le comportement du champ dans le diélectrique diffère. Contrairement à la situation où les charges s'agglomèrent dans les zones proches de l'interface, où le champ reste constant dans la partie non chargée du film de HfO_2 , ici, l'intensité du champ est maximale à la surface de la couche, et diminue linéairement dans le HfO_2 , jusqu'à l'inversion dans la silice d'interface où l'intensité augmente de nouveau. Dans le silicium, la tendance est commune aux précédentes simulations : le champ perd progressivement en intensité, avant de disparaître autour de 200 nm de profondeur. Comme dans la précédente simulation, le champ obtenu dans le HfO_2 , est orienté vers le substrat dans le cas d'un oxyde métallique présentant des charges négatives, et au contraire, le champ s'oriente vers la surface dans le cas d'un diélectrique chargé positivement. Le module du champ électrique est plus faible que celui obtenu pour une localisation des charges à proximité de l'interface. Ainsi le module maximal du champ dans le HfO_2 avoisine les 1 kV/cm quelle que soit la nature des charges imposées.



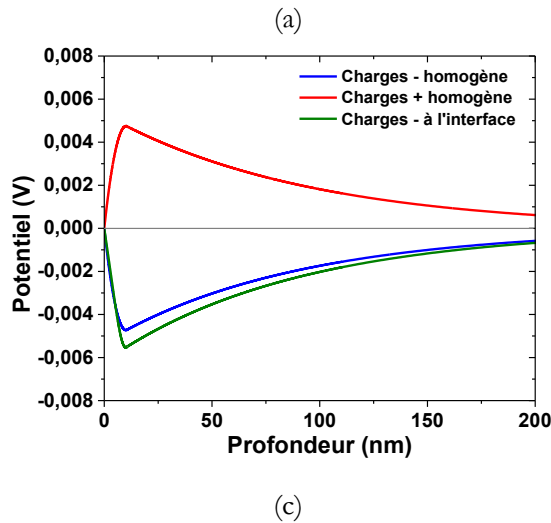


Figure III-16 : Simulation du champ électrique dans une couche de HfO_2 de 10 nm présentant des charges, positives (en rouge) ou négatives (en bleu), réparties de façon uniforme dans tout le film, déposée sur substrat de Si. (a) : profil du champ sur 200 nm de profondeur comparé à celui calculé pour des charges fixes concentrées à l'interface (en vert). (b) Profils sur 20 nm de profondeur, calculés pour une répartition uniforme des charges uniquement. (c) : profil du potentiel calculé sur 200 nm de profondeur.

Le potentiel calculé (Figure III-16 – c) présente un profil très similaire au cas où les charges sont agglutinées dans les zones proches de l'interface, quel que soit le signe des charges présentes dans le HfO_2 . Le comportement des positons face à cette configuration ne différerait que très peu de celui décrit dans le paragraphe précédent (§ III.3.3.1.a).

III.3.3.1.c Effet de la concentration des charges

Les modèles présentés plus haut utilisés pour simuler les champs électriques intègrent une concentration surfacique de $1.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ dans l'empilement. Cependant, les mesures de charges par COCOS ont mis en évidence des concentrations légèrement plus importantes, de l'ordre de $2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour l'échantillon brut, et de l'ordre de $6.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour l'échantillon recuit. Pour évaluer l'impact de cette augmentation de quantité de charges, de nouvelles simulations ont été réalisées avec les mêmes distributions en profondeur que celles définies dans le « modèle UTOX de type 1 » (voir Figure III-14) et en ajustant les concentrations de charges à celles mesurées (voir Tableau III-1) par décharge corona. Pour l'échantillon brut les concentrations suivantes ont été fixées : dans la zone 2, $2,5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$; la zone 3, $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$, et dans le SiO_2 d'interface, $2,5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour reproduire une densité surfacique de $2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Pour l'échantillon recuit, les valeurs sont imposées à $7,5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans la zone 2, $1,5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dans la zone 3 et $7,5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dans la silice d'interface, reproduisant une densité surfacique de $6.10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Le silicium est dopé P, à $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dans les deux cas de figures.

Tableau III-1 : Modèle utilisé pour calculer la distribution des champs électriques dans les structures HfO_2 (10 nm) / Si avant et après recuit.

	Charges déterminées par COCOS		Modèle							
	signe	Concentration surfacique (cm^{-2})	Zone 1		Zone 2		Zone 3		Silice	
			Ep. (nm)	[Charges] (cm^{-3})	Ep. (nm)	[Charges] (cm^{-3})	Ep. (nm)	[Charges] (cm^{-3})	Ep. (nm)	[Charges] (cm^{-3})
Brut	-	2×10^{11}	5	0	2,5	$2,5.10^{17}$	2,5	5.10^{17}	0,5	$2,5.10^{17}$
Rec.	+	6×10^{11}	5	0	2,5	$7,5.10^{17}$	2,5	$1,5.10^{18}$	0,5	$7,5.10^{18}$

Comme décrit dans le paragraphe III.3.3.1.a, le champ est d'abord constant dans la première couche de HfO_2 , puis son intensité diminue dans les zones chargées et s'inverse dans la silice d'interface, avant d'atteindre un second maximum à l'interface SiO_2/Si , et de décroître ensuite progressivement dans le substrat de Si. L'intensité du champ dépend de la concentration surfacique de charges fixes initialement utilisées. En effet, dans le cas où les concentrations de charges correspondent à une concentration surfacique de $1.10^{11} \text{ cm}^{-2}$, son intensité se situe autour de 7 kV/cm dans le HfO_2 , quelle que soit la nature des charges.

Lorsque l'on applique des concentrations reflétant les mesures électriques, l'intensité du champ dans le HfO_2 , atteint alors près de 14 kV/cm pour l'échantillon non recuit et près de -43 kV/cm dans le cas de la couche recuite. L'intensité du champ est multipliée respectivement par 2 et par 6. Cette même multiplication de l'intensité du champ est également retrouvée dans le Si.

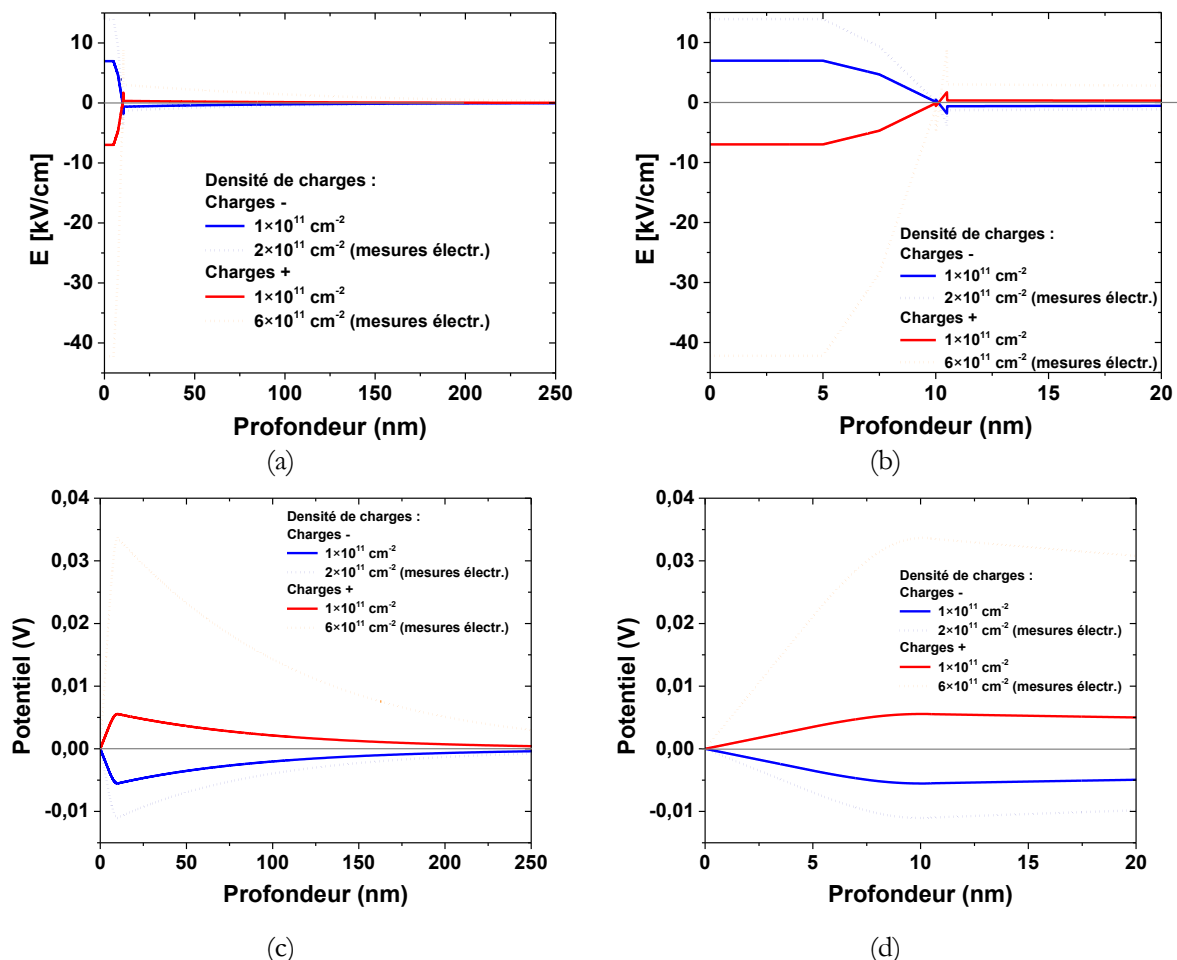


Figure III-17 : Simulation du champ électrique dans une couche de HfO_2 de 10 nm présentant des charges, positives (en rouge) ou négatives (en bleu), réparties de façon uniforme dans tout le film, déposé sur le substrat de Si. Ces profils sont calculés pour deux densités de charges surfaciques dont celle mesurée par COCOS . (a) : profil du champ sur 200 nm de profondeur, (b) Profil sur 20 nm de profondeur.

Dans cette configuration de potentiel, le parcours des positons d'énergie comprise entre 0 et 2 keV pourra être impacté :

- Pour l'échantillon **recuit**, qui présente des **charges positives**, la barrière de potentiel générée pourrait empêcher les positons de faible énergie d'atteindre le substrat et les repousser vers le substrat si leur énergie est suffisante pour franchir cette barrière. La **fraction de particules s'annihilant dans le HfO_2** serait donc **réduite** au profit des annihilations à la surface ou dans le silicium.
- Pour l'échantillon **brut**, qui présente des **charges négatives**, la chute de potentiel peut apparaître comme un « piège » et conduire à une fraction d'annihilation plus prononcée dans le HfO_2 ou au niveau de l'**interface**.

III.3.3.2 Discussion et conclusion

Ces simulations ont permis d'obtenir des éléments d'information sur les profils de champs électriques possibles dans le HfO_2 . Leur distribution en profondeur est bien plus complexe qu'un simple champ électrique à l'interface, comme envisagé dans les simulations de spectres sous VEPFIT dans le chapitre II,

§II.1.1.3. La présence de charges dans le HfO_2 implique l'existence d'un champ électrique dans le dépôt mais également dans le silicium. L'orientation de ce champ s'inverse entre le dépôt et le substrat et celui-ci dépend du signe des charges. Concernant le comportement du positon face à ces champs, la particule aura au moins deux réactions :

- Face à un champ positif dans le HfO_2 (dans le cas de charges fixes négatives), les calculs de potentiels indiquent que la particule serait davantage freinée dans l'oxyde métallique et au niveau de l'interface, impliquant probablement une hausse de la fraction de positons s'annihilant dans le HfO_2 et à l'interface. Dans le substrat, le positon serait confronté à un champ négatif et aux charges positives du Si. Une proportion des positons de faibles et moyennes énergies pourrait rester confinée à l'interface, attiré par les charges négatives qui s'y trouvent et repoussés par les charges positives du Si. Ce mécanisme expliquerait le changement de pente dans le graphe $S(W)$ pour l'échantillon ALD de 10 nm brut. Dans ce même échantillon, la détection de la silice d'interface pourrait être donc accrue.
- Face à un champ négatif dans le HfO_2 (donc dans le cas de charges fixes positives), les profils de potentiels calculés suggèrent que les positons de faible énergie auront tendance à revenir vers la surface alors que ceux d'énergie plus élevée transiteront rapidement vers le substrat.

Ces profils de champs électriques seront pris en compte pour la tentative d'ajustement des données PAS-DBS sur les échantillons de 10 nm d'épaisseur.

III.3.4. Discussion : Champs électriques et charges dans le HfO_2

La création ou modification d'un champ électrique au sein de la couche est la principale hypothèse pour expliquer les différences de comportement des courbes $S(E)$ et $S(W)$ avant et après recuits sur les dépôts de HfO_2 de 10 et 50 nm. En faveur de cette hypothèse, il a été démontré dans les parties précédentes, que certains dépôts, ceux de 10 nm d'épaisseur, sont chargés, aussi bien avant qu'après recuit. Ces charges fixes, situées dans l'oxyde sont sources de champs électriques. Les profils de ces derniers ont été simulés pour plusieurs distributions de charges au sein de la structure. Nous avons vu que les champs électriques augmentent avec la localisation et la concentration des charges. Cependant, rien de concluant n'a été mesuré par une technique plus directe comme l'holographie « in-line » par microscopie électronique à transmission (voir annexe III).

En se focalisant à nouveau sur les seules mesures PAS-DBS, plusieurs types de traitement de données par VEPFIT ont été tentés sur différents échantillons. Pour chaque échantillon traité, les valeurs de S , W et L_{diff} du silicium (mesures présentées dans III.2.1.2.a) sont fixées à celles déterminées dans les mesures du substrat seul. La qualité d'un fit est évaluée sur la différence qui existe entre les valeurs expérimentales et calculées en fonction de l'énergie et aussi sur les graphes $S(W)$. Les systèmes étudiés étant très complexes il faut souligner que plusieurs ensembles de paramètres S_i , W_i , L_{i+} et E_i pour chaque couche i peuvent permettre d'obtenir un ajustement acceptable. Concernant la longueur de diffusion effective L_{i+} dans la couche de HfO_2 , on s'attend à ce que celle-ci, ne soit pas trop éloignée de celle obtenue dans le HfO_2 massif. Pour les champs électriques, nous avons supposé que les intensités devraient correspondre à des valeurs du même ordre de grandeur que celles simulées précédemment.

Les tests de traitement ont d'abord été menés sur les couches de 50 nm. Cependant les ajustements n'ont pas permis d'obtenir des S et W réalistes indépendamment des champs électriques imposés ou laissés libres lors du fit. Les caractéristiques complexes de ces couches (voir chapitre II) impliquent probablement que les modèles de champs électriques utilisés dans VEPFIT sont trop simples. Cependant, il serait compliqué de prendre en compte des profils de champs plus sophistiqués dans VEPFIT. En effet, la version du logiciel que nous utilisons, ne prend en compte qu'un modèle 1D, ne permet pas de considérer des champs non

constants, ainsi que de diviser les échantillons en un trop grand nombre de couches et de laisser trop de paramètres libres. Actuellement, la seule expression évidente des champs électriques internes aux films de 50 nm reste l'allongement du palier sur les courbes $S(E)$. Il serait en effet difficile d'expliquer ce phénomène par un mécanisme différent, il n'existe à ce jour, aucune hypothèse alternative.

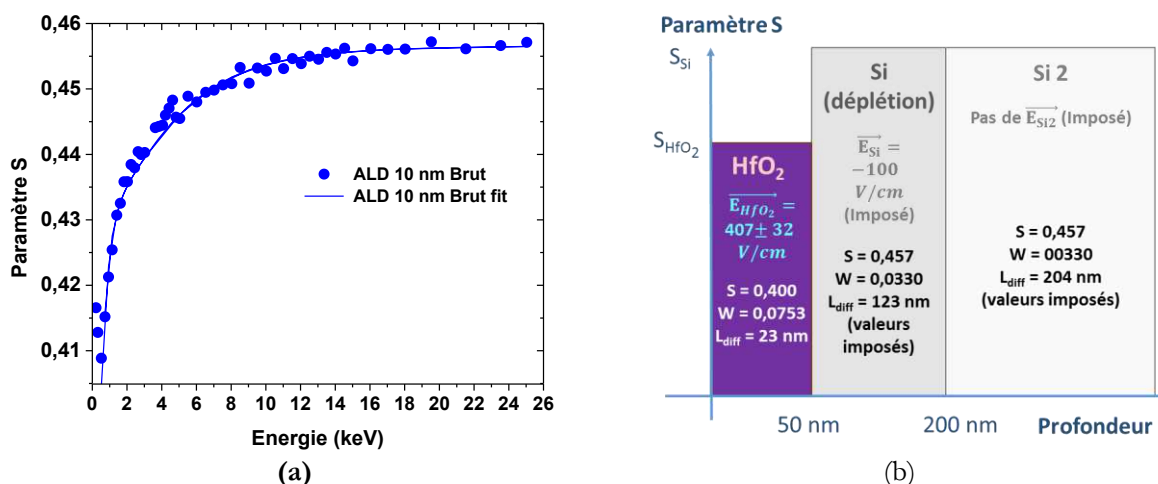


Figure III-18 : (a) : caractéristiques d'annihilation mesurées dans l'empilement HfO_2 (ALD, 10 nm)/Si brut comparées à l'ajustement des données (« fit ») fait par VEPFIT. (b) : modèle de répartition en fonction de la profondeur des couches constituant la structure. Les épaisseurs, et les valeurs de S , W , L_{diff} et de champs E ont été imposées dans les couches de Si. Les valeurs de S , W , L_{diff} et de E pour le HfO_2 issues de l'ajustement sont aussi reportées.

En ce qui concerne les dépôts de 10 nm d'épaisseur, les images de microscopie électronique (MEB et MET) ont révélé des couches moins complexes et plus homogènes que leurs homologues d'épaisseurs supérieures. Il est probable que cet aspect puisse faciliter le traitement des données sous VEPFIT. Des ajustements ont été tentés sur le dépôt ALD de 10 nm brut, et recuit, dans lesquels, l'échantillon a été découpé en trois couches :

- Une première couche représentant le dépôt de HfO_2 pour laquelle les valeurs de S , W , L_{+} et $\vec{E}$ ont été laissées libres.
- Le substrat Si a été divisé en deux couches homogènes pour lesquelles les valeurs S , W et L_{+} sont fixées aux valeurs extraites dans la section III.2.1.2.a et un champ électrique est imposé uniquement dans la première couche (voir les valeurs indiquées dans la Figure III-18 pour l'échantillon brut). La silice d'interface est ici négligée. La première couche dans le silicium commence à l'interface, et se termine à 200 nm de profondeur, elle représente la zone de déplétion. Un champ électrique négatif y est imposé pour l'échantillon brut. La deuxième couche représente le volume du substrat dans lequel les simulations UTOX montrent que le champ électrique devrait être nul. Le résultat est présenté dans la Figure III-18 (a).

On obtient un ajustement assez satisfaisant avec des valeurs de S et W de 0,40 et 0,0753 respectivement dans la couche HfO_2 , qui sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les échantillons de plus forte épaisseur. La longueur de diffusion effective, de 23 nm, est proche de celle mesurée dans la céramique (voir III.2.1.1). Les valeurs de S (et respectivement W) obtenues pour la couche de HfO_2 sont plus élevées (respectivement plus faibles) que celles mesurées dans la céramique. Cela pourrait suggérer une distribution de pièges à positons différente de celle présente dans la céramique avec une contribution plus importante de lacunes. En ce qui concerne les champs électriques, le meilleur ajustement a été obtenu en imposant un champ de -100 V/cm dans la première couche de Si. Dans la couche de HfO_2 , l'intensité de $\vec{E}$ atteint selon le fit, 407 V/cm, avec une large incertitude de ± 32 V/cm. Les orientations de champs correspondent à ce qui a été simulé sur UTOX, mais les intensités sont inférieures, à celles attendues par la simulation d'un facteur 4 à 10 dans le HfO_2 . Il faut remarquer que le modèle utilisé pour les ajustements VEPFIT globalise la couche HfO_2 à une seule couche avec un champ électrique constant comme décrit dans le « modèle

UTOX de type 2 ». En admettant que cet ajustement soit fiable, cette différence d'intensité pourrait provenir d'une concentration en charges plus faible que celle mesurée par décharge corona ou à une prise en compte trop simplifiée de la structure divisée seulement en 3 couches.

Concernant la version recuite des dépôts ALD de 10 nm d'épaisseur les tests d'ajustement n'ont pas permis d'obtenir des S et W réalistes malgré la variété des champs électriques imposés. En particulier le court palier en S observé autour de 2 keV ne peut pas être reproduit. D'après les simulations UTOX, l'existence de charges positives comme il a été mesuré par décharge corona, impliquerait la présence d'un champ électrique négatif dans le HfO_2 . Le modèle d'ajustement VEPFIT devrait donc être plus compliqué puisque les simulations UTOX suggèrent que l'annihilation à l'interface devrait être plus importante que dans l'échantillon non recuit. Or cette interface est complexe constituée de deux interfaces $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ et SiO_2/Si (voir chapitre II, Figure II-33). Comme nous l'avons souligné au chapitre III.3.1, les caractéristiques d'annihilation de ces interfaces ne sont pas connues il est donc difficile de « guider » l'ajustement VEPFIT. De plus le programme VEPFIT ne permet que de décrire un profil de champ en une dimension, or il est probable qu'il en soit autrement en réalité, avec par exemple des charges piégées à l'interface, mais aussi dans les joints de grain remontant dans l'épaisseur de la couche comme peut le suggérer [Lanza 2012; Pirrotta 2013; J. Li 2015]. Le champ électrique qui en résulterait serait bien plus complexe localement, et son orientation pourrait ne pas être préférentiellement orientée selon une dimension. Le profil de champ $\vec{E}$ ne serait pas simulable avec les outils actuels.

Ces champs électriques sont le résultat de l'existence de charges dans le HfO_2 et le substrat. Si dans le substrat, la présence de charges provient du dopage, dans le diélectrique, l'origine des porteurs restent floue. Pour les échantillons de fortes épaisseurs (50 nm), les lacunes d'oxygène ont été envisagées dans un premier temps, mais la mise en évidence d'une surconcentration d'oxygène dans ces couches oblige à s'orienter vers d'autres pistes. Logiquement, les interstitiels d'oxygènes sont de bons candidats pour être porteurs de charges. Mais d'autres hypothèses sont à explorer comme la présence de lacunes métalliques pouvant être chargées ou encore d'impuretés sous forme ionique. Les échantillons de 10 nm ont un ratio O/Hf plus proche de la stœchiométrie attendue, laissant supposer que les porteurs de charges puissent être des interstitiels avant recuit et des lacunes d'oxygène après recuit.

III.4. Discussion générale

Les caractéristiques d'annihilation mesurées en fonction de l'énergie dans les échantillons de HfO_2 étudiés dépendent de la technique de dépôt ou d'élaboration, de l'épaisseur de la couche de HfO_2 et du substrat.

Dans la céramique massive, les caractéristiques restent homogènes en fonction de la profondeur et les caractéristiques d'annihilation dans le volume sont $S_{\text{vol}} = 0,3606$ et $W_{\text{vol}} = 0,08998$. La longueur de diffusion effective reste courte ($L_{+}^{\text{effective}} = 16$ nm) comme cela a déjà été observé dans un autre oxyde UO_2 et ce qui pourrait être interprété par une concentration élevée d'interstitiels d'oxygène. Dans les films minces la couche de HfO_2 est plus ou moins détectée par un minimum (respectivement un maximum) des valeurs de S (et respectivement W). Leurs valeurs sont plus faibles (et plus fortes respectivement) que celles mesurées à la surface ou dans le substrat de Si, sur une plage d'énergie des positons qui varie en fonction de l'épaisseur dans les dépôts PVD. Alors qu'elles sont très proches de celles mesurées dans la céramique pour le dépôt le plus épais de 100 nm, les valeurs de S au minimum dépendent de l'épaisseur et du traitement post-dépôt. Si l'on considère que les valeurs dans ce minimum sont celles des couches les différences observées sur les mesures des dépôts ALD par rapport à celles réalisés sur les films déposés par PVD, avec un paramètre S plus élevé dans les dépôts ALD que les dépôts PVD sont difficilement explicables car les caractérisations DRX et les images de microscopie électronique montrent des couches ALD plus uniformes et moins chaotiques que les couches PVD. Les films déposés par ALD ne montrent pas par exemple de structures en double couche, ni de délamination se manifestant par l'apparition de vide après recuit. La première hypothèse à avoir été envisagée est la suivante : les dépôts ALD seraient dotés d'une concentration de défauts

de vide de petites tailles (atomique et subatomique) plus élevée que dans les dépôts PVD. Toutefois, la densité déterminée par XRR, plus élevée dans les films ALD contredit probablement cette hypothèse.

Il en découle que le minimum en S (et respectivement le maximum de W) ne représente que la probabilité maximale d'annihilation des positons dans la couche de HfO_2 et donc les valeurs de S (et respectivement de W) dans ces minima (et respectivement ces maxima) sont une composition des caractéristiques d'annihilation de la surface, de la couche et du substrat pour les films les plus épais et de l'interface pour les films de 10 nm. La fraction d'annihilation dans chacune de ces couches est inconnue et par conséquent les caractéristiques d'annihilation dans la couche de HfO_2 elle-même ne peuvent pas être évaluées car les couches sont hétérogènes et que des effets de champs électriques perturbent la localisation de l'annihilation des positons.

Cet effet a été tout particulièrement observé dans les couches de 50 nm après recuit où un allongement (pour les dépôts ALD) ou un raccourcissement (pour les dépôts PVD) des paliers correspondant aux maximums de la fraction d'annihilation de positons dans le HfO_2 est observé. Cet allongement concerne aussi la zone de transition entre les caractéristiques d'annihilation du HfO_2 et du substrat de Si. Pour expliquer ce phénomène, des simulations de spectres avec le programme VEPFIT ont été menées et ont permis d'établir que ces allongements sont la conséquence de l'existence d'un champ électrique, à l'interface ou au sein du HfO_2 . Cependant, le modèle d'un champ électrique situé à l'interface est trop simpliste. La comparaison des mesures PAS-DBS entre dépôts de 10 nm et de 50 nm montre que la couche de SiO_2 interfaciale a un impact sur les caractéristiques d'annihilation, dans les films les plus minces (§ III.3.1).

Des mesures électriques par COCOS et des simulations de distribution de champs électriques via le programme UTOX indiquent que l'orientation des champs dépend des charges en présence dans le HfO_2 . Le champ électrique serait négatif orienté vers le substrat en présence de charges positives et respectivement positif orienté vers la surface en présence de charges négatives. Un ajustement des données effectué sur un spectre acquis sur une couche déposée par ALD de 10 nm brute montre l'existence d'un champ de l'ordre de quelques centaines de V/cm à l'intérieur de ce dépôt.

Ces champs électriques sont la conséquence de la présence de charges dans le HfO_2 . Ce matériau étant un diélectrique, il est plus probable que ces charges soient fixes, se déplaçant essentiellement durant un traitement thermique à haute température. Ces charges fixes sont des charges piégées au sein de défauts. Mais quels sont ces pièges ? Sont-ils des défauts ponctuels de types lacunes d'oxygène ? Nous allons discuter de cette possibilité dans la section suivante.

III.4.1. Est-on en présence de lacunes d'oxygène ?

Une lacune d'oxygène est un défaut ponctuel qui, selon de nombreuses études de la littérature, est susceptible de se charger (voir chapitre I, I.3.2.1). Il est donc envisageable que les charges générant les champs électriques observés en PAS soient associées à la présence de lacunes d'oxygène. Cependant les dépôts de HfO_2 élaborés pour cette étude ne semblent pas les plus appropriés pour détecter de tels défauts notamment en raison de la surconcentration en oxygène mise en évidence par les différentes caractérisations chimiques. Les couches ALD de 10 nm de meilleure qualité (en homogénéité et en stœchiométrie) sont certainement les types d'échantillons dans lesquels ces défauts lacunaires pourraient être détectés, contrairement aux dépôts d'épaisseurs supérieures.

III.4.1.1 Des lacunes d'oxygène dans les ALD 10 nm ?

Les arguments en faveur de la présence de lacunes d'oxygène concernent essentiellement les films de HfO_2 de 10 nm d'épaisseur, déposés par ALD. Certains faits observés au cours de l'étude en PAS-DBS pourraient s'accorder avec l'existence de lacunes d'oxygène dans les échantillons recuits. Les mesures électriques COCOS présentés au paragraphe III.3.2 indiquent la présence de charges positives après recuit. Les mesures PAS-DBS suggèrent l'existence de champs électriques dans ces films de 10 nm. Au sein du dépôt brut,

l'intensité d'un champ dans le HfO_2 orienté vers la surface a même été estimé à quelques centaines de V/cm. Toutefois, les simulations UTOX montrent qu'un tel champ serait corrélé avec la présence de charges négatives. Le fait que ces charges positives après recuit, soient associées à la présence de lacunes d'oxygène pourrait être appuyé par certaines observations :

- Les ratios $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ mesurés par RBS/NRA sur ces dépôts de 10 nm (chapitre II, II.2.3.3.a), sont proches de l'équilibre stœchiométrique. Les ratios sont de l'ordre de 2,1 dans le dépôt recuit sous N_2 .
- Les ratios $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ pour les dépôts de 10 nm déterminés par les analyses XPS (chapitre II, II.2.3.3) indiquent que ceux-ci sont très proches des valeurs d'équilibre et montrent même une tendance légèrement sous-stœchiométrique pour les échantillons traités thermiquement. Les valeurs mesurées sont de l'ordre de 2,15 pour le dépôt brut, de 1,9 pour le dépôt recuit sous N_2 . Ces ratios sont compatibles avec l'existence d'une concentration élevée en lacunes d'oxygène dans l'échantillon recuit.
- Des éléments semblent montrer que les mesures RBS/NRA surestiment les ratios $[\text{O}]/[\text{Hf}]$. Sur le dépôt ALD de 25 nm, le ratio déterminé par les mesures RBS/NRA est de 2,3. Cependant, une analyse réalisée par sonde atomique propose un ratio $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ de 2,06, soit une valeur bien plus proche de l'équilibre stœchiométrique. Cette même surestimation peut exister pour les dépôts de 10 nm. Des profils ToF-Sims pratiqués sur des dépôts de 10 nm bruts et recuit nous apprennent qu'un surplus d'oxygène proviendrait essentiellement de la silice interfaciale (Annexe II).

Toutefois, ces observations ne constituent pas des preuves formelles de l'existence de lacunes d'oxygène dans les dépôts de 10 nm et quelques faits sont à relativiser :

- La présence de charges négatives avant recuit suggère la présence de défauts piègeurs d'électrons, or les lacunes d'oxygène se chargent de façon préférentielle, positivement.
- L'équilibre stœchiométrique voire la légère hypoxie proposée par les ratios $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ en XPS n'est pas confirmée de façon fiable : en effet, en plus de nécessiter une référence basée sur une analyse RBS/NRA, la XPS fournit des informations très locales. Les mesures résultent d'une intégration sur la moitié de l'épaisseur des dépôts et donc ne prennent pas en compte toute la couche.
- D'autres défauts pourraient être à l'œuvre dans l'établissement de charges fixes dans ces dépôts : des profils ToF-Sims (présentés en Annexe II) montrent que des impuretés d'hydrogène, de chlore, et même une contamination au fluor sont détectables. De plus, ces impuretés ne sont pas éliminées par le traitement thermique. Les éléments halogènes pourraient aussi expliquer l'existence de charges négatives avant recuit. L'hydrogène pourrait s'établir en interstitiel, sous forme d'ion H^+ , expliquant probablement et partiellement l'existence de charges positives. Toutefois, certaines études démontrent que les ions H^+ seraient capables de casser les liaisons O-Hf et favoriser la formation de lacunes d'oxygène [[H. Li 2014](#); [Kaviani 2017](#)].

Pour conclure sur la possible existence de lacunes d'oxygène dans les dépôts de 10 nm ALD : bien que certains faits soient plutôt favorables à cette hypothèse, nous ne pouvons affirmer à l'heure actuelle que celle-ci soit vraie.

III.4.1.2 D'autres défauts dans les couches de fortes épaisseurs ?

Dans le paragraphe précédent, nous avons abordé les arguments soutenant l'hypothèse que les charges présentes dans les dépôts de 10 nm soient reliées aux lacunes d'oxygène. En ce qui concerne les empilements comportant des films de fortes épaisseurs (comme les 50 nm), les mesures PAS-DBS révèlent que les caractéristiques d'annihilations sont impactées par la présence de champs électriques et donc, de charges. Cependant, il est difficile d'affirmer aujourd'hui, quels types de charges sont majoritaires dans ces dépôts. Certaines observations établies dans le chapitre II (§ II.2.3) peuvent, toutefois, apporter quelques pistes à explorer :

- Les mesures RBS/NRA révèlent une sur-stœchiométrie en oxygène parfois importante, notamment dans le cas des dépôts de 25 et 50 nm. Les ratios $[O]/[Hf]$ sont de l'ordre de 2,3 dépôts ALD ; 2,4 à 2,6 dépôts PVD 50 nm. Ces derniers atteignent même les 2,9 et 3 sur les dépôts PVD de 25 nm d'épaisseur. De tels écarts de stœchiométrie en faveur de l'oxygène semblent peu compatibles avec l'existence de lacunes d'oxygène.
- L'analyse en sonde atomique tomographique propose, certes, une valeur proche de la stœchiométrie pour le dépôt ALD 25 nm, avec un ratio $[O]/[Hf]$ de 2,06. Cependant, cela reste une mesure pratiquée à un niveau très local. La mesure ne prend pas en compte une éventuelle hétérogénéité latérale dans le dépôt de HfO_2 . De plus, bien que l'écart de stœchiométrie soit faible, le ratio $[O]/[Hf]$ indique que ce HfO_2 reste anormalement enrichi en oxygène.
- Des hétérogénéités de teneur en oxygène ont été détectés par cartographie EDX dans les dépôts PVD de 50 nm avec notamment une région localisée à l'interface de la « double-couche » caractéristique de ces échantillons, pauvre en oxygène. Cette région pourrait-elle présenter une sous-stœchiométrie en oxygène ? Cela est peu probable... En effet, dans la littérature plusieurs études montrent que l'oxygène est très mobile dans le HfO_2 [Foster 2002]. De plus il semble qu'un HfO_2 déficient en oxygène puisse se ré-oxyder très rapidement, une fois exposé à l'air ambiant [Traoré 2015].

Un dernier argument important implique le fait que de nombreux défauts autres que des lacunes d'oxygène sont susceptibles d'exister dans le HfO_2 . Une grande partie d'entre eux sont susceptibles de piéger des charges [Foster 2002; Gavartin 2005; McKenna 2015].

L'écart de stœchiométrie en faveur de l'oxygène mesuré dans la plupart des dépôts suggère l'existence de défauts ponctuels liés à l'oxygène autres que des lacunes, comme des interstitiels. La manifestation de cette sur-teneur en oxygène est discutée dans le chapitre II (II.2.3.3.b). Les conclusions tirées proposent que les défauts majoritaires dans ces dépôts soient des interstitiels d'oxygène. Ces interstitiels pourraient se manifester sous la forme d'atome d'oxygène simples, ionisés ou non ; ou bien, sous forme de molécules d'oxygène. Ces défauts peuvent faire office de pièges et semblent, selon la littérature, adopter préférentiellement des charges négatives [Xiong 2005; Tse 2007; Foster 2002]. De plus, en PAS-DBS, il faut noter que les positons de charge positive peuvent être attirés par des interstitiels d'oxygène chargés négativement et se piéger sur des états de Rydberg générés autour de ces interstitiels. Les caractéristiques d'annihilation attendues pour des positons à proximité des interstitiels ne devraient pas être très différentes de celles du réseau. Nous avons observé que dans les dépôts PVD non recuits, lorsque l'épaisseur de la couche augmente, les caractéristiques d'annihilation deviennent très proches de celles de HfO_2 massif ce qui peut être compatible avec la détection d'interstitiels. Après recuit dans les couches PVD 50 nm ou ALD 50 nm S augmente et W diminue suggérant que plus de défauts dit de « volume libres » seraient visibles. Cependant, il n'est pas impossible qu'au lieu d'avoir à faire à des défauts de type « volumes libres », les mesures ne soient impactées que par des effets de champs électriques. Il est à noter que dans le dépôt ALD de 50 nm recuit l'allure des courbes S(E) et W(E) suggère la présence de charges positives.

Ainsi, nos observations qui tendent à mettre en évidence la présence de charges négatives, concordent avec la présence d'interstitiels dans les dépôts de fortes épaisseurs. Cependant, comme pour les films de 10 nm, nous ne pouvons affirmer à 100% que l'oxygène se présente sous forme d'interstitiels ou de molécules O_2 . D'autres types d'imperfections sont susceptibles d'expliquer la présence de charges. Nous proposons ici, quelques hypothèses de défauts intrinsèques et extrinsèques, alternatifs, à ceux associés à l'oxygène pouvant contribuer à l'existence de charges dans les dépôts analysés dans ce chapitre.

Défaut intrinsèque non associé à l'oxygène, mais s'intégrant bien dans le cas d'une sur-teneur en oxygène, la lacune métallique est un défaut ponctuel peu étudié. Bien que la formation de ce défaut soit réputée difficile, en raison de l'importante énergie de formation requise (deux fois supérieure à celle d'une lacune d'oxygène [Foster 2002], une lacune métallique est susceptible de capturer jusqu'à 4 électrons et donc de façon préférentielle, de se charger négativement [McKenna 2015]. Dans le cadre de notre étude, plusieurs observations peuvent appuyer cette hypothèse :

- L'existence d'une forte concentration de lacunes métalliques dans le HfO_2 déposé ne serait pas en contradiction avec la sur-stœchiométrie en oxygène observée sur ces dépôts.
- Sur les dépôts ALD 10 nm, les caractérisations PAS-DBS semblent indiquer que les charges en présences sont négatives avant recuit.
- Utilisé en tant que précurseur dans le cas des films élaborés en ALD, une faible concentration d'eau pourrait subsister au sein du dépôt et se dissocier durant le traitement thermique, libérant alors des ions H^+ . D'après certains travaux dans la littérature, ces ions H^+ seraient capables de casser les liaisons O-Hf et pourraient favoriser la formation de lacunes métalliques ou d'oxygène [H. Li 2014; Kaviani 2017]. De plus l'hydrogène a été détecté dans des profils ToF-Sims (Annexe II, dans les dépôts ALD de 10 nm.

Notons également qu'il est possible que des paires du type interstitiel d'oxygène – lacunes métalliques puissent se former.

En ce qui concerne les défauts extrinsèques, les impuretés sont également d'autres sources d'imperfection pouvant piéger des charges. Dans la littérature, plusieurs résultats concernant la capture de charges par des atomes d'azote interstitiels et substitutionnels ont été publiés. Les dépôts de HfO_2 ont été régulièrement, durant cette étude, en contact avec cet élément, que ce soit par le diazote ambiant ou par l'intermédiaire de l'atmosphère des recuits. Cependant, il est toutefois peu probable que des interstitiels d'azote fassent office de pièges dans nos dépôts. En effet, aucune mesure n'a mis en évidence une proportion d'azote au sein des dépôts étudiés dans ce chapitre, que ce soit sur échantillon brut ou recuit.

Cependant, les caractérisations menées dans le chapitre II (II.2.3) ont permis la détection d'impuretés à assez forte concentration dans les dépôts PVD, à hauteur de 1/% atomique de zirconium ou d'argon. Le zirconium serait plutôt en site substitutionnel, n'engendrant, en raison de sa forte proximité chimique avec le hafnium, que peu de changements dans le matériau [Foster 2002]. On peut néanmoins spéculer sur l'existence de Zr en interstitiel chargé, cependant, le peu de documentation sur le sujet nous empêche d'en dire plus. Toujours en termes d'impuretés, comme abordé précédemment, les profils TOF-SIMS réalisés sur le dépôt ALD de 10 nm ont montré la présence, qualitativement, de chlore, fluor et hydrogène. Il est alors tout à fait concevable que ces impuretés puissent être présentes sur les films ALD d'épaisseurs plus importantes et puissent conduire au piégeage de charges fixes dans le HfO_2 .

Les dépôts d'épaisseurs supérieures à 10 nm ne semblent pas présenter, d'après les propriétés chimiques et structurales déterminées dans le chapitre II et d'après les analyses en PAS-DBS, de défauts lacunaires associés à l'oxygène. L'écart de stœchiométrie en faveur de l'oxygène suggère plutôt l'existence d'interstitiels d'oxygène voir de molécules de O_2 . Cependant nous ne pouvons affirmer, par manque de preuves solides, être en présence d'interstitiels d'oxygène. Il est d'ailleurs plus probable que plusieurs types de défauts soient présents et contribuent au piégeage de charges dans nos films de HfO_2 , associant par exemple, interstitiels d'oxygène, lacunes métalliques, ou encore impuretés.

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les mesures PAS-DBS, sur HfO_2 massif ou déposé sous forme de couches ont été étudiées. Dans la première partie de ce chapitre, après avoir montré les probabilités d'implantation du positon en fonction de son énergie, il a été présenté et discuté les mesures sur une céramique frittée d'oxyde d'hafnium. Cette mesure a été comparée avec celles effectuées sur des échantillons constitués de couches minces déposées sur des substrats de Si. Enfin, les influences de la technique de dépôt et du recuit ont été étudiées.

Dans la céramique massive, les caractéristiques d'annihilation restent homogènes en fonction de la profondeur et les valeurs dans le volume sont $S_{\text{vol}} = 0,3606$ et $W_{\text{vol}} = 0,08998$. La longueur de diffusion effective reste courte ($L_{+}^{\text{effective}} = 16 \text{ nm}$) comme cela a déjà été observé dans un autre oxyde UO_2 et qui pourrait être interprété par une concentration élevée d'interstitiels d'oxygène. Dans les films minces, la

couche de HfO_2 est plus ou moins détectée par un minimum (respectivement un maximum) des valeurs de S (et respectivement W) qui sont plus faibles (et plus fortes respectivement) que celles mesurées à la surface ou dans le substrat de Si , sur une plage d'énergie des positons qui varie en fonction de l'épaisseur dans les dépôts PVD. Alors qu'elles sont très proches de celles mesurées dans la céramique pour le dépôt le plus épais de 100 nm, les valeurs de S au minimum dépendent de l'épaisseur et du traitement post-dépôt. Deux hypothèses ont été émises pour expliquer cette évolution : la première s'appuie sur les structures des couches plus chaotiques que les gros grains micrométriques de la céramique. La deuxième hypothèse prend en compte l'existence de champ électrique qui perturbe le parcours des positons qui pourraient s'annihiler plus ou moins profondément qu'attendu. Il est également possible que les deux mécanismes coexistent.

L'étude des effets de la technique de dépôts et du recuit ont confirmé que les matériaux obtenus sont assez différents, avec des caractéristiques d'annihilation contrastées entre chaque couche. Les valeurs $S_{\min}$ et $W_{\max}$ mesurées pour les dépôts ALD surprennent car elles semblent montrer une concentration de défauts de vides plus élevées que dans les couches PVD, bien que la microscopie électronique ait montré que ces dernières sont dotées d'une structure plus chaotique (« double couches », zone amorphe et petite cristallite en opposition avec les gros cristaux de l'ALD). Une explication possible implique la sur-concentration en oxygène et la concentration de contaminants présents dans les dépôts PVD. Les positons pourraient se piéger sur les états de Rydberg générés autour des interstitiels d'oxygène chargés négativement. Les surconcentrations élevées en oxygène pourraient empêcher la détection des défauts de volume libre moins nombreux. La présence d'un champ électrique pourrait aussi expliquer les résultats.

Le recuit, quant à lui, provoque un allongement du palier reflétant l'annihilation de positons dans le HfO_2 pour les dépôts ALD, et un raccourcissement de celui-ci pour les dépôts PVD, sans qu'il soit mis en évidence une variation d'épaisseur des dépôts après recuit. L'hypothèse la plus probable pour ce phénomène est la création de charges durant le recuit, créant un champ électrique, qui influence le parcours des positons. Les charges créées dans le dépôt ALD pourraient être de charge contraire à celle créées dans le dépôt PVD. Des ajustements avec le logiciel VEPFIT ont été testés sur les mesures de la couche ALD 50 nm recuite. Deux types de modèle de structure peuvent reproduire l'évolution des paramètres S et W en fonction de l'énergie. Ils intègrent la présence d'un champ électrique à l'interface ou dans la couche de HfO_2 . Cependant il n'a pas été possible de pousser plus loin les analyses des données expérimentales étant donnée la structure compliquée des couches et l'impossibilité de les caractériser électriquement.

Une analyse ne combinant PAS-DBS, COCOS et simulations a été possible sur les couches ALD de 10 nm d'épaisseur plus homogènes et qui ont pu être caractérisées par COCOS. Les mesures PAS-DBS ont une nouvelle fois montré l'apparition d'un phénomène après recuit. La zone correspondant à l'annihilation dans le HfO_2 , peu visible sur ce type d'échantillon très mince est peu différente, mais la région de transition entre les caractéristiques du HfO_2 et celles du substrat, subit un changement de pente. Ces observations peuvent provenir de l'apparition d'un champ électrique après recuit, ou bien d'un changement de configuration du champ durant le traitement thermique. La présence de charges électriques a été mise en évidence par COCOS, négatives dans la couche brute de dépôt et positives dans la couche recuite. Plusieurs modèles ont été utilisés pour simuler la distribution de champs électriques dans la structure par le logiciel UTOX. Les simulations montrent que le champ électrique existe de la surface au substrat et même dans le substrat où une zone de déplétion apparaît près de l'interface. L'orientation et l'intensité du champ dépendent du signe et de la concentration de charges dans la structure. Les champs attendus dans la structure sont suffisamment importants pour impacter le parcours des positons. Ainsi dans le cas de charges positives, les positons de faible énergie pourront être repoussés vers la surface tandis que les positons de plus forte énergie transiteraient plus rapidement vers le silicium. Dans le cas de charges négatives, le champ électrique induit un puits de potentiel qui « piège » plus les positons à l'interface.

Un ajustement satisfaisant des mesures réalisées sur l'échantillon ALD de 10 nm non recuit a été réalisé avec VEPFIT. Celui-ci indique un profil de champ similaire aux simulations UTOX, mais avec des intensités moindres. Ces résultats indiquent que les modèles de profils de champs développés au sein de la plupart des échantillons sont certainement trop simplistes. De plus, les opportunités de traitement de données PAS-

DBS semblent limitées par les faiblesses de VEPFIT notamment dans la prise en compte du champ électrique qui ne peut être qu'à une dimension, avec des valeurs constantes sur l'épaisseur des couches alors qu'en réalité, leur orientation et leur profil pourraient être plus complexes.

Parmi les conclusions apportées précédemment, de nombreux points restent à l'état d'hypothèses, par le manque de preuves et la difficulté d'obtenir celles-ci. Concernant les champs électriques, comme discuté dans la partie III.3 peu de techniques de caractérisations ont la capacité de mesurer des champs électriques internes. La spectroscopie d'annihilation de positons les mets en évidence mais reste limitée pour les évaluer. L'holographie (« in-line » ou « of axis ») dans un microscope électronique en transmission est très dépendante de la qualité structurale du matériau et est optimisée pour examiner un monocristal. Il faudrait pouvoir travailler sur des couches avec des grains suffisamment gros (de l'épaisseur de la couche).

A ce jour, les mesures d'annihilation de positons ne permettent pas de mettre en évidence les lacunes d'oxygène. Si dans certains échantillons, notamment de faible épaisseur, certains phénomènes comme l'apparition de champ électrique, peuvent être liés à ces défauts lacunaires, il est très difficile de confirmer ce fait. Afin de mieux connaître les caractéristiques d'annihilation dans le HfO_2 , il serait nécessaire de simuler celles-ci, dans un HfO_2 monoclinique parfait, puis en introduisant des défauts, en utilisant des outils comme la DFT. Expérimentalement, il est nécessaire d'élaborer et de travailler sur du HfO_2 massif, le plus pur, et le moins défectueux possible. L'idéal étant de pouvoir réaliser un monocristal macroscopique de ce diélectrique, ce qui est impossible avec les technologies actuelles. Une des solutions serait de mener une étude pour densifier des céramiques frittées par traitement thermique à haute température et de longues durées sans polluer le matériau ou nuire à sa stœchiométrie.

Chapitre IV

Étude locale par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et cathodoluminescence

Étude du HfO_2 par Spectroscopie des pertes d'énergie et par
cathodoluminescence

Le chapitre précédent rapporte les résultats de spectroscopie d'annihilation de positons obtenus sur les dépôts HfO_2 étudiés. Comme nous l'avons vu, les mesures pourraient apporter des informations sur des couches de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Cependant la résolution latérale reste millimétrique pour un faisceau classique de positons lents tel que celui qui a été utilisé pour l'étude reportée dans ce document et peut atteindre quelques $10\text{ }\mu\text{m}$ avec un microfaisceau tel que celui qui existe au Japon [Maekawa 2008], ou qui est en cours d'optimisation à Garching [Gigl 2017].

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats que nous avons obtenus grâce à l'utilisation des techniques pouvant apporter des informations avec une résolution spatiale suffisante pour envisager leur utilisation à l'échelle des dispositifs de microélectronique.

La première partie concerne l'analyse des couches de HfO_2 de notre étude par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) en MET. L'étude est centrée sur le domaine de perte d'énergie des électrons de cœur de l'oxygène (au seuil K) en lien avec la recherche d'une signature de défauts ponctuels liés à l'oxygène. La deuxième partie porte sur l'analyse de ces couches par cathodoluminescence afin d'identifier d'éventuelles signatures de ces mêmes défauts dans le spectre d'émission du HfO_2 . Enfin, la conclusion de ce chapitre comporte une synthèse des résultats obtenus confrontés à l'analyse par PAS.

IV.1. Analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons en MET

Comme nous l'avons vu au Chapitre I (§ I.3.5.3), d'après les résultats de simulation rapportés dans la littérature, la structure fine du seuil K de l'oxygène des spectres EELS serait modifiée par la présence de lacunes d'oxygène. Les modifications de cette structure sont faibles et sont donc susceptibles d'être altérées par la présence d'un bruit trop important ou par la présence d'artéfacts générés par la méthode d'acquisition des spectres ou de préparation des lamelles MET. Ainsi, pour pouvoir analyser la structure fine du seuil K de l'oxygène, il est nécessaire (i) d'améliorer les procédures d'acquisition et de traitement des spectres, (ii) de s'assurer du caractère non perturbateur de la préparation d'échantillons et (iii) de mettre en place des procédures d'extraction de paramètres des spectres. Après avoir rapporté notre démarche sur ces trois points, nous évaluerons le lien entre ces paramètres et les propriétés structurales et chimiques des couches de HfO_2 . Nous terminerons par une analyse critique des résultats.

IV.1.1. Protocole d'acquisition et traitement

Le principe de la technique et les dispositifs utilisés pour l'acquisition des spectres sont décrits dans le chapitre II (§ II.1.2). La procédure de traitement des spectres consiste en la soustraction du fond continu (cf. § II.1.2.2) suivi d'un traitement pour éliminer les effets possibles de diffusion multiples¹. Ces traitements standards sont effectués à l'aide du logiciel Digital Micrograph (DM)². Avant d'appliquer ces procédures, nous avons également utilisé un traitement d'analyse statistique multivariée (ou MSA pour *Multivariate Statistical Analysis*)³ pour réduire le bruit.

La Figure IV-1 montre l'effet des différents traitements utilisés pour améliorer le rapport signal à bruit (S/N). Le traitement MSA s'est avéré insuffisant pour éliminer les artéfacts d'origine numérique, comme le bruit d'obscurité, et les variations de gain de pixels à pixel de la caméra d'acquisition. En effet pour réduire efficacement le bruit le nombre de composantes utilisées est trop faible pour reconstruire le spectre sans

¹ Ce traitement dénommé dans la littérature « plural scattering deconvolution » repose sur des algorithmes classiques décrits dans l'ouvrage d'Egerton [Egerton 2011]. Ces procédures sont implémentées dans le logiciel Digital Micrograph.

² Une description succincte du logiciel Digital Micrograph est donnée dans le chapitre II ().

³ Nous avons utilisé une extension, éditée par une équipe de l'École Polytechnique de Lausanne [Lucas 2013], du logiciel Digital Micrograph.

générer l'apparition d'artéfacts telle que la baisse d'intensité du premier pic situé au voisinage de 537 eV (courbe verte Figure IV-1). L'élimination des effets de diffusions multiples n'apporte rien (courbe rouge Figure IV-1). Ceci est dû au fait que les répliques plasmoniques se situent au-delà de la structure fine du seuil K de l'oxygène. Ainsi, pour les résultats présentés par la suite, nous n'avons retenu que l'étape de soustraction du fond continu.

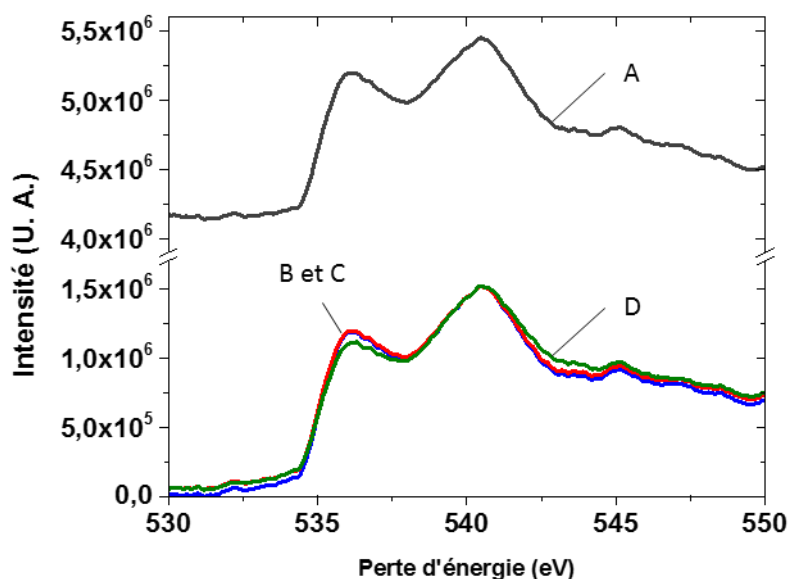


Figure IV-1 : Effet des traitements numériques sur un spectre, acquis « manuellement », du seuil K de l'oxygène : (A) sans traitement (courbe noire) ; (B) avec soustraction du fond continu seul (courbe bleue) ; (C) avec correction des effets de diffusions multiples complémentaire (courbe rouge) ; (D) avec un traitement MSA préalable (courbe verte).

Ces résultats montrent que l'amélioration du rapport S/N nécessite la mise en place d'un mode d'acquisition et de traitement numérique spécifique. En s'inspirant des travaux de Bosman [Bosman 2008], un outil logiciel d'acquisition a été développé. Cet outil permet d'automatiser l'acquisition de spectres sur une zone définie au préalable. Lors de cette acquisition automatique, 500 spectres sont acquis sur cette zone. Chaque spectre est obtenu en imposant un décalage spécifique de la position du spectre sur le détecteur en agissant sur la tension du GIF (« drift tube voltage ») de sorte qu'une même composante spectrale soit analysée par différents pixels du détecteur. Le spectre final est obtenu par la moyenne de ces spectres exprimés en fonction de l'énergie. De cette façon le bruit généré par la variation de gain de pixel à pixel est réduit.

L'acquisition semi-automatique a été testée sur l'acquisition de spectres EELS d'une couche ALD recuite de 50 nm d'épaisseur. La lamelle MET a été préparée par FIB. La Figure IV-2 montre deux spectres acquis l'un automatiquement selon la procédure décrite ci-dessus et l'autre manuellement avec un traitement numérique classique.

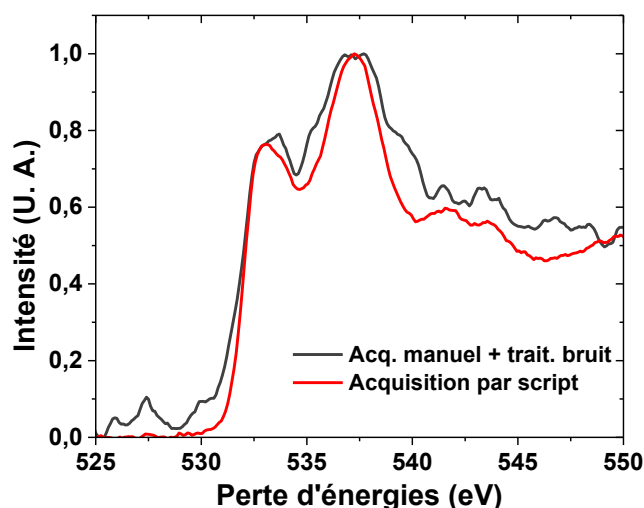


Figure IV-2 : Effet du mode d'acquisition sur le spectre EELS au seuil K de l'oxygène d'une couche ALD recuite de 50 nm d'épaisseur et préparée par FIB : (A) acquisition manuelle (courbe noire) ; (B) acquisition semi-automatisée (« par script », courbe rouge).

L'acquisition semi-automatique apporte une diminution notable du bruit. En particulier, l'épaule située à 527 eV, présent sur le spectre acquis manuellement, se révèle être un artefact dû au bruit du détecteur. Ceci démontre la nécessité d'utiliser cette procédure automatique pour étudier des modifications de la structure fine surtout s'il s'agit de détecter un éventuel épaulement localisé entre 530 et 533 eV qui pourrait être relié à la présence de lacunes d'oxygène (chapitre I, § I.3.5.3). Cet épaulement, de faible intensité peut être masqué par la présence d'un bruit trop important.

En outre, afin d'assurer la reproductibilité des résultats, le protocole suivant a été respecté pour l'acquisition des spectres EELS :

- Le faisceau, monochromaté, est aligné dans le microscope, puis dans le spectromètre de pertes d'énergie (GIF). Cette étape, très complexe, est décrite avec précision dans les manuels des constructeurs FEI et Gatan [Keast 2001; Gatan 2013; Tiemeijer 2011].
- Nous procédons au montage de l'échantillon sur un porte-objet « double tilt » permettant la rotation dans deux directions orthogonales.
- Le microscope opère en mode STEM : l'angle de convergence est fixé à 17 mrad afin d'obtenir une sonde de très petite taille inférieure au nanomètre. La longueur de caméra est fixée à 30 mm et l'ouverture du GIF à 2,5 mm de telle façon que l'angle de collection des électrons dans le spectromètre soit de l'ordre de 2 à 3 fois l'angle de convergence.
- La largeur à mi-hauteur du spectre de perte nulle est utilisée pour mesurer et optimiser la résolution en énergie. Typiquement, après optimisation, les résultats présentés correspondent à une résolution en énergie de 0,3 à 0,5 eV.
- La zone de la lame à analyser est choisie. Le rapport t/λ de l'épaisseur t de la lame sur le libre parcours moyen inélastique λ des électrons, est mesuré dans le silicium⁴. Pour obtenir un signal du seuil de pertes fortes, l'épaisseur doit être inférieure à 100 nm ce qui correspond à une valeur de t/λ de l'ordre de 1,2. Une épaisseur de la lame de l'ordre de 60 à 70 nm correspond à une valeur de t/λ de l'ordre de 0,7.
- Enfin l'acquisition semi-automatique dans le film de HfO₂ est lancée.

Dans ce qui suit les spectres présentés sont ceux des pertes de cœur du seuil K de l'oxygène acquis selon cette procédure.

⁴ La mesure est faite dans le silicium, matériau pour lequel les valeurs du libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie sont connues .

IV.1.2. Impact de la préparation d'échantillon

Nous avons mis en place une procédure d'acquisition permettant une amélioration notable du rapport S/N, il nous reste maintenant à évaluer l'influence de la technique de préparation de lame TEM sur les spectres EELS (voir chapitre II, § II.1.2.3). Les lamelles préparées par polissage mécanique Tripode®, sont censées introduire moins de défauts que celles préparées par usinage ionique. En effet, lors d'une préparation par FIB, l'échantillon peut subir une amorphisation en surface, et peut être contaminé par les ions de gallium du faisceau ionique (voir chapitre II, § II.1.2.3).

Afin de vérifier l'influence d'une préparation FIB sur les spectres, des acquisitions ont été effectuées sur deux lamelles extraites d'une couche ALD de 50 nm non recuite. La première lamelle a été préparée par polissage Tripode®, la seconde par FIB. La Figure IV-3 présente les spectres obtenus. Elle montre qu'ils sont très similaires et superposés dans la zone spectrale d'intérêt entre 525 et 540 eV. Nous en avons conclu que le type de préparation des lamelles n'a pas d'effet rédhibitoire sur les spectres. Ce résultat ouvre la perspective d'éventuelles études portant sur les défauts ponctuels dans des couches de HfO_2 intégrées dans un dispositif. Pour cette étude, la technique FIB a été retenue parce qu'elle permet une préparation plus aisée et mieux ciblée des lamelles.

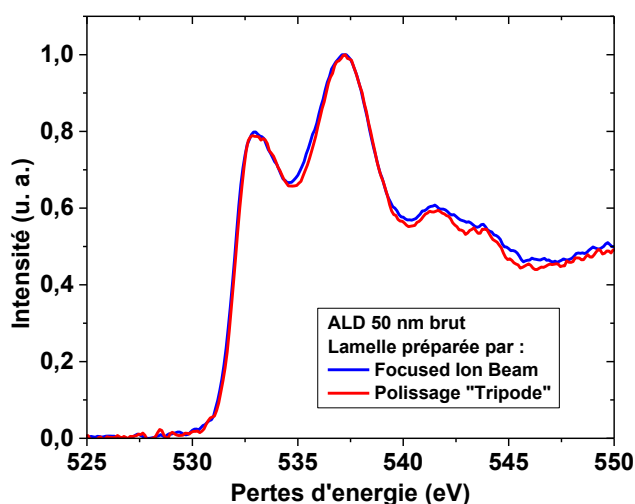


Figure IV-3 : Spectre EELS des pertes de cœur au seuil K de l'oxygène obtenu sur une lamelle TEM préparée par : (courbe rouge) polissage Tripode® ; (courbe bleue) par FIB.

IV.1.3. Exploitation des spectres

Différentes études ont mis en évidence un impact de la structure et de la stœchiométrie du matériau sur les spectres de pertes fortes (voir chapitre I, § I.3.5.3). Nous avons montré que les propriétés structurales et chimiques des films de HfO_2 dépendent de la technique de dépôt utilisée, et qu'elles changent par traitement thermique. Cette partie est consacrée à l'étude des différences de spectres EELS au seuil K de l'oxygène observées sur les différents échantillons disponibles.

Dans un premier temps, nous allons présenter la topologie générale des spectres. Cela nous permet d'introduire dans un deuxième temps la méthodologie de paramétrage des spectres que nous avons adoptée. Nous utilisons ce paramétrage pour étudier, tout d'abord, le comportement des spectres lors de déplacements latéraux à travers les couches en particulier celles de faible épaisseur. Puis nous l'utilisons pour étudier ce comportement lors de déplacements dans la profondeur des couches, uniquement possibles sur les couches d'assez forte épaisseur. Enfin nous concluons l'étude par EELS par l'évaluation de l'impact du degré de cristallinité et de l'écart à la stœchiométrie sur les paramètres des spectres EELS au seuil K de l'oxygène.

IV.1.3.1 Topologie des spectres expérimentaux

Les spectres expérimentaux montrent différents comportements. La Figure IV-4 (a) montre les spectres acquis sur des couches ALD, brutes et recuites, de 50 nm d'épaisseur. Ces spectres présentent peu de différences. La Figure IV-4 (b) montre les spectres acquis sur d'une part, une couche ALD recuite de 10 nm d'épaisseur et, d'autre part, une couche PVD brute de 25 nm d'épaisseur. Ces deux spectres présentent des écarts, en particulier, au niveau de la hauteur relative des deux des pics de la structure fine. Notons que ces couches ont un ratio $[O]/[Hf]$ mesuré par RBS/NRA assez différent.

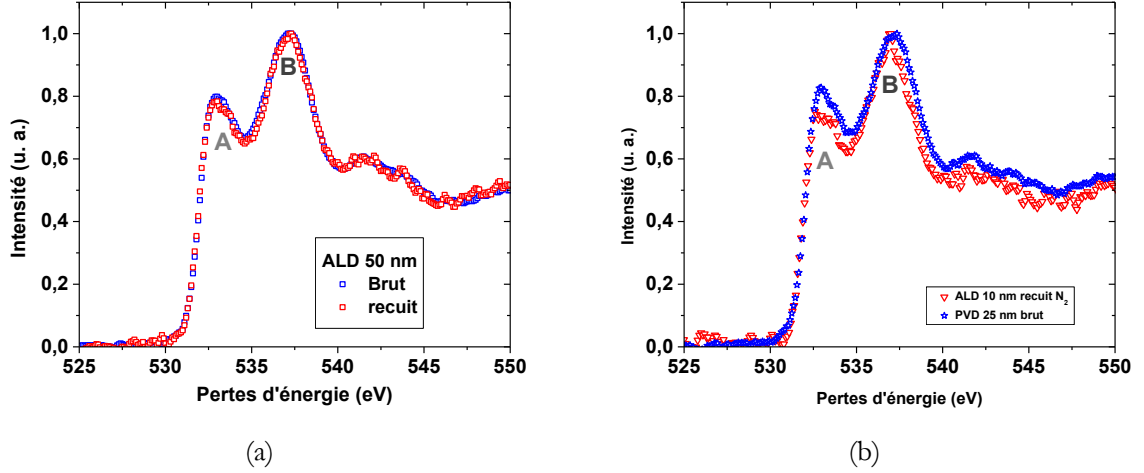


Figure IV-4 : Différentes topologies de spectre de pertes de cœur au seuil K de l'oxygène : (a) spectres acquis sur une couche de 50 nm brute ou recuite déposée par ALD ; (b) spectres acquis sur une couche ALD recuite de 10 nm d'épaisseur ($[O]/[Hf] = 2,1$) et une couche PVD brute de 25 nm d'épaisseur ($[O]/[Hf] = 3$).

Néanmoins, une comparaison visuelle des spectres bruts, est insuffisante pour tenter de mettre en évidence de possibles variations de la structure fine du seuil K de l'oxygène. Une analyse quantitative de ces différences pourrait être basée sur un relevé manuel de la position et de la hauteur des maximums. Cependant, la précision du relevé est limitée à ± 2 pixels ce qui correspond à une précision sur la position en énergie de ces maximums de $\pm 0,2$ eV pour la dispersion en énergie choisie. Cette précision s'est révélée insuffisante compte tenu des différences d'énergie mises en jeu comme nous le montrerons par la suite. Ceci nous a conduits à mettre en place une procédure de paramétrage des spectres.

IV.1.3.2 Paramétrage des spectres EELS

Nous avons ajusté, au sens des moindres carrés, les spectres par un modèle à paramètres ajustables. Ce modèle consistera en la somme de deux fonctions :

$$F(E; p_{A,i}, p_{B,i}) = F_A(E; p_{A,i}) + F_B(E; p_{B,i}) \quad (IV.1)$$

où les indices A et B sont relatifs au premier et au second pic de la structure fine comme indiqué sur la Figure IV-4. Les fonctions dépendent d'un ensemble de N paramètres ajustables : $p_{A,i}$ et $p_{B,i}$ où : $i = 1, \dots, N$. Les fonctions $F_{A,B}$ seront des gaussiennes, des fonctions de Voigt ou encore des bi-gaussiennes⁵. On notera que le choix de ces fonctions n'a pas ici de fondement physique.

Les gaussiennes sont décrites par l'expression suivante :

⁵ Le terme bi-gaussienne est une traduction libre de bi-Gaussian fonction qui sera définie par la suite.

$$G(E; E_0, \sigma_1, H) = H \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma_1^2}\right) \quad (IV.2)$$

Ces fonctions dépendent des trois paramètres suivants : la hauteur H , l'écart quadratique σ et la position E_0 du pic. Elles ont été utilisées pour l'étude de plasmons [Nelayab 2007] sur des particules métalliques, ou pour séparer les composantes du seuil K du carbone pour l'étude de films carbonés ou de particules de fullerènes [Papworth 2000].

Les fonctions bi-gaussiennes permettent d'ajuster des raies asymétriques et sont décrites par l'expression suivante :

$$BG(E; E_0, \sigma_1, \sigma_2, H) = \begin{cases} H \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma_1^2}\right) & : t \leq E_0 \\ H \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma_2^2}\right) & : t > E_0 \end{cases} \quad (IV.3)$$

Ces fonctions dépendent des quatre paramètres suivants : la hauteur H , les deux écarts quadratiques $\sigma_{1,2}$ et la position E_0 du pic. Elles ont été utilisées pour l'étude des pertes faibles de molécules organiques [Linert 2016].

Les fonctions de Voigt⁶ résultent d'une convolution entre une gaussienne et une lorentzienne et sont décrites par l'expression suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} V(E; \sigma_G, w_L, E_0, A) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(E') L(E - E') dE' \\ G(E'; w_G, E_0) = \sqrt{\frac{4\log(2)}{\pi}} \frac{e^{-\frac{4\log(2)E'^2}{w_G^2}}}{w_G}, \quad L(E; w_L, A, E_0) = A \frac{w_L}{2\pi} \frac{1}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{w_L}{2}\right)^2} \end{array} \right. \quad (IV.4)$$

Ces fonctions dépendent de quatre paramètres : la position E_0 du maximum de la lorentzienne, des largeurs à mi-hauteur (FWHM) w_L et w_G respectives de la lorentzienne et de la gaussienne ainsi que de l'aire A de la lorentzienne qui est également l'aire de la fonction de Voigt. La hauteur du maximum de la fonction de Voigt est égale à :

$$H = A \frac{2\sqrt{\log(2)}}{\sqrt{\pi}w_G} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\log(2)} \frac{w_L}{w_G}\right) \exp\left(\log(2) \frac{w_L^2}{w_G^2}\right) \quad (IV.5)$$

En outre, pour une largeur à mi-hauteur nulle de la lorentzienne ($w_L = 0$), la fonction de Voigt dégénère en une gaussienne. Ces fonctions ont été utilisées pour l'étude par EELS du graphite [Bernier 2008], de matériaux organiques [Van Benthem 2015] et de boîtes quantiques de germanium [Cosentino 2015].

⁶ Nous reprenons les notations utilisées par le logiciel Origin qui a été utilisé pour effectuer les ajustements.

À titre d'exemple, nous présentons les résultats d'ajustements effectués sur le spectre d'une couche PVD de 50 nm d'épaisseur non recuite par deux gaussiennes, deux fonctions de Voigt et deux bi-gaussiennes. Les ajustements ont été effectués sur la bande spectrale restreinte de 528 eV à 540 eV, sur les spectres normalisés par rapport à la hauteur du pic B. La Figure IV-5 montre les résultats obtenus. Les ajustements obtenus avec des gaussiennes ou des fonctions de Voigt sont identiques. En effet, la largeur de la lorentzienne est ajustée à une valeur quasi nulle indiquant que les fonctions de Voigt dégénèrent en gaussiennes. Le meilleur ajustement est obtenu à l'aide des fonctions bi-gaussiennes comme confirmé par les valeurs des coefficients de détermination R^2 . Ceci est probablement dû au fait que les fonctions bi-gaussiennes permettent de prendre en compte d'une part, l'asymétrie de la densité d'états (DOS) (chapitre I, I.3.5.3.c) et d'autre part, une asymétrie induite par la partie du spectre extérieure à la gamme d'ajustement.

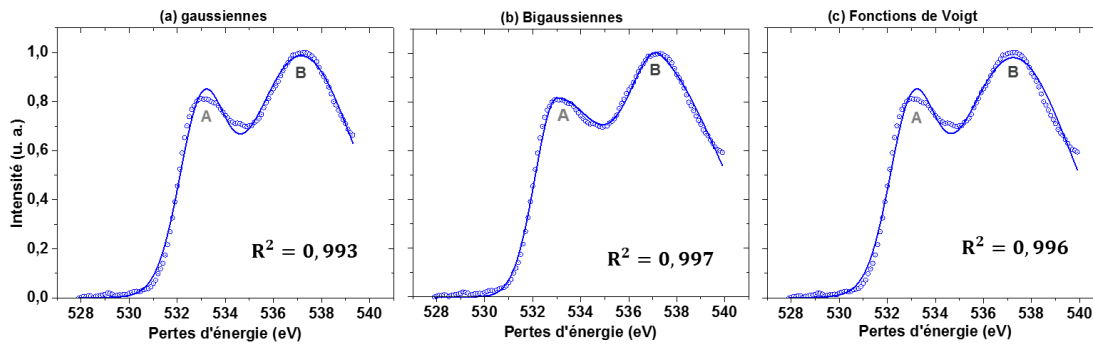


Figure IV-5 : Ajustement d'un spectre d'une couche PVD de 50 nm non recuite par la somme de : (a) deux gaussiennes ; (b) deux bi-gaussiennes ; (c) deux fonctions de Voigt.

Par la suite nous effectuerons les ajustements de courbes expérimentales à l'aide de la somme de deux fonctions bi-gaussiennes. Nous avons comparé les différents spectres en les décrivant par deux paramètres : le premier est l'écart ΔE entre les positions énergétiques des deux pics A et B de la structure fine ; le second est le contraste C d'intensité de ces deux pics. Les expressions de ces paramètres sont les suivantes :

$$\begin{cases} \Delta E = E_B - E_A \\ C = \frac{H_B - H_A}{H_B + H_A} \end{cases} \quad (IV.6)$$

Le Tableau IV-1 donne les valeurs des paramètres ΔE et C du spectre d'une couche PVD de 50 nm non recuite. Les paramètres sont obtenus soit à partir des paramètres des deux composantes bi-gaussiennes, soit à partir de leur résultante par la recherche des maximums sur la somme des deux bi-gaussiennes. On constate que l'écart sur le paramètre ΔE est égal à 0.3 eV (soit trois fois supérieur au coefficient de dispersion du GIF) et un écart relatif de 65 % du paramètre C lié au contraste.

Tableau IV-1 : Paramètres ΔE et C d'un spectre d'une couche PVD de 50 nm non recuite selon deux méthodes d'extraction.

ΔE		$C = (H_B - H_A) / (H_B + H_A)$	
Composantes A et B	Résultante	Composantes A et B	Résultante
4,49 eV	4,19 eV	0,064	0,106

Dans ce qui suit, les bi-gaussiennes n'ayant pas de signification physique, nous choisissons de paramétrer le comportement des spectres en déterminant les positions (E_A, E_B) des pics ainsi que leurs hauteurs (H_A, H_B) à partir de la résultante. Nous allons discuter les spectres EELS en nous appuyant sur l'extraction des paramètres ΔE et C qui en résultent.

IV.1.3.3 Comportement latéral des spectres

Le comportement latéral des spectres a été étudié sur des couches déposées par ALD brutes et recuites, de 10 nm et 50 nm d'épaisseur ainsi que sur une couche PVD brute et recuite de 25 nm d'épaisseur.

La Figure IV-6 montre les spectres et les valeurs des paramètres ΔE et C d'une couche ALD, brute et recuite, de 10 nm d'épaisseur, obtenus en différentes positions latérales de l'échantillon. La valeur moyenne de ces paramètres mesurés sur les différentes zones et l'écart maximum exprimé en pourcent de la valeur moyenne sont également donnés. La Figure IV-6-a montre une dispersion latérale importante du contraste C sur la couche brute. Cette dispersion est caractérisée par un écart de plus de 50 % par rapport à la valeur moyenne. Après recuit, la Figure IV-6-b montre que la dispersion du paramètre C diminue de façon significative (près d'un facteur 5) et l'augmentation du paramètre ΔE est sensible mais faible.

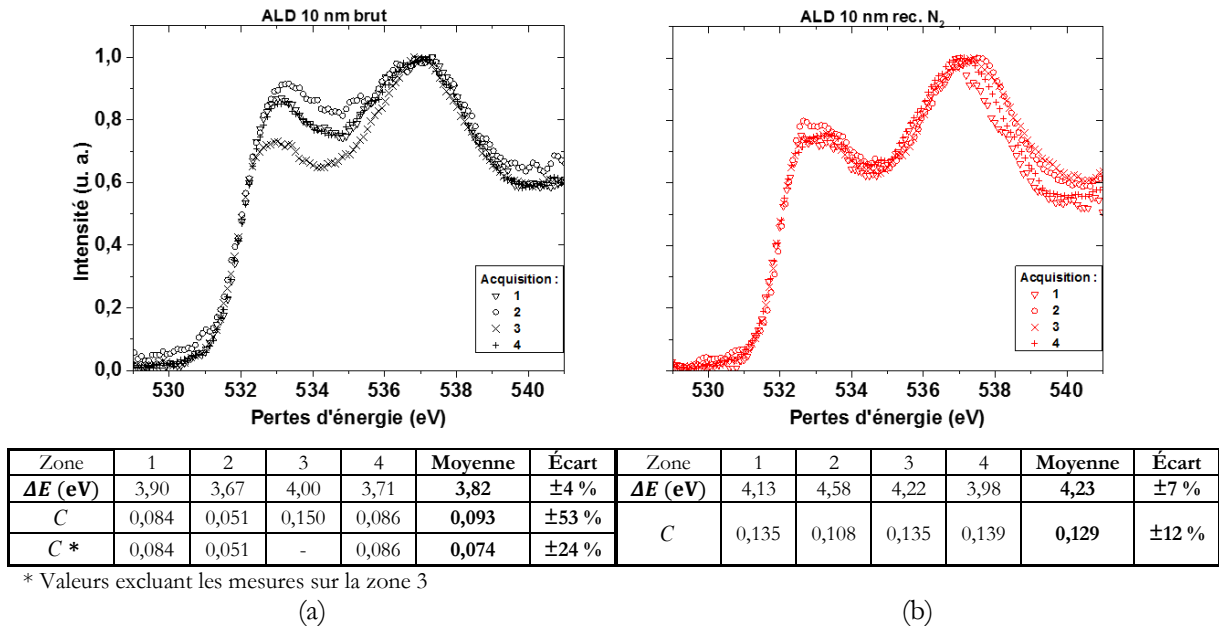


Figure IV-6 : Spectres de pertes de cœur au seuil K de l'oxygène et valeurs des paramètres ΔE et C de couches ALD de 10 nm d'épaisseur obtenus sur quatre zones distribuées latéralement : (a) couche brute ; (b) couche recuite sous N_2 .

La dispersion du paramètre de contraste C avant recuit peut être liée à l'alternance de zones amorphes et cristallines observée sur les images MET de ce type de dépôt. Ainsi, comme les couches recuites sont entièrement cristallisées, après recuit, ce paramètre varie peu d'une zone à l'autre de la couche. Cela semble indiquer que le paramètre de contraste C est sensible aux propriétés cristallines du matériau. Le sens de cette sensibilité est difficile à appréhender du fait que l'augmentation de la valeur moyenne des deux paramètres après recuit reste de l'ordre de grandeur de la dispersion latérale. Néanmoins, en ne tenant pas compte de la zone 3 de la couche brute de dépôt qui pourrait correspondre à une zone riche en micro-cristallites dans la phase amorphe majoritaire de la couche, le paramètre de contraste C présente une augmentation significative de plus de 70 % après recuit. Dans ce cas, nous pourrions conclure que le paramètre de contraste augmente lorsque le matériau cristallise. En tout état de cause, nous constatons que les couches ALD de 10 nm d'épaisseur sont plus homogènes après recuit.

La Figure IV-7 montre les spectres et les valeurs des paramètres ΔE et C d'une couche ALD, brute et recuite, de 50 nm d'épaisseur. Les variations des spectres sont peu significatives qualitativement. Les valeurs des paramètres le confirment par une assez faible dispersion latérale avant recuit qui est encore plus faible après recuit. Ces couches paraissent plus homogènes que leurs homologues de 10 nm d'épaisseur aussi bien avant qu'après recuit. Cela confirme les observations MET qui ont montré que ces couches ont des propriétés cristallines assez uniformes contrairement aux couches de 10 nm. En outre, l'effet du recuit sur

les valeurs moyennes des paramètres est difficile à appréhender. En effet les variations entre les couches brutes et recuites restent dans l'ordre de grandeur de la dispersion latérale.

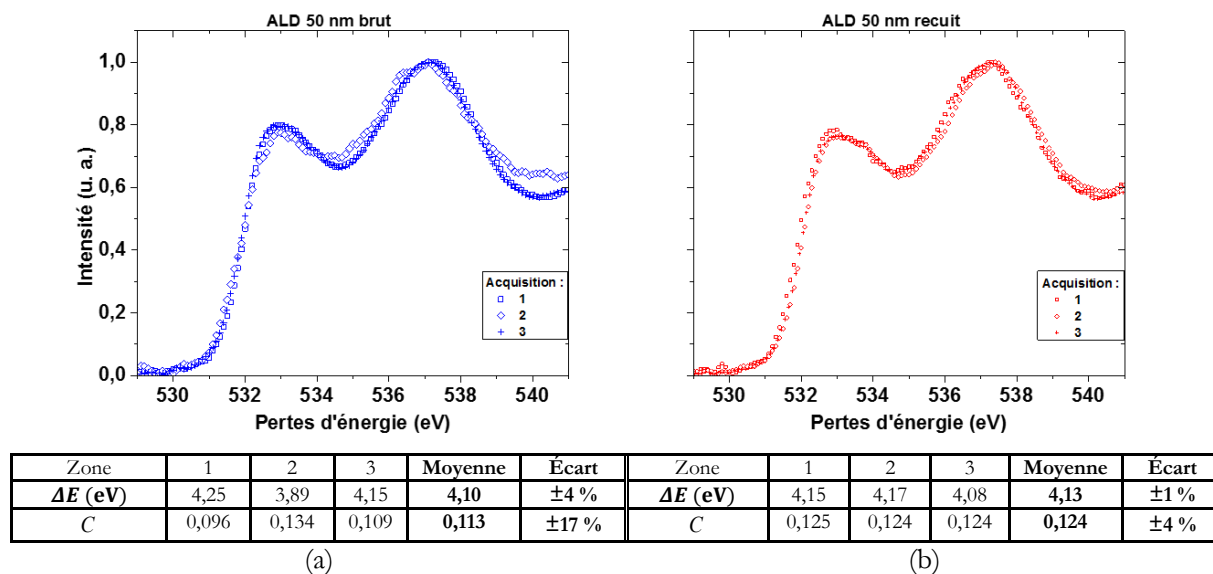


Figure IV-7 : Spectres de pertes de cœur au seuil K de l'oxygène et valeurs des paramètres ΔE et C de couches ALD de 50 nm d'épaisseur obtenus sur trois zones distribuées latéralement : (a) couche brute ; (b) couche recuite.

La Figure IV-8 montre les spectres et les valeurs des paramètres ΔE et C d'une couche PVD, brute et recuite, de 25 nm d'épaisseur. Comme pour les couches ALD de 50 nm d'épaisseur, les variations des spectres sont peu significatives qualitativement. Ainsi ces couches sont homogènes latéralement aussi bien avant qu'après recuit. En outre la valeur moyenne du paramètre ΔE ne change pas après recuit. Par contre, l'augmentation de la valeur moyenne du paramètre de contraste C est plus importante (15 %) que la dispersion latérale et pourrait donc être significative.

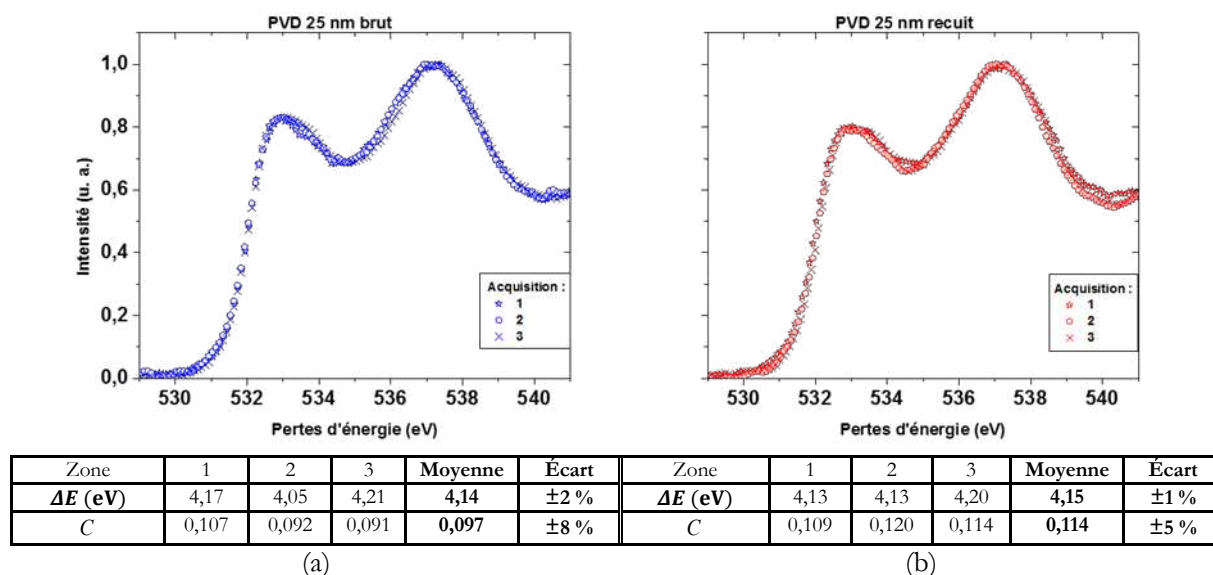


Figure IV-8 : Spectres de pertes de cœur au seuil K de l'oxygène et valeurs des paramètres ΔE et C de couches PVD de 25 nm d'épaisseur obtenus sur trois zones distribuées latéralement : (a) couche brute ; (b) couche recuite.

En résumé, l'hétérogénéité des spectres EELS du seuil K de l'oxygène est corrélée avec l'hétérogénéité latérale des propriétés cristallines telles qu'elles sont observées par microscopie électronique. Après recuit cette hétérogénéité latérale diminue quel que soit le type du dépôt. Le paramètre ΔE ne présente pas de sensibilité significative au recuit sauf une légère augmentation après la cristallisation de la phase amorphe du

dépôt ALD de plus faible épaisseur. Le paramètre de contraste C présente une augmentation significative après recuit dès lors qu'une phase amorphe est présente dans la couche brute de dépôt.

IV.1.3.4 Comportement en profondeur des spectres

Le comportement en profondeur des spectres EELS est évalué sur les couches PVD de 50 nm d'épaisseur avant et après recuit. Les observations MEB (cf. § II.2.3.1.b) et MET (cf. § II.2.3.2.b) de ces couches ont montré que les couches sont cristallisées près de la surface avec de gros grains mais qu'elles sont amorphes près de l'interface avec le substrat de silicium avant recuit. Après recuit, des micro-cristallites apparaissent dans la zone initialement amorphe. L'analyse EDX de la distribution de l'oxygène dans ces couches a montré une hétérogénéité en profondeur qui s'accroît après recuit (cf. § II.2.3.2.b). Nous avons donc mesuré des spectres EELS au seuil K de l'oxygène en trois positions de chacune des couches : (i) près de la surface, (ii) au centre de la couche et (iii) près du substrat. Nous labellisons ces positions SF, CC et SB respectivement dans les figures. Rappelons que les couches déposées par PVD de 50 nm d'épaisseur présentent, après recuit, une délamination au niveau de l'interface entre la couche initialement amorphe et la couche initialement cristallisée.

La Figure IV-9 montre l'évolution des spectres avec la profondeur. La dispersion de ΔE est assez faible avant et après recuit et ce paramètre est ici aussi peu affecté par le recuit. Par contre, la dispersion du paramètre de contraste C augmente sensiblement après recuit. La zone proche de la surface est la moins affectée par le recuit avec une diminution du paramètre de contraste C de moins de 20 %. La zone du centre de la couche est la plus affectée par le recuit avec une augmentation de ce paramètre de près de 100 %. Cette forte variation peut être rapprochée de la délamination observée par microscopie électronique. La zone près du substrat présente une augmentation de ce paramètre de l'ordre de 50 %. Cette variation significative peut être rapprochée du changement de structure de la couche amorphe vers une couche cristallisée à petits grains (micro-cristallites).

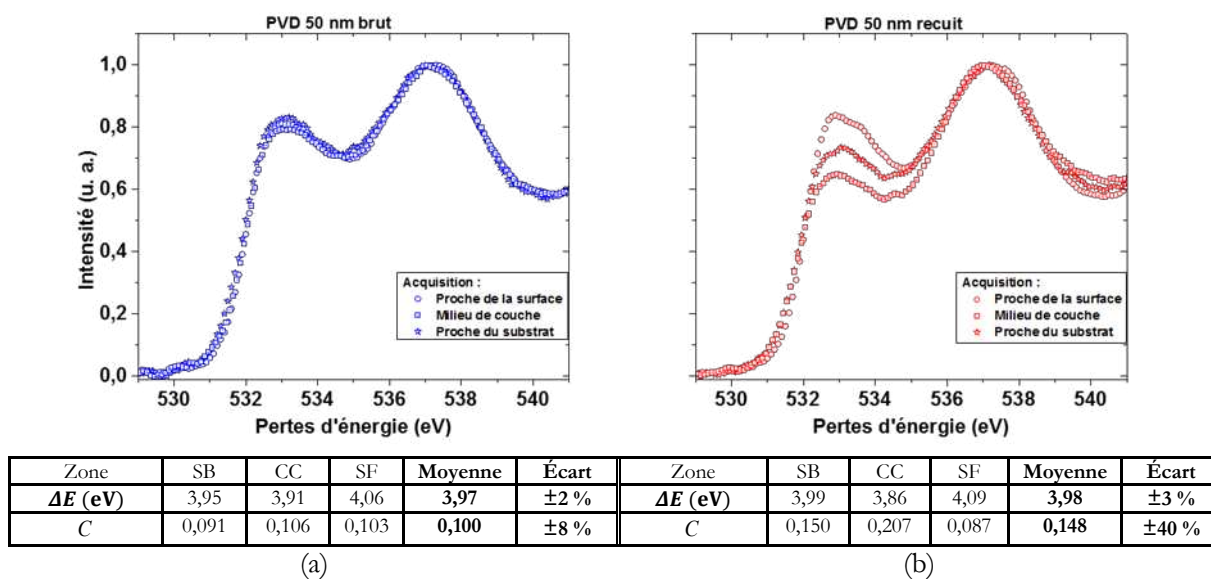


Figure IV-9 : Spectres de pertes de cœur au seuil K de l'oxygène et valeurs des paramètres ΔE et C de couches PVD de 50 nm d'épaisseur obtenus sur trois zones distribuées en profondeur : (a) couche brute ; (b) couche recuite. Label des zones : (SB) près du substrat ; (CC) au centre de la couche ; (SF) près de la surface.

Nous avons corrélié l'évolution des spectres après recuit avec une modification structurale de la couche. Toutefois une variation de la distribution d'oxygène induite par le recuit peut aussi être responsable de l'évolution des spectres. Pour tester cette hypothèse nous avons juxtaposé les valeurs des paramètres ΔE et C aux profils de concentration d'oxygène obtenus par EDX. La Figure IV-10 montre que la dispersion en profondeur du paramètre ΔE augmente avec l'hétérogénéité de l'oxygène mesurée par EDX. Par contre, il

semble peu sensible à la cristallinité puisqu'il varie peu entre les positions près du substrat et près de la surface (différence de 2 % aussi bien avant qu'après recuit).

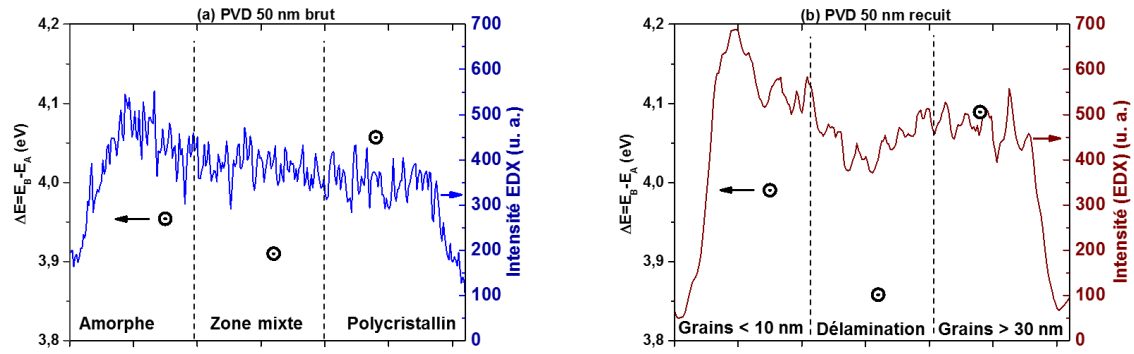


Figure IV-10 Superposition des valeurs de ΔE (symbole .) au profil du signal EDX de l'oxygène à travers une couche PVD de 50 nm d'épaisseur (a) brute de dépôt et (b) recuite.

La Figure IV-11 montre que la dispersion en profondeur du paramètre C augmente également avec l'hétérogénéité de l'oxygène mesurée par EDX. Par contre, cette fois il semble peu sensible à la qualité cristalline puisqu'il varie peu dans l'échantillon brut de dépôt et ceci comme le paramètre ΔE . Notons que le profil à travers l'épaisseur de la couche de ΔE est inverse de celui de C .

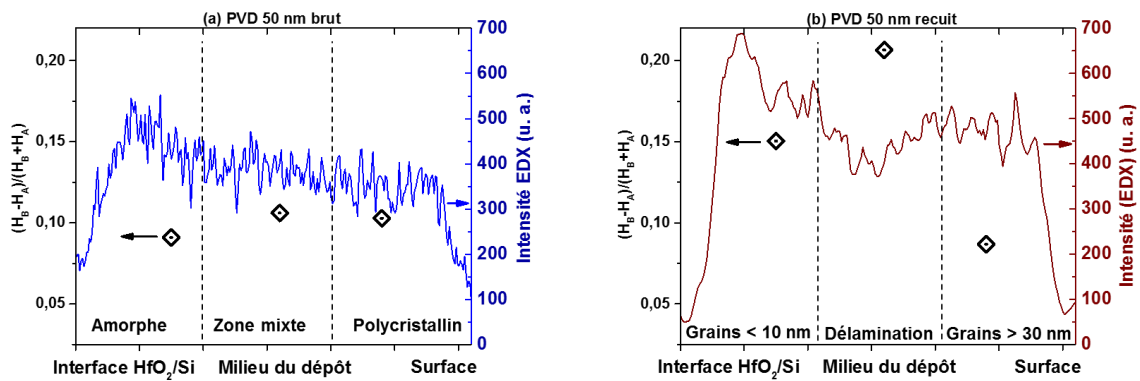


Figure IV-11 : Superposition des valeurs du paramètre de contraste C au profil du signal EDX de l'oxygène à travers une couche PVD de 50 nm d'épaisseur (a) brute de dépôt et (b) recuite. .

En résumé, l'hétérogénéité des spectres EELS du seuil K de l'oxygène augmente avec l'hétérogénéité en profondeur de la concentration d'oxygène telle qu'elle est observée par EDX. Par contre, l'évolution des deux paramètres ΔE et C ne présente pas de corrélation claire ni avec les propriétés cristallines ni avec la concentration en oxygène. Ceci rend difficile de discriminer les effets de qualité cristalline et les effets de concentration d'oxygène sur ces paramètres.

IV.1.3.5 Impact du degré de cristallinité et de l'écart à la stœchiométrie

L'objectif de ce paragraphe est de mettre en évidence d'éventuelles corrélations entre les paramètres ΔE et C et l'écart à la stœchiométrie mesuré par RBS/NRA et/ou la qualité cristalline évaluée par DRX. L'effet de l'écart à la stœchiométrie caractérisé par le ratio $[O]/[Hf]$ obtenu par RBS/NRA est présenté dans la Figure IV-12. Les graphes prennent en considération les résultats obtenus sur toutes les couches quels que soient l'épaisseur (10 nm, 25 nm et 50 nm), la nature du dépôt (ALD et PVD) et le traitement thermique

(recuit ou non). Les points représentent la valeur moyenne des mesures du paramètre considéré pour chaque type de couche et les barres, l'intervalle de dispersion des mesures autour de la valeur moyenne. La ligne discontinue indique la tendance éventuelle de la variation du paramètre.

La Figure IV-12a montre que le paramètre ΔE varie peu avec le ratio $[O]/[Hf]$ mesuré par RBS/NRA. Ceci seulement si on ne prend pas en compte le dépôt ALD brut de 10 nm d'épaisseur qui est essentiellement amorphe. Sinon, pour ce type de dépôt, on retrouve sur ce graphe la légère augmentation de ce paramètre avec le recuit et la cristallisation du matériau indiquée lors de l'étude de l'évolution latérale des spectres au paragraphe IV.1.3.3.

En revanche, la Figure IV-12b semble indiquer une diminution du paramètre de contraste C lorsque l'écart à la stœchiométrie augmente. Cette tendance exclue non seulement le dépôt ALD brut de 10 nm d'épaisseur mais aussi la mesure au centre du dépôt PVD recuit de 50 nm d'épaisseur qui est perturbée par la délamination de la couche de surface.

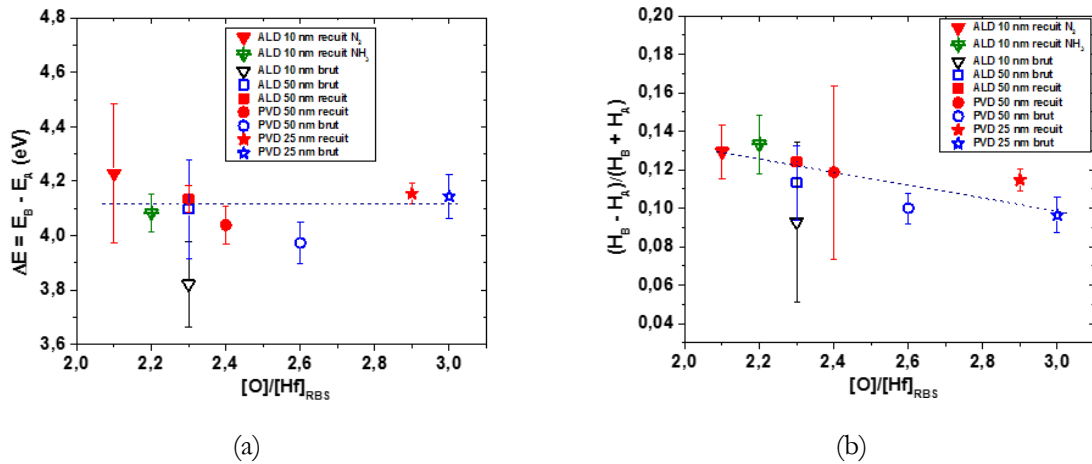


Figure IV-12 : Paramètres (a) ΔE et (b) C des spectres acquis au seuil K de l'oxygène des couches étudiées en fonction du ratio $[O]/[Hf]$ mesuré par RBS/NRA. Les symboles creux correspondent aux dépôts bruts et les symboles pleins aux dépôts recuits.

La même procédure a été utilisée pour étudier l'influence de la cristallinité sur les paramètres ΔE et C . La qualité cristalline est caractérisée par diffraction de rayons-X sachant que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction est inversement proportionnelle à la taille moyenne des cristaux présents dans le matériau. Nous avons sélectionné un pic du diagramme de DRX bien défini et isolé, le pic (111). Comme la largeur à mi-hauteur diminue quand la qualité cristalline augmente, nous avons considéré sa valeur inverse comme caractéristique de la qualité cristalline du dépôt. Nous l'avons notée $1/FWHM_{RX}$ et exprimée en inverse de degrés (Deg^{-1}). L'effet de la qualité cristalline est ainsi présenté dans la Figure IV-13. Nous n'avons considéré que les couches de 50 nm d'épaisseur, car la DRX n'est pas représentative sur des couches plus fines. Les valeurs des paramètres ΔE et C correspondant à la position de mesure au centre de la couche PVD recuite ne sont pas prises en compte. Les graphes de la Figure IV-13 suggèrent que les deux paramètres ΔE et C tendent à légèrement augmenter avec la qualité cristalline.

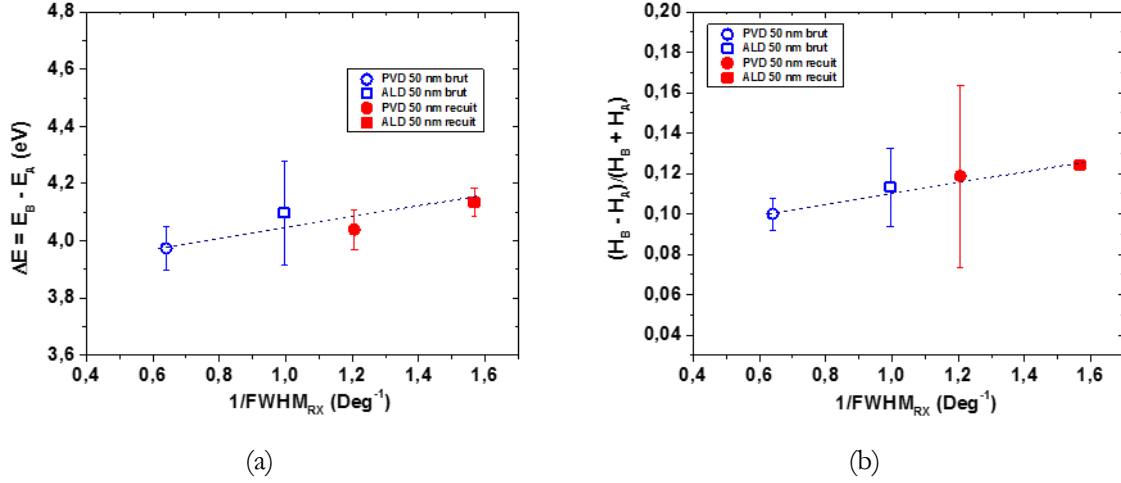


Figure IV-13 : Paramètres (a) ΔE et (b) C des spectres acquis au seuil K de l'oxygène des couches étudiées en fonction de l'inverse de la valeur de FWHM du pic 111 de DRX. Les symboles creux correspondent aux dépôts bruts et les symboles pleins aux dépôts recuits.

En résumé, le paramètre de contraste C se confirme comme le plus sensible des deux paramètres des spectres EELS du seuil K de l'oxygène dans le HfO_2 . Nous pouvons retenir que ce paramètre augmente lorsque les propriétés du matériau s'améliorent. Néanmoins, il est assez difficile de discriminer l'effet de la qualité cristalline de celui de l'écart à la stœchiométrie à partir des analyses réalisées sur les échantillons de cette étude.

IV.1.4. Analyse critique des mesures de spectroscopie de perte d'énergie des électrons

Les mesures de spectroscopie de perte d'énergie des électrons en MET des couches de HfO_2 de cette étude nous ont amenés à mettre en œuvre une technique d'acquisition permettant d'améliorer le rapport signal à bruit. L'amélioration obtenue est incontournable pour une analyse robuste de la structure fine du seuil K de l'oxygène surtout s'il s'agit de rechercher des signatures de défauts ponctuels tels que les lacunes d'oxygène.

Nous avons également montré que la préparation FIB des échantillons n'altérerait pas les spectres mesurés sur les couches de HfO_2 . Ce résultat démontre que les études par EELS réalisées à l'échelle du dispositif et ne pouvant utiliser que ce type de préparation d'échantillon peuvent permettre une analyse fiable de la structure fine des spectres.

L'observation du comportement des spectres au seuil K de l'oxygène obtenus sur une grande diversité de dépôts nous a permis de proposer une méthode robuste de représentation des spectres par la somme de deux bi-gaussiennes permettant de paramétrer la structure fine des spectres à l'aide de deux grandeurs ΔE et C reliés respectivement à l'écart entre les deux centres et au rapport des hauteurs des deux gaussiennes.

Nous avons ainsi pu montrer que la dispersion de ces paramètres caractéristiques des spectres EELS est liée à l'hétérogénéité latérale et à l'hétérogénéité en profondeur des propriétés des dépôts analysés. Il ressort en particulier de notre étude que le paramètre C est le plus sensible à la qualité des couches. Ainsi le contraste entre les deux pics principaux de la structure fine du seuil K de l'oxygène semble augmenter avec la qualité des couches.

Cependant, la qualité limitée des dépôts, du fait même de cette hétérogénéité des propriétés à l'échelle locale, ne permet pas d'établir de relation directe entre les propriétés des couches et les paramètres ΔE et C des spectres. En effet, la résolution spatiale en RBS/NRA et en DRX ne permet qu'une mesure moyenne de l'écart à la stœchiométrie et de la qualité cristalline, respectivement. Ainsi les hétérogénéités latérales et celles

en profondeur observées en microscopie électronique et en EELS sont effacées. De ce fait, nous ne pouvons discriminer l'effet de la qualité cristalline de celui de l'écart à la stœchiométrie sur les spectres EELS de nos échantillons.

IV.2. Analyse par Cathodoluminescence

Selon notre étude bibliographique, l'utilisation de la cathodoluminescence pour l'étude des matériaux à grand gap tels que le HfO_2 est encore assez confidentielle. Les dépôts de 50 nm d'épaisseur ont été caractérisés par cathodoluminescence de façon à évaluer l'intérêt de cette technique pour la caractérisation des défauts de stœchiométrie. Nous présentons tout d'abord les spectres mesurés pour en faire une analyse qualitative. Puis nous décrivons la méthodologie adoptée pour leur décomposition en composantes gaussiennes tel que cela est proposé dans la littérature. Les résultats de cette décomposition sont étudiés en fonction des propriétés des dépôts de HfO_2 . Enfin une analyse critique de cette étude par cathodoluminescence est proposée.

IV.2.1. Analyse qualitative des spectres

Les spectres de cathodoluminescence sont acquis à basse température (10 K) avec le dispositif décrit au chapitre II (§ II.1.3). Le temps d'acquisition est de 30 secondes sous faisceau d'électrons accélérés à 5 keV. Les échantillons examinés correspondent à la série des dépôts de 50 nm d'épaisseur, élaborés par ALD et PVD, bruts ou recuits. La Figure IV-14 présente les spectres caractéristiques des quatre types d'échantillon après correction de la ligne de base.

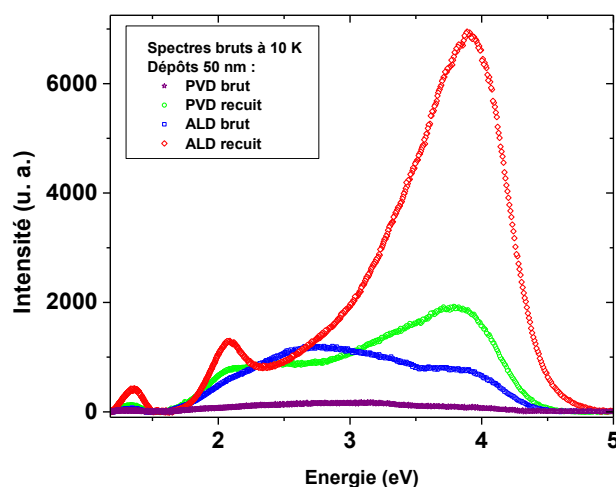


Figure IV-14 : Spectres expérimentaux de cathodoluminescence corrigés de la ligne de base obtenus à 10 K sur les dépôts de HfO_2 de 50 nm d'épaisseur.

En première analyse, la luminescence des dépôts ALD est plus forte que celle des dépôts PVD et elle augmente dans les deux cas après recuit. Dans la Figure IV-15, nous avons représenté ces spectres par paires pour une comparaison plus aisée. Les graphes (a) et (b) de la Figure IV-15 montrent que la luminescence des dépôts ALD est effectivement plus intense (d'environ un facteur 5) que celle des dépôts PVD aussi bien avant qu'après recuit. Néanmoins, l'allure des spectres acquis avant recuit est assez similaire pour les deux types de dépôt. Il en est de même pour les spectres obtenus après recuit. Nous pouvons distinguer trois domaines d'émission : à basse énergie, en dessous de 2,1 eV ; à moyenne énergie, entre 2,1 et 3,5 eV ; à haute énergie, au-dessus de 3,5 eV.

À basse énergie, un pic assez bien défini autour de 1,3 eV est présent dans tous les spectres avec une intensité qui augmente du dépôt PVD au dépôt ALD aussi bien avant (Figure IV-15 -a) qu'après recuit (Figure

IV-15 -b). Avant recuit, à moyenne et haute énergie, les spectres présentent une structure large résultant de plusieurs contributions comme le soulignent des maxima locaux et des épaulements indiqués par des flèches sur le graphe (a) de la Figure IV-15.

Sous l'effet du recuit certaines de ces contributions sont mieux définies. Elles sont également indiquées par des flèches sur le graphe (b) de la Figure IV-15. En particulier, une composante autour de 4 eV dans la partie haute énergie du spectre est exaltée (facteur 10) pour les deux types de dépôt. Les graphes (c) et (d) de la même figure mettent directement en évidence cet effet du recuit pour chacun des deux types de dépôt.

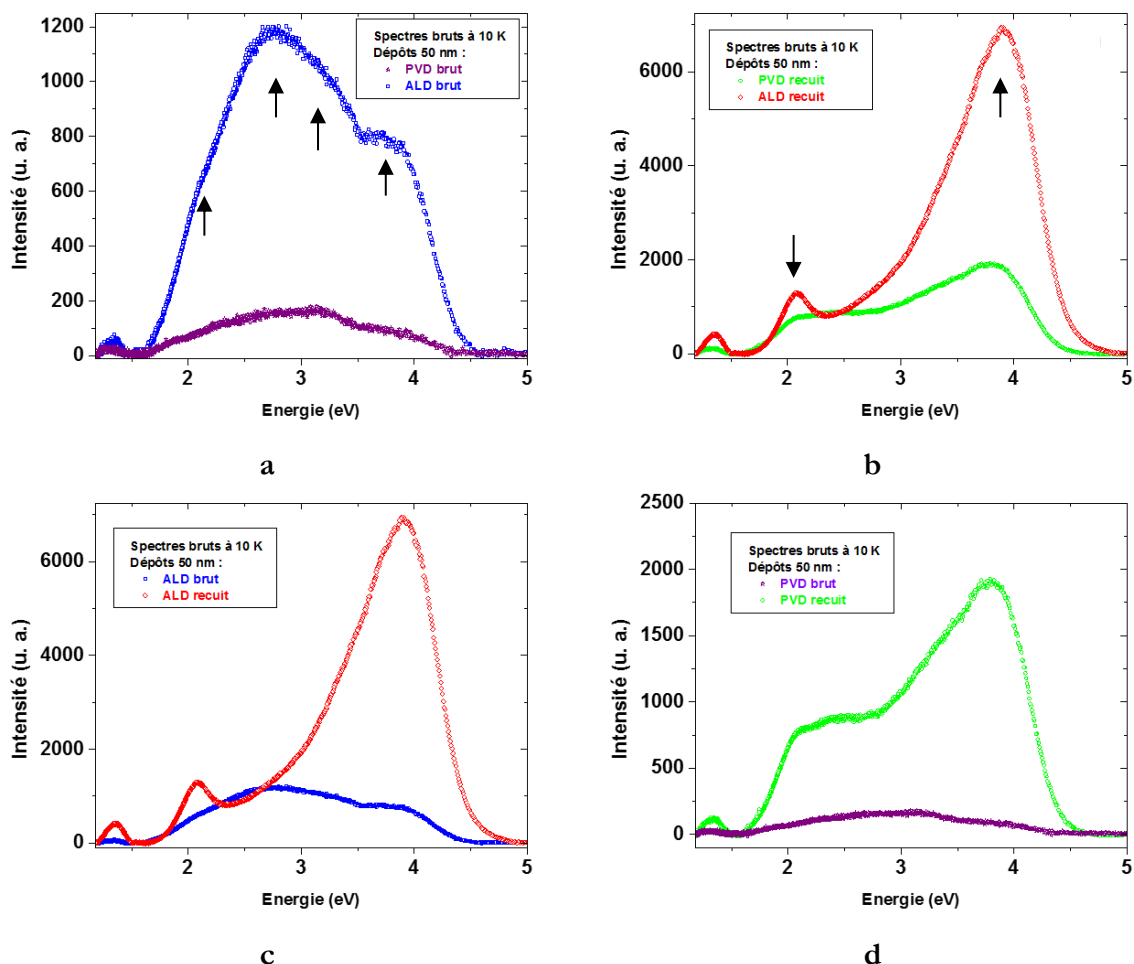


Figure IV-15 : Comparaison par paires des spectres de la Figure IV-14 : (a) ALD et PVD brut (les flèches soulignent des maxima locaux et des épaulements) ; (b) ALD et PVD recuit (les flèches indiquent les deux pics émergeant après recuit) ; (c) ALD brut et recuit ; (d) PVD brut et recuit.

Ces spectres expérimentaux sont assez similaires à ceux de la littérature. Ainsi selon Kaichev *et al.* [Kaichev 2013], les spectres des dépôts bruts, notamment celui de la couche ALD (Figure IV-15.a), sont typiques du HfO_2 monoclinique. Les spectres des dépôts PVD et ALD recuits (Figure IV-15.b) sont comparables au spectre présenté par Ivanova *et al.* [Ivanova 2015] après traitement thermique (Figure IV-16). Néanmoins, dans les travaux de cette publication les spectres ont été acquis à température ambiante et non à basse température. Notons que, dans cette publication, la gamme d'énergie des spectres, plus étroite, ne permet pas de mettre en évidence le pic à basse énergie que nous observons sur nos échantillons.

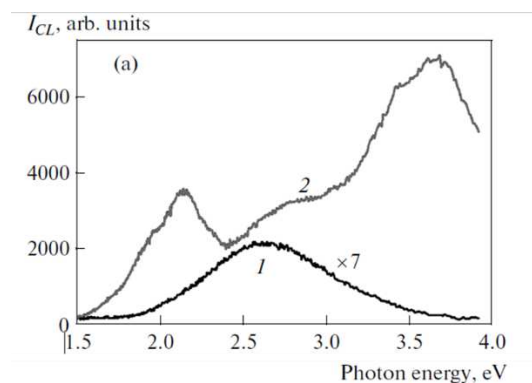


Figure IV-16 : Spectres de cathodoluminescence mesurés à 300 K sur des couches de HfO_2 déposées par PVD (1) avant et (2) après recuit, d'après [Ivanova 2015].

Dans les travaux cités ci-dessus, une analyse détaillée des composantes spectrales des spectres de cathodoluminescence est proposée. En particulier, cette analyse est utilisée pour étudier l'impact de traitements visant à modifier la teneur en oxygène sur les différentes composantes même si la mesure effective de cette teneur n'est pas rapportée. L'importance de la qualité cristalline y est également relevée.

Pour ce qui concerne les échantillons de notre étude, d'une part, la caractérisation par DRX (Chapitre II, II.2.3.1.a) montre que :

- outre leur structure en « double couche », les dépôts PVD présentent une proportion de phase amorphe significative contrairement aux dépôts ALD ;
- le recuit induit une amélioration des propriétés cristallines pour les deux types de dépôts.

D'autre part, d'après l'analyse RBS/NRA (§ II.2.3.3), les dépôts caractérisés par cathodoluminescence présentent tous un excès d'oxygène important et le ratio $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ varie de façon assez limitée après recuit. Donc, en première analyse, les spectres de luminescence que nous avons obtenus pourraient essentiellement être liés à la qualité cristalline des dépôts même si un rôle effectif de l'excès d'oxygène et d'autres défauts dans la composition de ces spectres ne peut être exclu.

En s'inspirant de la méthodologie proposée dans la littérature citée ci-dessus, nous avons effectué une décomposition des spectres de cathodoluminescence obtenus sur les échantillons de notre étude. Les résultats de ce traitement sont présentés dans la section suivante

IV.2.2. Décomposition des spectres

Rares sont les publications présentant des protocoles d'exploitation de données en luminescence pour le HfO_2 . L'exploitation la plus complète repose sur la décomposition des spectres en contributions gaussiennes et a été proposée pour le cas de couches de HfO_2 déposées par PVD et traitées thermiquement [Ivanova 2015]. La Figure IV-17 montre un exemple de décomposition de spectre issue de ces travaux.

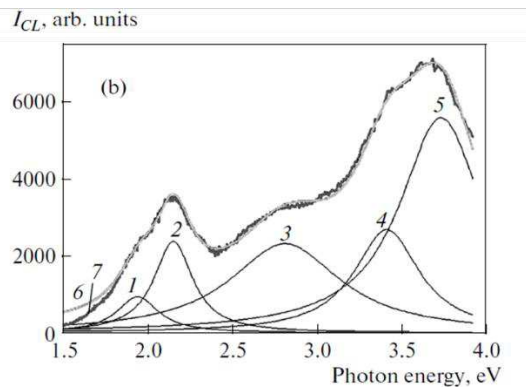


Figure IV-17 : Décomposition en cinq gaussiennes du spectre de cathodoluminescence à 300 K d'une couche de HfO_2 déposée par PVD après recuit à l'air ambiant, d'après [Ivanova 2015].

Le Tableau IV-2 donne la position en énergie et la largeur à mi-hauteur (FWHM) des composantes principales de la Figure IV-17. Dans cette même étude, une seule composante suffit pour exploiter le spectre de l'échantillon non recuit. Cette composante numérotée n°3' et centrée sur 2,7 eV correspondrait à la composante n°3 du dépôt recuit, centrée sur 2,82 eV.

Lorsque la gamme spectrale de mesure est étendue vers les hautes énergies, des composantes à plus haute énergie ont été proposées dans la littérature. Pour Strzemechny *et al.* elles sont centrées sur 4,2 eV et 5,1 eV [Strzemechny 2008]. Cependant ces composantes supplémentaires ne permettent pas de reproduire entièrement les spectres expérimentaux. La présence d'un pic au-delà de 4 eV a également été rapportée dans les études de Rossi *et al.* [Rossi 2013] et de Rastorguev *et al.* [Rastorguev 2007]. Les positions proposées sont situées à de plus hautes énergies, proches de 4,5 eV. Cette contribution est supposée être liée à des recombinaisons intrinsèques du HfO_2 , correspondant à des excitons (quasi-particules formées par des paires électrons-trous) piégés [Rossi 2013].

Tableau IV-2 : Caractéristiques des cinq composantes de la décomposition du spectre de la Figure IV-17, d'après [Ivanova 2015].

Traitement	Domaine d'énergie	Composante (n°)	Position (eV)	FWHM (eV)
Brut	Moyenne	3'	2,7	0,92
Recuit	Basse	1	1,95	0,30
	Moyenne	2	2,16	0,29
		3	2,82	0,80
	Haute	4	3,42	0,47
		5	3,74	0,57

La méthodologie d'exploitation des spectres que nous avons appliquée s'est essentiellement inspirée de celle proposée par Ivanova *et al.* Nous avons tenu compte des cinq contributions et nous avons ajouté une composante vers 1,3 eV, numérotée n°0, présente dans nos spectres mais qui n'est pas référencée dans la littérature. Toutes les contributions sont représentées par des fonctions gaussiennes. Le traitement est effectué sous le logiciel Origin [Origin] sur les spectres corrigés de la ligne de base. Les étapes sont les suivantes : (i) un premier ajustement est réalisé en imposant les valeurs de la littérature pour la position en énergie et la largeur à mi-hauteur pour les cinq composantes ; (ii) puis, les deux contraintes sont libérées pour améliorer l'ajustement ; (iii) enfin, le résultat de l'ajustement est retenu si les valeurs de FWHM ne dépassent pas quelques eV et si les positions ne changent pas l'ordre des composantes. La Figure IV-18 présente le résultat des décompositions des spectres correspondant aux échantillons de la série de 50 nm d'épaisseur. Pour chacun de ces spectres, les six gaussiennes ont été nécessaires. Les potentielles contributions à plus haute énergie n'ont rien apporté au traitement des spectres.

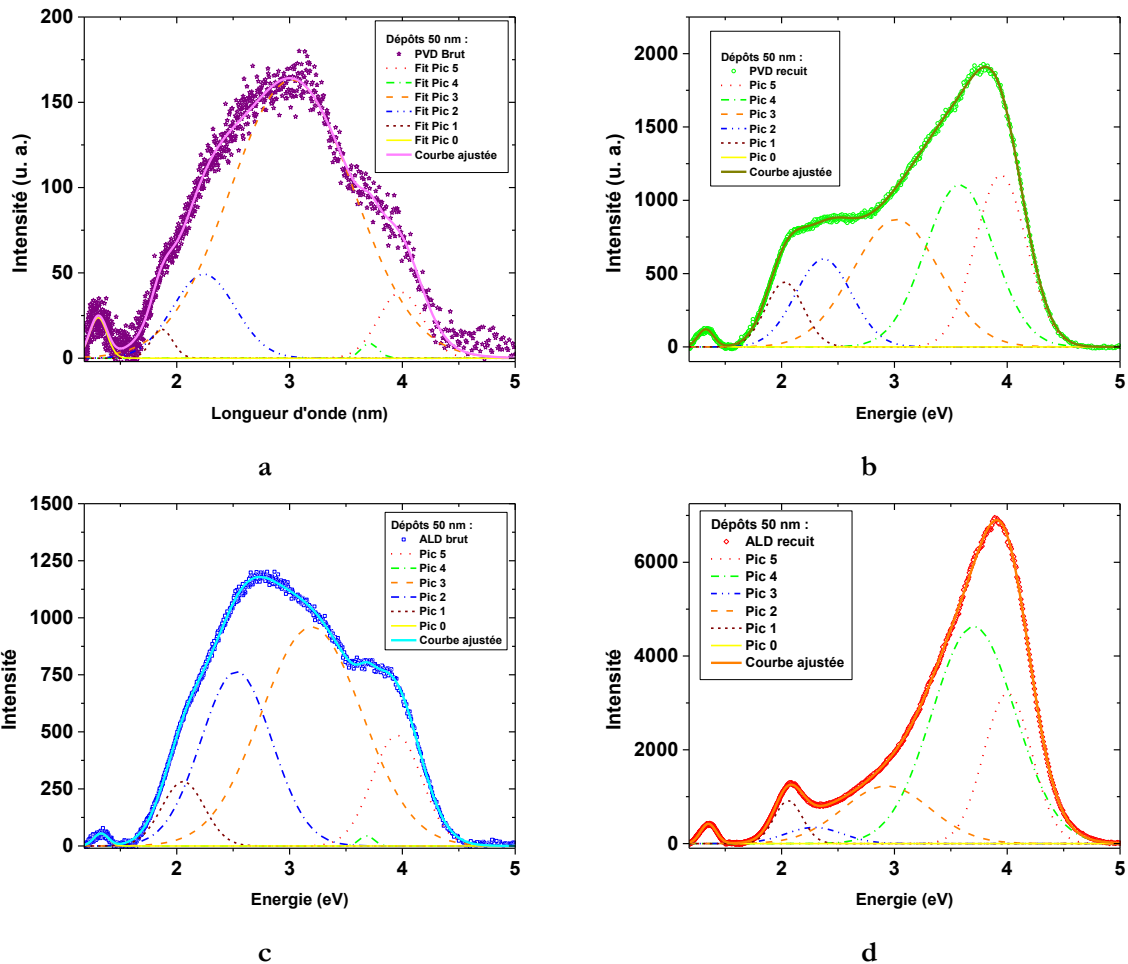


Figure IV-18 : Décomposition des spectres de cathodoluminescence des dépôts de 50 nm d'épaisseur : (a) PVD brut ; (b) PVD recuit ; (c) ALD brut ; (d) ALD recuit.

Le Tableau IV-3 donne les paramètres des gaussiennes obtenus par l'ajustement des spectres expérimentaux pour les six composantes. La contribution de chaque composante au spectre global de luminescence est évaluée par le rapport de l'aire de la gaussienne correspondante à l'aire totale du spectre. L'aire totale du spectre est calculée à partir de la somme des aires de toutes les composantes. Dans la suite de ce document, cette contribution sera appelée « Contribution » et sera exprimée en pourcent.

De plus, pour comparer les différents dépôts en termes de niveau de la luminescence globale et de niveau de chacune des composantes du spectre, nous les avons normalisées par la valeur la plus grande. D'une part, l'aire globale du spectre de chacun des dépôts est rapportée à celle du spectre du dépôt ALD recuit qui présente la luminescence globale la plus forte. D'autre part, l'aire de chacune des composantes est rapportée à l'aire de la composante correspondante la plus intense dans les spectres des différents types d'échantillons. Ainsi, le niveau du dépôt ALD recuit prédomine pour toutes les composantes, sauf dans le cas de la composante n°2 où le niveau du dépôt ALD brut est le plus élevé. Ces valeurs sont indiquées dans la partie intitulée « Aire normalisée » du Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Position en énergie, valeur de la largeur à mi-hauteur, contribution au spectre et aire normalisée des six composantes issues de la décomposition des spectres de cathodoluminescence pour chaque échantillon et comparaison avec les valeurs de la littérature [Ivanova 2015].

	Composante (n°)	Littérature	PVD brut	PVD recuit	ALD brut	ALD recuit
Position	0	—	1,30	1,33	1,33	1,35
	1	1,95	1,87	2,03	2,06	2,06
	2	2,16	2,24	2,37	2,53	2,29
	3	2,82	3,02	3,02	3,20	2,93

	4	3,42	3,71	3,58	3,68	3,70
	5	3,74	3,98	3,94	3,95	4,00
FWHM (eV)	0	—	0,18	0,17	0,15	0,16
	1	0,3	0,22	0,39	0,44	0,30
	2	0,29	0,65	0,58	0,74	0,59
	3	0,8	1,28	0,90	1,05	0,91
	4	0,47	0,18	0,72	0,15	0,86
	5	0,57	0,46	0,53	0,52	0,50
Contribution (%)	0	—	2	1	~0	1
	1	—	1	6	6	4
	2	—	12	13	29	3
	3	—	78	28	51	15
	4	—	1	29	~0	55
	5	—	7	23	13	22
Aire normalisée	Résultante	—	0,04	0,27	0,38	1
	0	—	0,01	0,39	0,16	1
	1	—	0,00	0,20	0,00	1
	2	—	0,19	0,70	0,90	1
	3	—	0,06	0,62	1	0,36
	4	—	0,01	0,64	0,46	1
	5	—	0,06	0,29	0,12	1

Dans le paragraphe qui suit, nous allons examiner la possibilité de faire émerger un éventuel impact des propriétés des dépôts déduites des différentes caractérisations qui ont été réalisées sur ces échantillons avec l'évolution de ces différents paramètres du spectre de cathodoluminescence.

IV.2.3. Relation avec les propriétés des dépôts

Les propriétés des dépôts que nous avons considérées sont d'une part la qualité cristalline et d'autre part l'écart à la stœchiométrie. Comme pour l'étude par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (§ IV.1.3.5) nous avons utilisé l'inverse de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (111) du diagramme de DRX pour qualifier la qualité cristalline. Tenant compte de l'excès d'oxygène observé sur les dépôts que nous avons étudiés, nous caractérisons l'écart à la stœchiométrie par le ratio $[Hf]/[O]$ obtenu par RBS/NRA (noté $[Hf]/[O]_{RBS/NRA}$). Ce rapport tend vers 0,5 en augmentant lorsque la composition s'approche de la stœchiométrie. Ainsi les deux grandeurs choisies varient dans le même sens lorsque la qualité du matériau s'améliore.

Pour une analyse plus aisée de la décomposition des spectres de cathodoluminescence, nous avons proposé des représentations graphiques des valeurs des différents paramètres caractérisant les six composantes du spectre. Les valeurs disponibles issues des travaux d'Ivanova *et al.* [Ivanova 2015] sont également reportées dans ces représentations. Néanmoins, il convient de rappeler que dans ces travaux, les mesures sont réalisées à température ambiante et que les conditions de recuit (sous air) sont assez différentes de celles de nos propres travaux (atmosphère contrôlée). Des graphes complémentaires sont donnés en Annexe IV.

IV.2.3.1 Évolution de la position en énergie des composantes

La Figure IV-19 présente graphiquement les positions en énergie pour chacune des composantes en fonction de l'échantillon. La dynamique en énergie des graphes est fixée à 0,5 eV pour toutes les composantes. Cela permet de comparer graphiquement les décalages observés. Un décalage vers les hautes

énergies, de 0,1 à 0,3 eV par rapport aux valeurs proposées par Ivanova *et al.* [Ivanova 2015], est observé pour tous les échantillons et pour toutes les composantes communes sauf pour la composante n°1 de l'échantillon PVD non recuit. Le spectre de cet échantillon est très bruité et la contribution de cette composante au spectre est très limitée (1%) comparé aux autres échantillons. La détermination de sa position est donc peu fiable.

Les positions varient assez peu d'un échantillon à l'autre (variation de 0,1 à 0,15 eV) excepté pour l'échantillon ALD brut. En effet, sur cet échantillon, nous observons une position à nettement plus haute énergie ($\sim +0,2$ eV) pour les composantes à moyenne énergie (n°2 et n°3) par rapport aux autres échantillons. Même si la forme peu structurée des spectres des échantillons bruts rend délicate la décomposition, ce décalage en énergie est incontournable lors de l'ajustement. Or pour cet échantillon seule la cristallinité a changé lors du recuit (cf chapitre II, § II.2.3) et le rapport [O]/[HF] mesuré par RBS/NRA est resté stable ($\sim 2,3$).

L'évolution de la position en énergie des différentes composantes du spectre de cathodoluminescence en fonction de la qualité cristalline et de l'écart à la stoechiométrie est représentée graphiquement en Annexe IV. Les composantes montrent une évolution similaire par domaine d'énergie en fonction de la cristallinité. L'évolution en fonction de l'écart à la stoechiométrie est plus dispersée. En tout état de cause, cette évolution n'est pas monotone avec ces propriétés des dépôts. Il en découle que nous ne pouvons pas établir de relation simple entre la position en énergie des composantes du spectre de cathodoluminescence et les propriétés des dépôts.

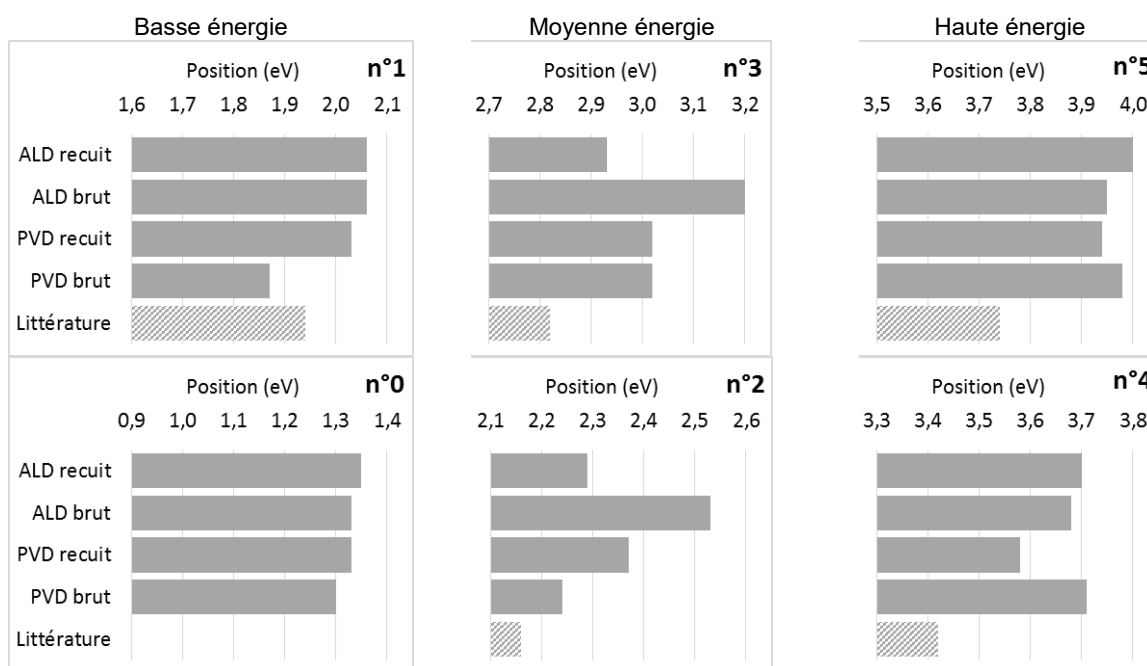


Figure IV-19 : Position en énergie des composantes n°0 à 5 issues de la décomposition des spectres de cathodoluminescence pour chaque échantillon représentée sur la même dynamique de 0,5 eV.

IV.2.3.2 Évolution de la largeur à mi-hauteur des composantes

La Figure IV-20 présente graphiquement les valeurs de largeur à mi-hauteur des composantes des spectres de cathodoluminescence. Certaines composantes sont significativement plus larges (>1 eV) que celles proposées dans la littérature ($<0,8$ eV) alors que dans notre cas les mesures sont effectuées à basse température. En effet, nous pourrions nous attendre à des composantes de largeurs plus faibles si l'élargissement à température ambiante était dû à une contribution des phonons du matériau. L'élargissement observé à basse température est plus vraisemblablement lié à la qualité limitée des dépôts que nous avons étudiés.

Ceci dit, des caractéristiques communes sont identifiées, avec notamment une largeur plus élevée pour la composante n°3 par rapport aux autres composantes. La contribution n°4 du domaine de haute énergie s'élargit de façon importante (facteur 6) après recuit alors que sa contribution au spectre devient prépondérante comme nous le soulignerons ci-après. De ce fait, cette contribution semble assez sensible au traitement thermique du HfO_2 quel que soit le type de dépôt.

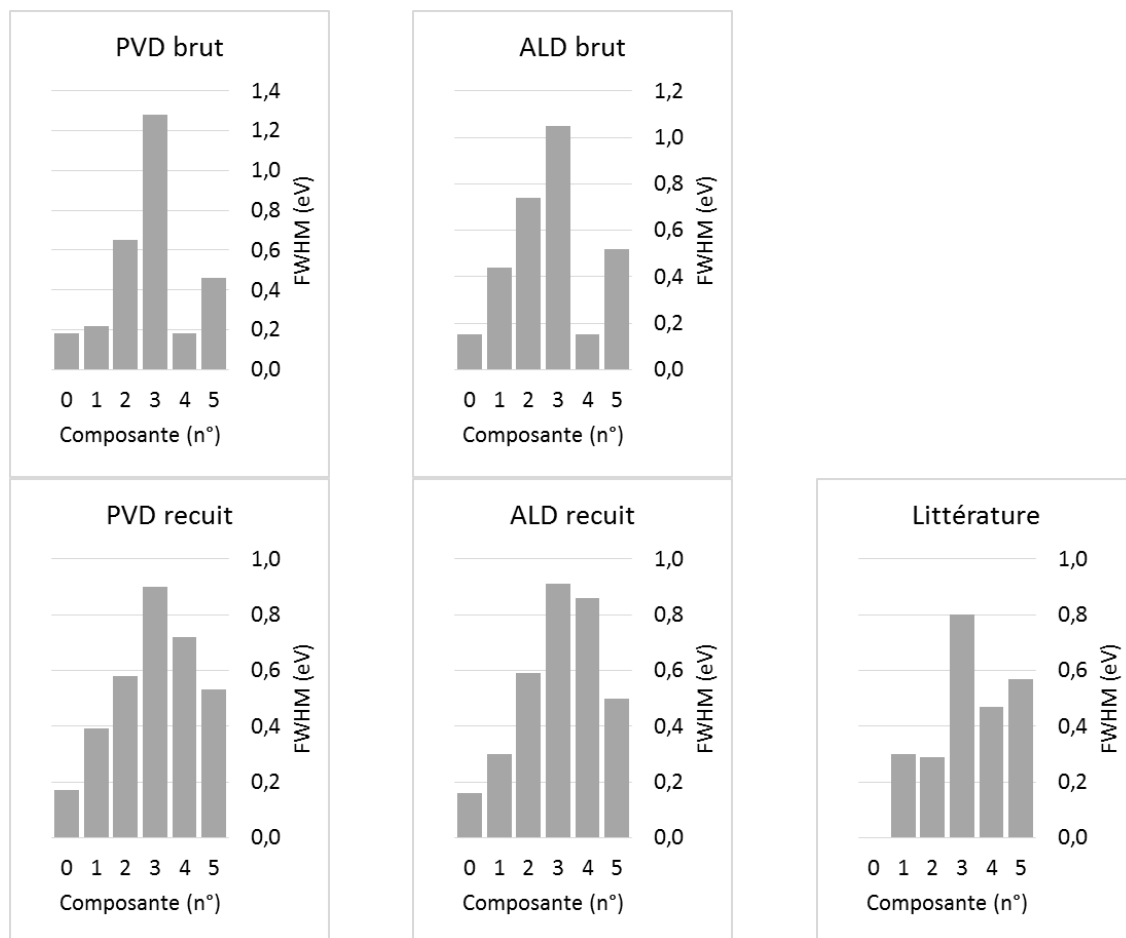


Figure IV-20 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) des six composantes issues de la décomposition des spectres de cathodoluminescence pour chaque échantillon.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur de l'ensemble des composantes en fonction de la qualité cristalline et de l'écart à la stœchiométrie est donnée en Annexe IV. Le comportement qui serait attendu est une diminution de cette largeur avec l'augmentation de la qualité cristalline. Sur les dépôts étudiés, nous avons observé des valeurs assez dispersées et des évolutions peu significatives sauf pour la composante n°3 qui s'affine assez nettement quand le pic de DRX s'affine aussi (Figure IV-21a).

Cette composante du domaine de moyenne énergie pourrait correspondre à celle rapportée entre 2,6 et 3 eV dans plusieurs travaux de la littérature (voir état de l'art dans le chapitre I, § I.3.5.4). D'après ces travaux, elle serait liée au comportement de l'oxygène dans la maille du HfO_2 . Nous avons donc également évalué l'évolution de la largeur à mi-hauteur des composantes en fonction de l'écart à la stœchiométrie. La Figure IV-21b montre la tendance de la composante n°3 à s'affiner également lorsque la composition approche la stœchiométrie si on ne tient pas compte du dépôt ALD brut.

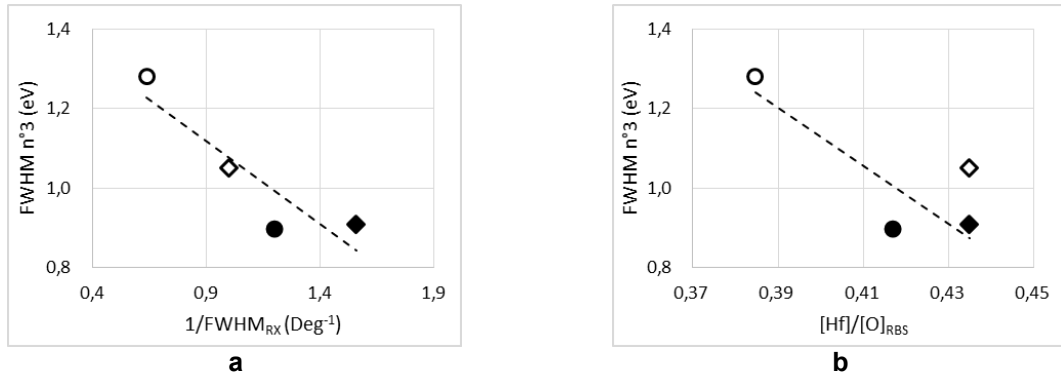


Figure IV-21 : Largeur à mi-hauteur de la composante n°3 du spectre de cathodoluminescence en fonction (a) de l'inverse de la valeur de FWHM du pic (111) de DRX et (b) du ratio $[Hf]/[O]$ mesuré par RBS/NRA. Symboles : PVD (○) brut et (●) recuit ; ALD (◇) brut et (◆) recuit. En traits interrompus, une courbe de tendance linéaire ne tenant pas compte du dépôt ALD brut pour le graphe (b).

Nous ne pouvons donc pas discriminer l'effet de la qualité cristalline de celui de l'écart à la stœchiométrie sur la largeur à mi-hauteur des composantes.

IV.2.3.3 Évolution de la contribution des composantes

La Figure IV-22 présente les valeurs de la contribution à la luminescence globale des composantes obtenues par ajustement des spectres expérimentaux. Avant recuit, nous constatons la prédominance de la composante n°3 et la quasi-absence de contribution de la composante n°4. La prédominance de la composante n°3 est particulièrement marquée pour le dépôt PVD. Après recuit, la contribution de cette composante décroît de façon significative et celle de la composante n°4 devient prépondérante pour les deux types de dépôt. Cette évolution traduit que la partie haute énergie des spectres est exacerbée après recuit comme nous l'avions constaté dans l'analyse qualitative du paragraphe précédent (§ IV.2.1).

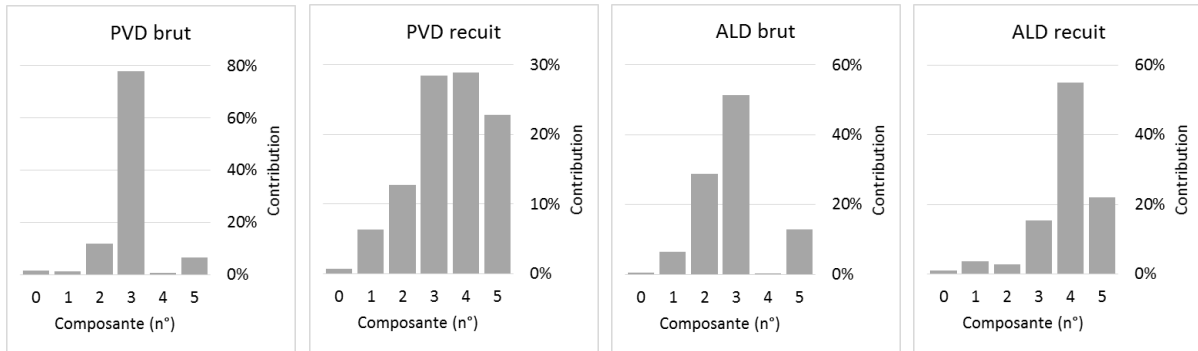


Figure IV-22 : Contribution des six composantes issues de la décomposition des spectres de cathodoluminescence pour chaque échantillon.

Nous avons décliné l'analyse en fonction de la qualité cristalline et de l'écart à la stœchiométrie sur chaque composante des spectres de luminescence. L'évolution des contributions respectives des différentes composantes est présentée en Annexe IV. En général, ici aussi, les valeurs sont assez dispersées et les tendances sont peu fiables comme cela est discuté dans l'annexe. Néanmoins nous pouvons noter que les composantes n°3 et n°4 ont un comportement différent en fonction de la qualité du matériau (Figure IV-23).

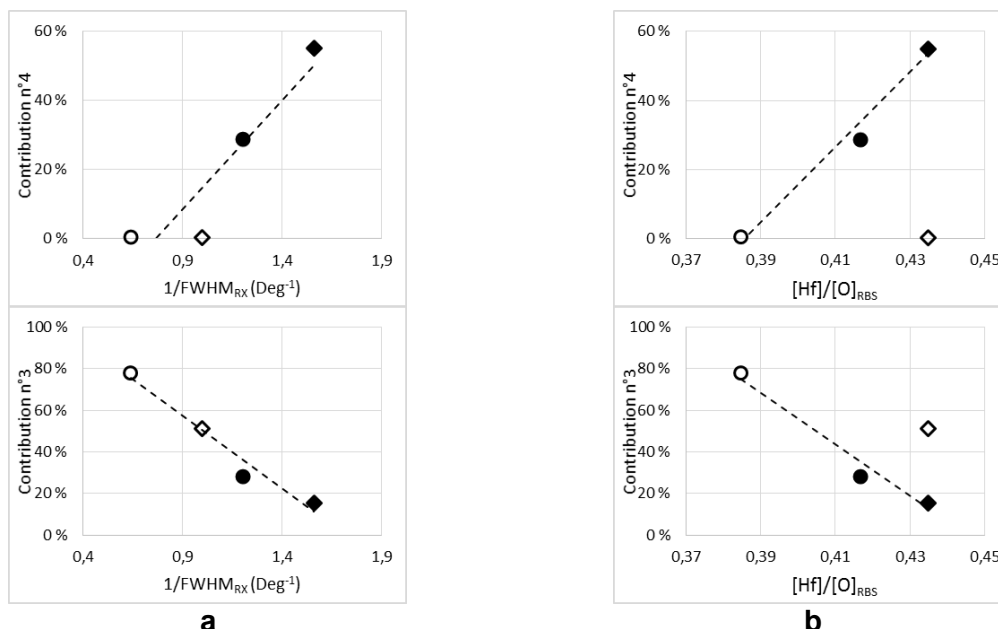


Figure IV-23 : Contribution des composantes n°3 et 4 du spectre de cathodoluminescence en fonction (a) de l'inverse de la valeur de FWHM du pic 111 de DRX et (b) du ratio $[O]/[Hf]$ mesuré par RBS/NRA. Symboles : PVD (○) brut et (●) recuit ; ALD (◇) brut et (◆) recuit. En traits interrompus, une courbe de tendance linéaire ne tenant pas compte du dépôt ALD brut pour les graphes en (b).

Comme nous l'avons vu précédemment (IV.2.3.2) la composante n°4 a une contribution quasi inexistante avant recuit et devient prépondérante après recuit. Sa contribution a tendance à augmenter avec l'amélioration de la qualité du matériau lorsque celle de la composante n°3 a tendance à diminuer. Il convient de noter que dans le cas de l'écart à la stœchiométrie (Figure IV-23 b), les tendances ne tiennent pas compte de l'échantillon ALD brut.

En complément, nous avons analysé le comportement des contributions en les intégrant par domaine d'énergie. La Figure IV-24 présente la somme des contributions au spectre de luminescence par domaine d'énergie en fonction de la qualité cristalline et de l'écart à la stœchiométrie. Dans le domaine des basses énergies, la contribution reste assez faible et aucune tendance globale n'est observée. La contribution des moyennes énergies diminue lorsque la qualité des dépôts augmente alors que la contribution des hautes énergies augmente. Sans surprise, la contribution dans ces deux domaines d'énergie reproduit le comportement des contributions des composantes n°3 et 4 qui y sont prédominantes.

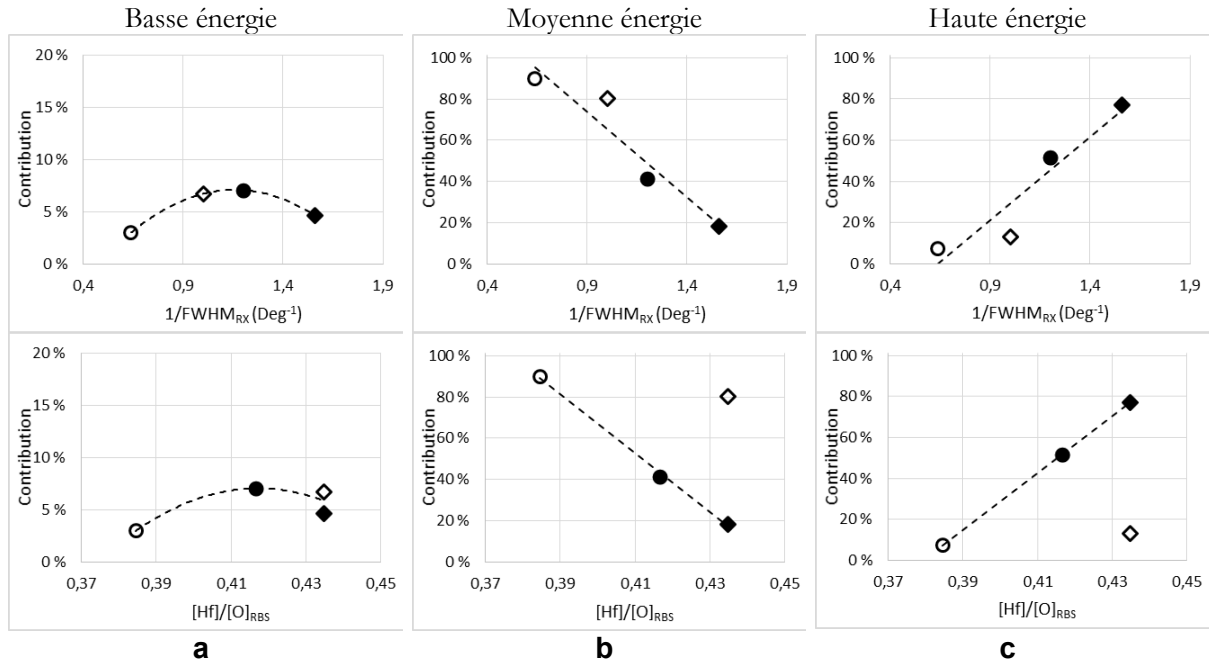


Figure IV-24 : Contribution des composantes du spectre de cathodoluminescence par domaine d'énergie en fonction de l'inverse de la valeur de FWHM du pic 111 de DRX et du ratio $[O]/[Hf]$ mesuré par RBS/NRA : (a) basse énergie ; (b) moyenne énergie, (c) haute énergie. Symboles : PVD ($\circ$) brut et ($\bullet$) recuit ; ALD ($\diamond$) brut et ($\blacklozenge$) recuit. En traits interrompus, une courbe de tendance linéaire ne tenant pas compte du dépôt ALD brut pour les graphes en (a) et (b) en fonction du ratio $[O]/[Hf]$.

Comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe précédent, d'après la littérature, les contributions à haute énergie seraient associées à la présence d'excitons piégés dans la maille cristalline. La présence d'excitons est favorisée par une meilleure qualité cristalline et pourrait ainsi expliquer l'augmentation d'intensité des contributions n°4 et 5 [Rossi 2013]. Cependant les évolutions observées ne permettent pas de mettre en évidence un effet spécifique soit de la qualité cristalline soit de l'écart à la stœchiométrie sur la contribution des composantes au spectre de luminescence.

IV.2.3.4 Évolution de l'aire normalisée des composantes

Si l'on considère l'aire normalisée des composantes n°3 et 4, l'évolution présentée sur la Figure IV-25 pour ces deux composantes montre un comportement quasi équivalent en fonction de la qualité des couches. Sachant que les aires sont établies en unités arbitraires, cette comparaison reste qualitative. Néanmoins les échantillons ayant des épaisseurs voisines et sachant qu'ils sont analysés dans les mêmes conditions d'acquisition, les tendances de variation pourraient être considérées comme significatives.

Ainsi, contrairement à leur contribution au spectre, l'aire normalisée augmente quand la qualité des couches s'améliore pour les deux composantes. Cela montre que ces composantes ont tendance à s'amplifier lorsque la qualité des dépôts s'améliore. Là encore les évolutions observées ne permettent pas de discriminer l'effet de la qualité cristalline de celui de l'écart à la stœchiométrie.

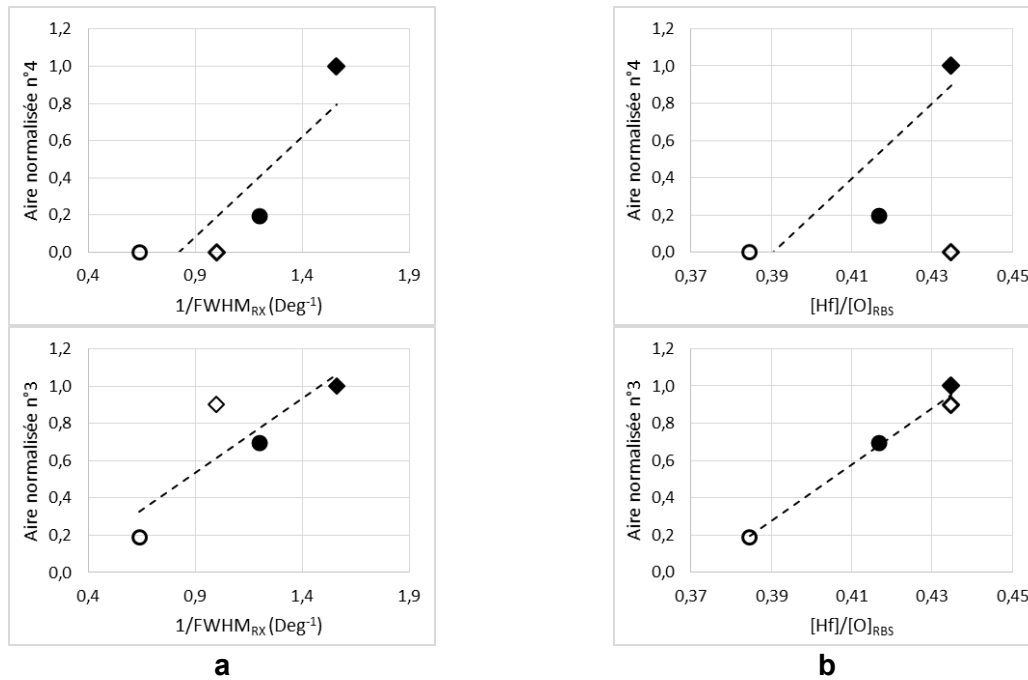


Figure IV-25 : Aire normalisée des composantes n°3 et 4 du spectre de cathodoluminescence en fonction (a) de l'inverse de la valeur de FWHM du pic 111 de DRX et (b) du ratio $[O]/[Hf]$ mesuré par RBS/NRA. Symboles : PVD (○) brut et (●) recuit ; ALD (◇) brut et (◆) recuit. En traits interrompus, une courbe de tendance linéaire ne tenant pas compte du dépôt ALD brut pour les graphes en (b).

IV.2.3.5 Évolution de l'aire normalisée globale

Au paragraphe IV.2.1, l'analyse qualitative des spectres a mis en avant que le niveau de la luminescence semblait dépendre de la cristallinité des couches : meilleure est la cristallinité, plus intense sera la luminescence. La Figure IV-26 présente l'évolution de l'aire totale du spectre de luminescence normalisée par l'aire totale du spectre de l'échantillon ALD recuit en fonction de la qualité cristalline et de l'écart à la stœchiométrie. Comme nous l'avons dit dans le paragraphe précédent (IV.2.3.4), cette comparaison reste qualitative. Néanmoins les échantillons ont des épaisseurs voisines et sont analysés dans les mêmes conditions d'acquisition donc les tendances de variation pourraient être significatives.

Le graphe (a) de la Figure IV-26 montre que la luminescence est une fonction croissante de la qualité cristalline. Si nous faisons abstraction de l'échantillon correspondant au dépôt ALD brut, la tendance est également à l'augmentation avec le rapport $[Hf]/[O]$ (Figure IV-26b). Cela confirme le rôle important de la qualité des dépôts sur l'intensité de luminescence du HfO_2 quel que soit le type de dépôt et ceci clairement pour ce qui concerne la qualité cristalline.

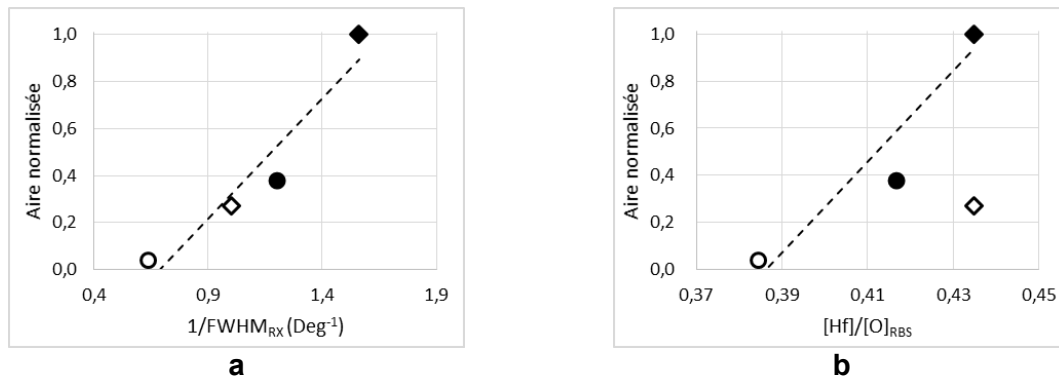


Figure IV-26 : Aire totale des spectres de cathodoluminescence en fonction (a) de l'inverse de la valeur de FWHM du pic 111 de DRX et (b) du ratio $[Hf]/[O]$ mesuré par RBS/NRA. Symboles : PVD (○) brut et (●) recuit ; ALD (◇) brut et (◆) recuit. En traits interrompus, une courbe de tendance linéaire ne tenant pas compte du dépôt ALD brut pour le graphe (b).

IV.2.3.6 Impact des propriétés des dépôts

Nous résumons ici l'essentiel des relations que nous avons pu observer entre les caractéristiques du spectre de cathodoluminescence et les propriétés des dépôts. D'abord, aucune relation simple entre la position en énergie des composantes du spectre et les propriétés des dépôts n'a pu être établie. Néanmoins, nous avons remarqué que les composantes à moyenne énergie du dépôt ALD brut sont décalées vers les hautes énergies ce que nous pourrions associer à son caractère amorphe assez prononcé. Le comportement de ce dépôt se révèle particulier systématiquement lors de l'analyse en fonction de l'écart à la stœchiométrie comme si son caractère amorphe le singularisait.

Les largeurs à mi-hauteur observées à basse température sont plus grandes que celles de la littérature qui correspondent à des mesures à température ambiante. Elles sont donc plus vraisemblablement liées à la qualité limitée des dépôts que nous avons étudiés. Néanmoins, la composante n°3 à moyenne énergie s'affine quand les propriétés du dépôt s'améliorent.

Les contributions à haute énergie augmentent lorsque la qualité des dépôts s'améliore. La présence d'excitons est favorisée par une meilleure qualité cristalline et pourrait expliquer l'augmentation des contributions à haute énergie. En parallèle, les contributions à moyenne énergie diminuent. Par contre, les aires normalisées augmentent systématiquement lorsque la qualité des dépôts s'améliore pour les deux domaines d'énergie. Nous en déduisons que la luminescence augmente globalement avec la qualité cristalline mais que la contribution à haute énergie devient prépondérante. Ceci confirme les observations faites lors de l'analyse qualitative des spectres (§ IV.2.1).

Néanmoins aucune évolution examinée dans cette analyse des résultats ne permet de discriminer l'effet de la qualité cristalline de celui de l'écart à la stœchiométrie. Ainsi, nos résultats ne peuvent corroborer l'hypothèse faite dans la littérature que la composante n°3 à moyenne énergie pourrait être liée au comportement de l'oxygène dans les dépôts de HfO_2 .

IV.2.4. Analyse critique des mesures de cathodoluminescence

Dans le cadre de cette étude, les mesures de cathodoluminescence ont été réalisées sur un instrument prototype de la société Attolight. La détermination des caractéristiques précises de l'équipement fait l'objet d'une étude spécifique extérieure à notre travail. Néanmoins nous avons identifié des caractéristiques intrinsèques de l'instrumentation qui pourraient affecter le caractère significatif de nos mesures pour la présente étude. Ces caractéristiques sont les suivantes :

- La gamme d'analyse du détecteur qui conditionne la gamme spectrale des spectres que nous pouvons obtenir ;
- La fonction de transfert du détecteur qui conditionne la forme du spectre ;
- Les caractéristiques du spectromètre qui conditionnent la résolution spectrale mais aussi la forme du spectre par sa propre fonction de transfert.

La gamme spectrale couverte par le détecteur est évaluée à partir de l'efficacité quantique du détecteur. La courbe de réponse du détecteur, présentée en Figure IV-27, est obtenue par digitalisation de celle disponible sur le site du constructeur Andor. En ce qui concerne le spectromètre, aucune information n'est à ce jour disponible sur sa fonction de transfert.

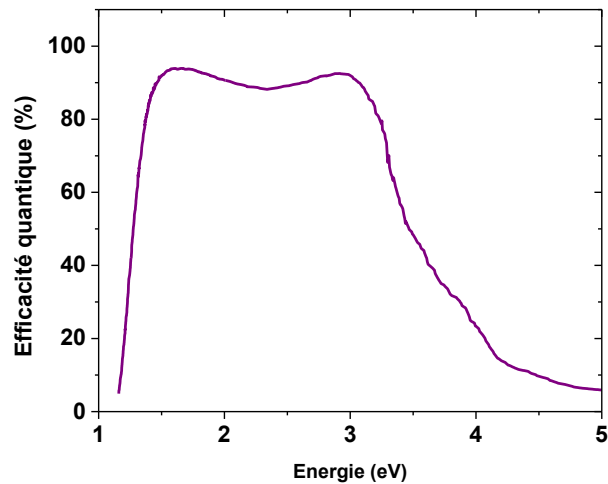


Figure IV-27 : Courbe de réponse du détecteur BEX2-DD de la gamme Newton G920 tracée d'après la digitalisation de celle du site du constructeur [Andor 2017].

La courbe de l'efficacité quantique permet d'obtenir les informations suivantes :

- La gamme d'énergie de performance maximale du détecteur se situe approximativement entre 1,3 et 3,2 eV ;
- Une baisse abrupte de la sensibilité du détecteur du côté des basses énergies, où l'efficacité chute de 90% à près de 0% entre 1,3 et 1,1 eV ;
- Une décroissance progressive de l'efficacité vers les hautes énergies, au-delà de 3,2 eV, pour atteindre 50% à 3,54 eV, 20% à 4,2 eV puis moins de 10% à partir de 4,5 eV.

Nous avons évalué l'impact de cette variation de l'efficacité quantique du détecteur en corrigeant les spectres avec cette courbe. La correction consiste à diviser point par point les spectres mesurés par la courbe d'efficacité du détecteur. Cela se traduit par une amplification des zones du spectre correspondant aux zones de faible efficacité quantique du détecteur.

La Figure IV-28 présente les résultats de cette correction sur deux spectres acquis sur le dépôt PVD brut et sur le dépôt ALD recuit. Les zones grisées correspondent aux domaines d'énergie où l'efficacité quantique du détecteur est inférieure à 20 %. Elles se trouvent aux extrémités du domaine spectral analysé. Le domaine à haute énergie des spectres est le plus affecté par l'efficacité du détecteur. Lorsque le signal est faible comme dans le cas du dépôt PVD brut (Figure IV-28 a), le bruit est fortement amplifié par la correction et le spectre est inexploitable au-delà de 4,2 eV. Dans le cas du dépôt ALD recuit, le signal plus intense est peu entaché de bruit et la correction amplifie fortement la partie haute énergie du spectre entre 3 et 4 eV. Par contre, la décroissance rapide observée au-delà de 4 eV est liée à la réponse du détecteur et le spectre effectif est probablement très déformé voire tronqué au-delà de 4,2 eV par l'instrument.

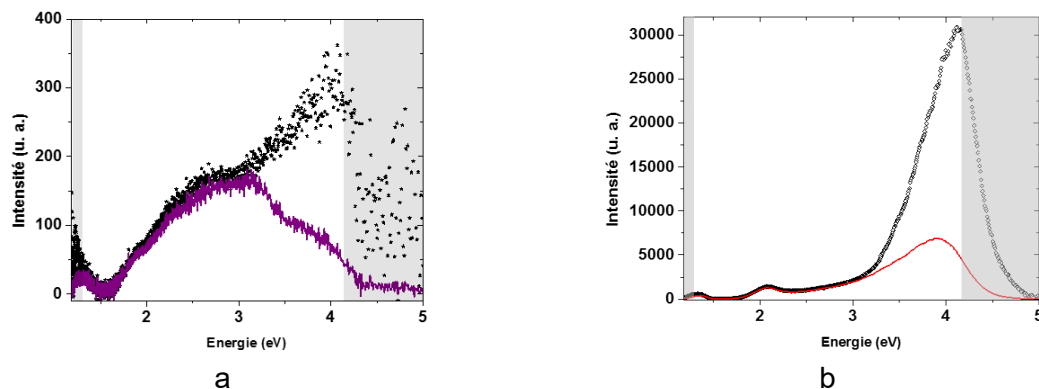


Figure IV-28 : Spectres de cathodoluminescence avant (ligne continue) et après (points) correction de l'efficacité quantique du détecteur : dépôts de 50 nm d'épaisseur (a) PVD brut et (b) ALD recuit. Les zones grisées correspondent aux zones où l'efficacité quantique du détecteur est inférieure à 20 %.

Cette analyse montre que la gamme spectrale couverte par l'équipement utilisé ne couvre que partiellement le spectre effectif de luminescence des couches étudiées. Notons que les spectres rapportés dans la littérature sont obtenus sur des gammes spectrales également limitées. Ainsi, dans les travaux d'Ivanova *et al.* [Ivanova 2015] les spectres sont coupés à partir de 3,9 eV (cf. Figure IV-17). Dans les travaux de Strzemechny *et al.* [Strzemechny 2008], la gamme d'acquisition semble être étendue jusqu'à 6 eV vers les hautes énergies. Cependant, si l'on tient compte de la représentation logarithmique de l'intensité, le spectre est probablement peu significatif au-delà de 4,5 eV. D'ailleurs les composantes ajoutées en haute énergie (5,5 eV) ne permettent pas de rendre compte de l'allure du spectre.

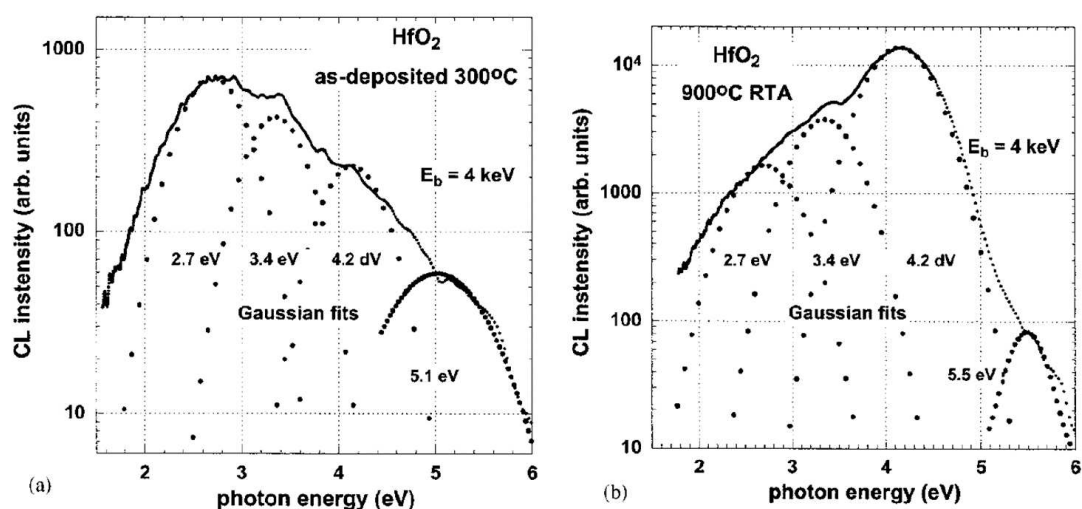


Figure IV-29 : Spectres de cathodoluminescence de HfO_2 acquis sur une gamme étendue à haute énergie, d'après [Strzemechny 2008].

La Figure IV-30 montre le résultat de la décomposition du spectre du dépôt ALD recuit de 50 nm d'épaisseur corrigé de la courbe d'efficacité quantique du détecteur. La dyssymétrie du spectre dans le domaine des hautes énergies est difficilement rendue même en ajoutant une composante centrée à 4,2 eV.

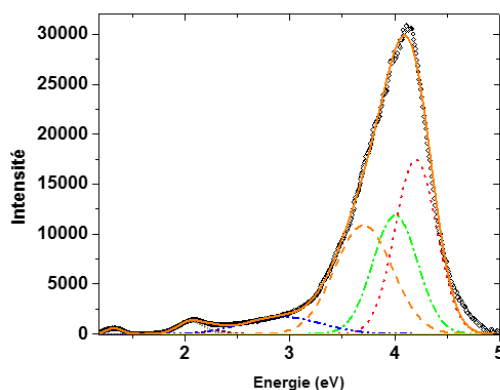


Figure IV-30 : Décomposition du spectre de cathodoluminescence du dépôt ALD recuit de 50 nm d'épaisseur corrigé de la courbe d'efficacité quantique du détecteur. Symboles : (points) courbe expérimentale ; (ligne continue) courbe résultante et (lignes interrompues) gaussiennes de la décomposition après ajustement de leurs paramètres pour approcher la courbe expérimentale.

Une autre possibilité serait d'ajuster les paramètres des composantes en approchant les spectres non corrigés par une somme de gaussiennes pondérée par la courbe d'efficacité quantique du détecteur. L'avantage d'une telle démarche permettrait d'éviter l'amplification du bruit de mesure présent dans les spectres expérimentaux. Les positions en énergie des composantes et leur contribution au spectre seraient ainsi corrigées de l'effet de la réponse du détecteur. Néanmoins la partie haute énergie qui apparaît très sensible aux propriétés du matériau n'est que partiellement couverte par les mesures.

Cette analyse de l'impact de la réponse du détecteur montre que les spectres que nous avons obtenus ne peuvent être uniquement associés aux propriétés des dépôts étudiés. De ce fait, l'évolution des caractéristiques des composantes que nous avons observées en fonction de la qualité cristalline et de l'écart à la stœchiométrie sont à considérer avec précaution en particulier pour les composantes du domaine des hautes énergies. Notons que les études du HfO_2 par cathodoluminescence rapportées à ce jour dans la littérature sont également à prendre avec précaution.

L'utilisation de la cathodoluminescence pour les matériaux à très grand gap tels que le HfO_2 est potentiellement très intéressante mais elle est encore jeune. L'optimisation de l'instrumentation à de tels matériaux devrait faire l'objet d'une étude spécifique hors du cadre du présent travail.

IV.3. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons rapporté les résultats des caractérisations par deux techniques susceptibles d'apporter des informations à l'échelle locale sur la présence de défauts ponctuels dans les couches de HfO_2 : la cathodoluminescence et la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) en MET. D'une part, les défauts ponctuels peuvent induire des niveaux dans le gap qui donneraient lieu à des recombinaisons radiatives de porteurs de charges observables par cathodoluminescence. D'autre part, les défauts liés à l'oxygène pourraient modifier la structure fine du seuil K de l'oxygène du spectre EELS.

Les spectres de cathodoluminescence mesurés sur les dépôts de la présente étude montrent que la luminescence augmente globalement avec la qualité des dépôts. En s'inspirant de la méthodologie proposée dans la littérature, nous avons effectué une décomposition des spectres de cathodoluminescence obtenus. Nous avons examiné la possibilité de faire émerger un éventuel impact des propriétés des dépôts avec l'évolution de différents paramètres des composantes des spectres mesurés. Néanmoins aucune évolution examinée dans cette analyse des résultats ne permet de discriminer l'effet de la qualité cristalline de celui de l'écart à la stœchiométrie. Ainsi, nos résultats ne peuvent corroborer l'hypothèse faite dans la littérature que la composante à moyenne énergie (au voisinage de 3 eV) pourrait être liée au comportement de l'oxygène dans les dépôts de HfO_2 . De plus nous avons mis en évidence les limites apportées à cette analyse par l'instrumentation utilisée. Ces limites sont les mêmes que celles des mesures rapportées dans la littérature.

L'amélioration du rapport signal sur bruit des spectres EELS mesurés nous a permis de proposer une analyse paramétrique de la structure fine des spectres au seuil K de l'oxygène pour la recherche de signatures des défauts ponctuels éventuellement présents. Nous avons ainsi pu montrer que la dispersion des paramètres caractéristiques de la structure fine est liée à l'hétérogénéité latérale et à l'hétérogénéité en profondeur des propriétés des dépôts analysés. Le contraste entre les deux pics principaux de la structure fine du seuil K de l'oxygène semble augmenter avec la qualité des couches. Cependant, la qualité limitée des dépôts, ne permet pas d'établir de relation directe entre les propriétés des couches et les paramètres de cette structure fine.

Rappelons que les échelles d'observation des techniques utilisées sont très différentes. Les analyses par DRX et RBS/NRA ne sont pas résolues latéralement et ne donnent qu'une information intégrée sur toute la profondeur des couches que nous avons étudiées. Les spectres de cathodoluminescence sont obtenus avec une résolution latérale liée à l'interaction d'un faisceau électronique de faible taille avec le matériau. Par contre, la configuration utilisée ne permet pas une résolution en profondeur qui permettrait d'étudier l'effet des hétérogénéités observées par l'analyse MET en fonction de la position en profondeur des couches.

Or les propriétés des dépôts prises en compte sont la qualité cristalline déduite des diagrammes de DRX et l'écart à la stœchiométrie obtenu par RBS/NRA. Ainsi les variations des caractéristiques des spectres de cathodoluminescence et des spectres EELS peuvent difficilement être mises en relation avec les propriétés ainsi moyennées des dépôts. De ce fait, il n'est pas surprenant que nous ne puissions pas discriminer l'effet de la qualité cristalline de celui de l'écart à la stœchiométrie des résultats obtenus sur les échantillons de cette étude.

Rappelons que pour pouvoir effectuer les analyses PAS-DBS et MET-EELS sur les mêmes échantillons nous avons été amenés à utiliser des épaisseurs de couches hors du standard des procédés de dépôts de la microélectronique. Cela explique très probablement la qualité médiocre des dépôts obtenus aussi bien en termes de morphologie, de qualité cristalline que d'écart à la stœchiométrie.

Suite à l'analyse critique de nos résultats de caractérisation, les améliorations qui pourraient être apportées à la démarche adoptée sont les suivantes :

- Restreindre l'étude par cathodoluminescence et spectroscopie de pertes d'énergie des électrons en MET à des dépôts d'épaisseur inférieure à 10 nm pour s'assurer de l'homogénéité de la qualité cristalline et de la composition ;
- Faire varier la teneur en oxygène des dépôts par différentes voies (dépôts de TiN sur le HfO₂, recuits sous atmosphère anoxique, variation du flux du précurseur oxydant lors du procédé de déposition...) ;
- Envisager l'utilisation de la sonde atomique tomographique pour établir l'écart à la stœchiométrie ;
- Établir le lien avec l'analyse PAS-DBS en effectuant des mesures sur des échantillons MET extraits de céramiques massives caractérisés par annihilation de positons.

Conclusion Générale

Composant de base d'une puce électronique, le transistor de type MOS (empilement Métal /Oxyde /Semi-conducteur) a vu sa taille diminuer permettant d'accroître leur puissance de calcul. Toutefois, cette miniaturisation requiert une diminution de l'épaisseur de l'oxyde de grille dans l'empilement engendrant l'apparition de courants de fuites et la perte de la maîtrise des propriétés électroniques du composant. Pour faire face à ces problèmes, de nouveaux matériaux sont utilisés à partir du nœud technologique 32 nm. L'oxyde de grille est aujourd'hui constitué de dioxyde de hafnium, HfO_2 , à la place de SiO_2 et pour l'électrode de grille le nitrure de titane est préféré au classique poly-Si permettant de maîtriser les courants de fuite. Toutefois, avec les modes d'élaborations actuels, la couche de HfO_2 déposée dans ces empilements MOS présente certains défauts ponctuels dans sa structure. Ces défauts, ayant la capacité de piéger des charges électriques au sein de la couche d'oxyde entraînent des difficultés de contrôle des propriétés électriques des transistors. De nombreuses études incriminent les lacunes d'oxygène, comme responsables de ce piégeage. Cependant, les preuves apportées sont essentiellement théoriques ou résultent de mesures électriques, mais aucune observation directe de ces lacunes d'oxygène n'a pu être effectuée dans la couche de HfO_2 au sein d'un empilement MOS. En effet, si des techniques de caractérisations dédiées à l'étude de la défektivité ponctuelle au sein de couches minces se développent, l'application de celles-ci sur le HfO_2 est marginale.

L'objectif de ce travail de thèse était d'évaluer la capacité de plusieurs techniques de caractérisations de défauts ponctuels pour la détection de lacunes d'oxygène dans le HfO_2 . Cette étude a consisté en la caractérisation de couches de HfO_2 en utilisant 3 techniques : la spectroscopie d'annihilation de positons, la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons et la cathodoluminescence. Les dépôts de HfO_2 ont été réalisés avec deux types de procédé, par ALD et PVD sur des substrats de silicium, sur plusieurs épaisseurs comprises entre 10, 25, 50 et 100 nm. Un traitement thermique, à 900°C a été effectué de façon à obtenir pour chaque film, une version recuite plus proche de l'état final du HfO_2 dans les transistors. En plus de ces échantillons, une pastille de céramique de HfO_2 a été utilisée comme référence.

Afin de connaître les caractéristiques des dépôts fabriqués dans le cadre de cette étude, ceux-ci ont été caractérisés de manière préliminaire en DRX, en microscopie électronique pour déterminer les propriétés structurales ; en RBS/NRA, XPS, EDX, MIR/ATR et en sonde atomique pour établir les propriétés chimiques. Les analyses structurales révèlent des échantillons complexes et d'importantes différences selon l'épaisseur, le mode de dépôt utilisé ou selon l'absence ou la présence d'un recuit. Ainsi, dans les dépôts ALD de 10 nm non recuits, des zones amorphes alternent avec des zones cristallines. Après recuit les couches deviennent entièrement polycristallines. Les films ALD de 50 nm sont polycristallins avec une fraction de phase amorphe, qui disparaît avec le recuit. Les films PVD de 50 nm présentent une structure en « double couche », polycristalline en surface, amorphe ou composée de petites cristallites vers l'interface. Ces deux sous-couches sont séparées par une interface, source de délamination après recuit. La composition chimique des dépôts varie d'un film à l'autre. Les films de 10 nm présentent un ratio $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ proche des valeurs stœchiométriques, alors que la majeure partie des dépôts sont sur-stœchiométriques en oxygène. Les couches PVD se distinguent des films ALD pour leur enrichissement en oxygène avec des ratios mesurés par RBS/NRA compris entre 2,5 et 3 contre 2,3 pour les dépôts ALD. Plusieurs hypothèses sur la manifestation de ce surplus d'oxygène ont été émises : présence de radicaux OH, d'agglomérats d'oxygène, contribution de la silice d'interface sous-estimée, oxygène en position interstitielle dans la maille cristalline du HfO_2 , surestimation des mesures RBS/NRA... Des analyses complémentaires ont été menées en spectroscopie infrarouge, EDX et sonde atomique (du moins pour les dépôts ALD). Ces caractérisations ont permis de révéler une interface HfO_2/Si très riche en oxygène par rapport au reste de l'empilement sur la majeure partie des échantillons. La sonde atomique a également montré que les mesures RBS/NRA surévaluent la concentration d'oxygène dans le HfO_2 qui semble réparti de façon homogène dans la pointe du film ALD analysée. Néanmoins, malgré la surestimation de la quantité, la majeure partie des dépôts semblent sur-stœchiométrique en oxygène, ce qui laisse supposer l'existence d'une forte concentration d'atomes d'oxygène en interstitiel dans ces dépôts. La sur-stœchiométrie est particulièrement marquée pour les dépôts PVD. De plus des impuretés sont aussi détectées dans les films de HfO_2 quelle que soit la technique de déposition utilisée. Il s'agit de chlore et de radicaux OH dans les couches ALD, de zirconium

et d'argon dans les films PVD. Il faut noter que la présence de petits agglomérats sur-concentrés en oxygène ne peut pas être écartée dans le cas des dépôts PVD.

Résultats obtenus :

Ces échantillons ont été étudiés par le biais de la Spectroscopie d'annihilation de positons ou plus précisément par spectroscopie d'élargissement Doppler (PAS-DBS) avec un accélérateur de positons lents. Ainsi les fractions d'annihilation de faible et fort moment respectivement S et W ont été mesurées en fonction de l'énergie incidente des positons E : $S(E)$ et $W(E)$. Les mesures PAS-DBS effectuées sur la céramique de HfO_2 ont permis d'extraire les caractéristiques d'annihilation S et W du HfO_2 . La longueur de diffusion effective du positon mesurée dans la céramique est courte suggérant la présence de pièges de type interstitiel comme cela a été observé dans un autre oxyde UO_2 . Dans les films minces, les caractéristiques d'annihilation dépendent de l'épaisseur, du procédé de dépôt et du traitement thermique. Les caractéristiques d'annihilation du film PVD de 100nm sont proches de celles observées dans la céramique. Lorsque l'épaisseur du film est réduite, la détection des caractéristiques de la couche de HfO_2 devient plus difficile et est fortement perturbée par la présence de champs électriques qui perturbent le parcours des positons.

Les caractéristiques d'annihilation dépendent également de la technique de dépôt. Les valeurs de S et de W correspondant au maximum d'annihilation des positons dans la couche HfO_2 semblent montrer une concentration de défauts de vides plus élevées sur les dépôts ALD par rapport aux dépôts PVD. Ce résultat surprend du fait de la qualité structurale et chimique qui est meilleure pour les films élaborés par ALD que ceux réalisés par PVD. Outre l'existence de champs électriques, la surconcentration en oxygène dans les dépôts PVD pourrait expliquer ce phénomène. Les états de Rydberg générés autour des interstitiels d'oxygènes chargés négativement peuvent jouer le rôle de pièges à positons et empêcher la détection de volumes libres. Le recuit, quant à lui, provoque une modification des profils $S(E)$ et $W(E)$ en particulier de la largeur du domaine en énergie dans lequel les positons pourraient s'annihiler dans la couche HfO_2 . Celui-ci s'élargit dans le cas d'un dépôt ALD, et se contracte dans le cas d'une couche PVD, alors que les caractérisations par microscopie électronique ne montrent pas de variation d'épaisseur des couches après recuit. Il est probable que l'origine du phénomène réside dans la création de charges durant le recuit. Ces charges s'organisent de façon à créer un champ électrique, influençant le parcours des positons. Les charges créées dans le dépôt ALD pourraient être de charge contraire à celle créées dans le dépôt PVD. Les analyses à partir des données PAS-DBS acquises sur les dépôts de 50 nm suggèrent que les champs électriques seraient situés à l'interface et/ou dans la couche de HfO_2 . Cependant la complexité des dépôts de fortes épaisseurs empêche une investigation plus approfondie.

Sur les dépôts ALD de 10 nm, un phénomène similaire à celui observé sur les échantillons de 50 nm a été mis en évidence. L'impact concerne davantage la région de transition entre les caractéristiques d'annihilation dans le HfO_2 et celles du substrat. Plus homogènes, ces dépôts de 10 nm ont été soumis à des caractérisations électriques de type COCOS qui ont révélé la présence de charges négatives avant recuit et positives après recuit. Des simulations de distribution de champs électriques ont été réalisées à l'aide du programme UTOX. Les simulations montrent que le champ électrique existe de la surface au substrat et même dans le substrat où une zone de déplétion apparaît près de l'interface. L'orientation et l'intensité du champ dépendent du signe et de la concentration de charges dans la structure. Les champs extraits des simulations sont suffisamment intenses pour influencer le parcours du positon. Ainsi, dans le cas de charges positives, les positons de faibles énergies s'annihilent préférentiellement dans les zones surfaciques, et les particules de plus fortes énergies transitent plus rapidement vers le substrat. Dans le cas de charges négatives, les positons sont davantage piégés dans le dépôt de HfO_2 et à l'interface.

Un ajustement des mesures acquises sur le dépôt ALD de 10 nm non recuit, réalisé avec le programme VEPFIT, suggère l'existence d'un profil de champs similaire à ceux simulés avec UTOX, avec des intensités moindres. Cependant, ce résultat et l'échec de tout ajustement sur les dépôts de 10 nm recuit, indiquent que les modèles de profils de champs utilisés dans le programme VEPFIT, sont certainement trop simplistes

puisque'ils ne prennent en compte que des champs électriques en une dimension, et à valeur constante dans les différentes couches de la structure.

La présence de champs électriques et de charges dans le HfO_2 implique la présence de pièges. Ces pièges semblent être associés à une défektivité du diélectrique de sources diverses. Les dépôts d'épaisseurs supérieures à 10 nm ne semblent pas présenter, d'après les propriétés chimiques et structurales, de défauts lacunaires associés à l'oxygène. L'écart de stœchiométrie en faveur de l'oxygène suggère plutôt l'existence d'interstitiels d'oxygène voire de molécules de O_2 et de lacunes métalliques. Les impuretés (Chlore, hydroxydes dans les dépôts ALD, zirconium, argon dans les dépôts PVD) pourraient jouer également le rôle de pièges extrinsèques dans le HfO_2 . Seuls les dépôts ALD de 10 nm semblent chimiquement, avec des ratios proches des valeurs stœchiométriques, compatibles avec l'existence de lacunes d'oxygène.

Afin d'apporter davantage d'informations à l'échelle locale sur la présence de défauts ponctuels dans le HfO_2 , des mesures de cathodoluminescence (CL) et de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ont été mises en œuvre sur nos échantillons.

Concernant la CL, il a été montré que l'intensité de la luminescence augmentait avec la qualité cristalline des dépôts. Une décomposition des spectres a été proposée à partir de la méthodologie reportée dans la littérature. Les composantes déduites sont assez proches de celles extraites par les études antérieures. L'impact des propriétés structurales et chimiques des dépôts ont été examinées pour chaque composante. Toutefois l'analyse des résultats montre que l'effet de la qualité cristalline reste prédominant, et il n'a pas été possible de mettre clairement en évidence une incidence de l'écart à la stœchiométrie sur les composantes. Les résultats obtenus en CL ne permettent pas de confirmer l'hypothèse faite dans la littérature que la composante à moyenne énergie (au voisinage de 3 eV) soit liée à des défauts sur le sous réseau d'oxygène dans le HfO_2 . D'abord les conditions de mesure doivent être optimisées : une attention particulière doit être portée à la largeur du domaine de longueur d'onde détectable qui doit s'étendre vers les hautes énergies. Une analyse critique de la littérature montre que les attributions des signaux observés sont encore questionnables étant données les conditions de mesure et les hypothèses de stœchiométrie non vérifiées.

Les caractérisations réalisées par EELS ont permis d'établir des protocoles expérimentaux : ainsi elles ont montré que la qualité des lames minces préparées par FIB est tout à fait acceptable. Un protocole d'acquisition a été mis au point permettant l'amélioration du rapport signal surbruit des spectres au seuil K de l'oxygène. Ce gain de qualité des spectres facilite l'analyse paramétrique de la structure fine pour la recherche de signatures des défauts ponctuels éventuellement présents. Ainsi, il a été établi que la dispersion des paramètres caractéristiques de la structure fine est liée à l'hétérogénéité latérale et à l'hétérogénéité en profondeur des propriétés des dépôts analysés. Les spectres sont essentiellement affectés par la structure du HfO_2 , avec notamment le contraste entre les deux pics principaux de la structure fine du seuil K de l'oxygène qui semble augmenter avec la qualité des couches. Cependant, comme dans le cas des analyses réalisées par CL, il n'a pas été possible de discriminer clairement l'effet de la cristallinité de celui de l'écart de stœchiométrie en oxygène.

Limites rencontrées :

Les études menées sur ces dépôts de HfO_2 afin d'en caractériser les défauts ponctuels du type lacunes d'oxygène ont dû faire face à de nombreuses difficultés et limites d'origine instrumentale ou relatives aux échantillons. Il faut noter que l'objectif fixé lors de cette thèse est un développement majeur pour la caractérisation des couches minces pour les applications électroniques. De plus l'adaptation des techniques de caractérisation PAS et EELS à l'analyse du HfO_2 en 3 ans est en elle-même un défi étant donné le peu de littérature sur le sujet et le nombre de questions à résoudre.

Une des premières étapes clés de ce travail était la détermination des caractéristiques d'annihilation des lacunes d'oxygène dans le HfO_2 . Cela nécessitait la disponibilité d'échantillons d'épaisseur adaptée à la technique PAS-DBS (supérieure à quelques dizaines de nm) de qualité suffisante (homogène, de

stœchiométrie maîtrisée...) pour mettre en évidence le piégeage des positons dans ces défauts. Un des premiers challenges était donc de fabriquer des couches minces de HfO_2 épaisses de qualité suffisante. Les méthodes développées aujourd'hui sont plus adaptées à l'élaboration de couches très minces (quelques nm) pour la réalisation de composants électroniques. Malgré l'utilisation de différents procédés (ALD, PVD) la qualité des couches minces élaborées s'est révélée insuffisante aussi bien en termes de morphologie, de qualité cristalline que d'écart à la stœchiométrie pour approfondir les interprétations des mesures PAS-DBS et déterminer les caractéristiques d'annihilation des lacunes d'oxygène. Une autre étape clé de la méthodologie envisagée reposait sur la comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques pour mettre en évidence les signatures spécifiques dans les spectres EELS et CL. Nous avons donc choisi d'axer notre étude autour de l'analyse des films de 50 nm qui se sont révélés de qualité insuffisante pour cet objectif. Ce constat fait, des expériences supplémentaires ont été mises en œuvre pour approfondir les observations obtenues sur ces échantillons soit en utilisant d'autres techniques complémentaires soit en caractérisant les films plus minces.

Les mesures PAS-DBS ont mis en évidence l'apparition de champs électriques dans les empilements oxyde/Si dont l'effet est très sensible à la nature des procédés de dépôt ou au traitement thermique des films. Même si des mesures de propriétés électriques réalisées sur les couches minces ont pu aider à l'interprétation des données PAS-DBS, le programme VEPFIT d'ajustement de ces données s'est révélé insuffisant pour décrire la complexité de la distribution des champs électriques de la structure. Des tentatives de mesures de champs électriques par holographie « in-line » ou « of axis », en microscopie électronique en transmission ont montré que la structure des films de 50 nm est trop hétérogène.

Il a été établi, au cours de l'analyse EELS ou de CL que le principal effet observable sur les spectres est celui de la qualité cristalline des dépôts et qu'il n'est, à ce jour, pas possible de conclure sur l'existence d'un impact de l'écart de stœchiométrie en oxygène. Concernant cet écart de stœchiométrie, il est nécessaire de prendre en compte la différence d'échelle d'observation des techniques utilisées. En effet, les analyses par DRX et RBS/NRA sont réalisées par le biais d'une sonde de taille macroscopique et l'information obtenue est intégrée sur toute la profondeur des dépôts étudiés, sans résolution latérale possible. A contrario, la faible taille du faisceau électronique employé en CL et en EELS autorise l'acquisition de spectres à une échelle très locale (respectivement micrométrique et nanométrique), avec une résolution latérale en CL, latérale et en profondeur en EELS. Or les caractéristiques chimiques et structurales de dépôts ont été déduites des diagrammes de DRX et des analyses RBS/NRA, et donc moyennées sur de larges portions des échantillons. Ainsi les mesures très locales de CL et de EELS peuvent difficilement être mises en relation avec les propriétés déduites d'analyses macroscopiques. Cette différence d'échelle entre les diverses méthodes d'analyse peut expliquer les difficultés rencontrées lors des tentatives de discriminer l'effet de la qualité cristalline de celui de l'écart à la stœchiométrie des résultats obtenus sur les échantillons de cette étude. Ajoutons également que les ratios $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ proposés par les mesures RBS/NRA semblent être surestimés.

Les analyses menées en CL ont été fortement affectées par l'instrumentation, avec notamment une gamme d'énergie spectrale trop restreinte, ne permettant pas de couvrir l'ensemble de la bande interdite du HfO_2 .

Perspectives :

Les perspectives suite aux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse dépendent de la technique de caractérisation et sont nombreuses.

Afin d'approfondir l'étude en PAS-DBS sur le HfO_2 , et mieux connaître les caractéristiques d'annihilation dans ce matériau, plusieurs solutions sont envisageables. Il est possible de poursuivre l'étude par le biais de la simulation, afin d'établir les caractéristiques d'annihilation, dans un HfO_2 monoclinique parfait, puis avec introduction de défauts, en utilisant des outils comme la DFT. Expérimentalement, deux possibilités sont à explorer :

- La première consiste à élaborer et à travailler sur du HfO_2 massif, le plus pur, et le moins défectueux possible. La première étape de ce travail est de mener une étude pour densifier des céramiques frittées par traitement thermique à haute température avec de longues durées sans polluer le matériau ou nuire à sa stœchiométrie. La deuxième étape consiste à irradier par particules alpha, par exemple, ces céramiques, afin d'introduire artificiellement des défauts lacunaires dans la céramique. Ces études de défauts induits par irradiation pourront être réalisés en parallèle avec des caractérisations sur des céramiques traitées thermiquement pour modifier le ratio $[\text{O}]/[\text{Hf}]$. Il serait très intéressant de compléter les analyses PAS-DBS avec la mesure du temps de vie des positons, caractéristique qui peut être calculée plus facilement que les distributions des moments de paires annihilées dont on extrait les fractions S et W.
- La présence de champ électrique interne dans les dépôts de HfO_2 complique le traitement de données et l'interprétation des mesures PAS-DBS. Des mesures sous polarisation des empilements pourraient permettre de modifier les fractions d'annihilation dans chaque couche et aider à mieux mettre en évidence les caractéristiques d'annihilation de la couche de HfO_2 .

Parmi les rares techniques capables de caractériser les champs électriques dans de telles structures, l'holographie « in-line » ou « of-axis » présentent un grand intérêt mais nécessite de travailler sur des couches monocristallines ou à gros grains (occupant toute l'épaisseur).

Les travaux consacrés à la CL et à l'EELS sur les dépôts de HfO_2 n'ont pas été suffisants pour établir un effet de l'écart de la stœchiométrie en oxygène sur les spectres. Les conclusions déduites des résultats obtenus ont amené à proposer les améliorations suivantes :

- Restreindre l'étude en CL et EELS à des dépôts d'épaisseur inférieure à 10 nm pour s'assurer de l'homogénéité de la qualité cristalline et de la composition ;
- Elaborer des échantillons de stœchiométrie en oxygène variable. Cette dernière serait modifiée par différentes voies (dépôts de TiN sur le HfO_2 , recuits sous atmosphère anoxique, variation du flux du précurseur oxydant lors du procédé de déposition...) ;
- Envisager l'utilisation de la sonde atomique tomographique pour établir l'écart à la stœchiométrie ;
- Établir le lien avec l'analyse PAS-DBS en effectuant sur des lames minces extraites de céramiques massives caractérisés par annihilation de positons.

Pour conclure ce travail de thèse, les analyses menées en EELS et CL ont principalement été affectées par les effets de la cristallinité, et le PAS-DBS n'a pas permis l'étude avec précision de dépôts caractéristiques de la microélectronique, ni de démontrer l'existence de lacunes d'oxygène dans le HfO_2 . Toutefois, la présence de charges suggérée par les études de la littérature a été confirmée. La connaissance de l'existence de ces charges est importante pour l'industrie de la microélectronique pour comprendre le comportement électrique des transistors MOS. Les perspectives ouvertes au cours de ce travail de thèse sont nombreuses et pourront aider, elles aussi, à approfondir la compréhension des phénomènes se déroulant au sein des nano-dispositifs.

Bibliographie

- [Aarik, 2004] : Aarik, J., H., M. Kirm et L. Pung. « Optical Characterization of HfO₂ Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition ». *Thin Solid Films* 466, no 1-2 (2004), 41-47. doi:10.1016/j.tsf.2004.01.110.
- [Akasaka 2006] : Akasaka, Y., G. Nakamura, K. Shiraishi, N. Umezawa, K. Yamabe, O. Ogawa, M. Lee, T. Amiaka, T. Kasuya et H. Watanabe. « Modified oxygen vacancy induced Fermi level pinning model extendable to P-metal pinning ». *Japanese journal of applied physics* 45, no 12L (2006), L1289.
- [Als-Nielsen 2011] : Als-Nielsen, J. et D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons, 2011. Google-Books-ID: rlqlboWITRMC.
- [Andor 2017] : Andor. « Newton 920 CCD Spectroscopy Detector | Andor ». <http://www.andor.com/scientific-cameras/newton-ccd-and-emccd-cameras/newton-920>.
- [Assaf-Reda 2006] : Assaf-Reda, H. « Etude des nano-bulles induites par implantation de gaz rares dans l'oxyde de silicium : applications ». Orléans, 2006. <http://www.theses.fr/2006ORLE2030>.
- [Baik 2004] : Baik, H. S., M. Kim, G.-S. Park, Se Ahn Song, M. Varela, A. Franceschetti, S. T. Pantelides et S. J. Pennycook. « Interface Structure and Non-Stoichiometry in HfO₂ Dielectrics ». *Applied Physics Letters* 85, no 4 (2004), 672-74. doi:10.1063/1.1772855.
- [Balog 1977] : Balog, M., M. Schieber, M. Michman et S. Patai. « Chemical vapor deposition and characterization of HfO₂ films from organo-hafnium compounds ». *Thin Solid Films* 41, no 3 (1977), 247-259.
- [Basu 2011] : Basu, S. et J. Kanungo. « Nanocrystalline porous silicon ». Dans *Crystalline Silicon-Properties and Uses*. InTech, 2011.
- [Batson 1986] : Batson, P. E., K. L. Kavanagh, J. M. Woodall et J. W. Mayer. « Electron-Energy-Loss Scattering near a Single Misfit Dislocation at the GaAs/GaInAs Interface ». *Physical Review Letters* 57, no 21 (1986), 2729-32. doi:10.1103/PhysRevLett.57.2729.
- [Belhabib 2012] : Belhabib, T. « Comportement thermique des défauts lacunaires induits par l'hélium et les gaz de fission dans le dioxyde d'uranium ». Université d'Orléans, 2012.
- [Benedict 1991] : Benedict, J., R. Anderson et S. J. Klepeis. « Recent developments in the use of the tripod polisher for TEM specimen preparation ». *MRS Online Proceedings Library Archive* 254 (1991).
- [Bernier 2007] : Bernier, N. « Etude couplée MET - EELS du carbone deutéré : application à la rétention du combustible dans les tokamaks ». Aix-Marseille III, 2007. <http://www.theses.fr/2007AIX30081>.
- [Bernier 2008] : Bernier, N., F. Bocquet, A. Allouche, W. Saikaly, C. Brosset, J. Thibault et A. Charai. « A Methodology to Optimize the Quantification of Sp^2 Carbon Fraction from K Edge EELS Spectra ». *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 164, no 1-3 (2008), 34-43. doi:10.1016/j.elspec.2008.04.006.
- [Bersuker 2006] : Bersuker, G., C. S. Park, J. Barnett, P. S. Lysaght, P. D. Kirsch, C. D. Young, R. Choi et al. « The Effect of Interfacial Layer Properties on the Performance of Hf-Based Gate Stack Devices ». *Journal of Applied Physics* 100, no 9 (2006), 094108. doi:10.1063/1.2362905.
- [Bersuker 2010] : Bersuker, G., C. S. Park, H.-C. Wen, K. Choi, J. Price, P. Lysaght, H.-H. Tseng et al. « Origin of the Flatband-Voltage Roll-Off Phenomenon in Metal/High-k Gate Stacks ». *IEEE Transactions on Electron Devices* 57, no 9 (2010), 2047-56. doi:10.1109/TED.2010.2051863.
- [Bersuker 2004] : Bersuker, G., P. Zeitzoff, G. Brown et H. R. Huff. « Dielectrics for future transistors ». *Materials Today* 7, no 1 (2004), 26-33.
- [Blavette 2016] : Blavette, D. et S. Duguay. « Investigation of dopant clustering and segregation to defects in semiconductors using atom probe tomography ». *Journal of Applied Physics* 119, no 18 (2016), 181502. doi:10.1063/1.4948238.
- [Bocquillon 1968] : Bocquillon, G., C. Susse et B. Vodar. « Allotropie de l'oxyde d'hafnium sous haute pression ». *Revue internationale des hautes températures et des réfractaires* 5 (1968), 247-51.

- [Bogicevic 2001] : Bogicevic, A., C. Wolverton, G. M. Crosbie et E. B. Stechel. « Defect ordering in aliovalently doped cubic zirconia from first principles ». *Physical Review B* 64, no 1 (2001), 014106. doi:10.1103/PhysRevB.64.014106.
- [Böscke 2011] : Böscke, T. S., J. Müller, D. Bräuhäus, U. Schröder et U. Böttger. « Ferroelectricity in Hafnium Oxide Thin Films ». *Applied Physics Letters* 99, no 10 (2011), 102903. doi:10.1063/1.3634052.
- [Bosman 2008] : Bosman, M. et V. J. Keast. « Optimizing EELS Acquisition ». *Ultramicroscopy* 108, no 9 (2008), 837-46. doi:10.1016/j.ultramic.2008.02.003.
- [Broqvist 2007] : Broqvist, P. et A. Pasquarello. « Amorphous hafnium silicates: structural, electronic and dielectric properties ». *Microelectronic Engineering*, INFOS 2007, 84, no 9 (2007), 2416-19. doi:10.1016/j.mee.2007.04.013.
- [Brusa 2007] : Brusa, R.S., C. Macchi, S. Mariazzi, G.P. Karwasz, G. Scarel et M. Fanciulli. « Innovative Dielectrics for Semiconductor Technology ». *Radiation Physics and Chemistry* 76, no 2 (2007), 189-94. doi:10.1016/j.radphyschem.2006.03.033.
- [Buckley 1968] : Buckley, J. D. « Stabilization of the phase transformations in hafnium oxide ». Iowa State University, 1968.
- [Calka 2013] : Calka, P., E. Martinez, V. Delaye, D. Lafond, G. Audoit, D. Mariolle, N. Chevalier et al. « Chemical and structural properties of conducting nanofilaments in TiN/HfO₂-based resistive switching structures ». *Nanotechnology* 24, no 8 (2013), 085706. doi:10.1088/0957-4484/24/8/085706.
- [Cartier 2010] : Cartier, E. A. « The role of oxygen in the development of Hf-base high-k/metal gate stacks for CMOS technologies ». *ECS Transactions* 33, no 3 (2010), 83–94.
- [Cheng 2003] : Cheng, Y. « An overview of device behavior and modeling of CMOS technology for RF IC design ». Dans *The 11th IEEE International Symposium on Electron Devices for Microwave and Optoelectronic Applications, 2003. EDMO 2003.*, 109-14, 2003. doi:10.1109/EDMO.2003.1260002.
- [Cheynet 2007] : Cheynet, M. C., S. Pokrant, F. D. Tichelaar et J. L. Rouvière. « Crystal Structure and Band Gap Determination of HfO₂ Thin Films ». *Journal of Applied Physics* 101, no 5 (2007), 054101. doi:10.1063/1.2697551.
- [Choi 2008] : Choi, K., H.-C. Wen, G. Bersuker, R. Harris et B. H. Lee. « Mechanism of Flatband Voltage Roll-off Studied with Al₂O₃ Film Deposited on Terraced Oxide ». *Applied Physics Letters* 93, no 13 (2008), 133506. doi:10.1063/1.2993335.
- [Clark 2011] : Clark, S.J., L. Lin et J. Robertson. « On the Identification of the Oxygen Vacancy in HfO₂ ». *Microelectronic Engineering* 88, no 7 (juillet 2011), 1464-66. doi:10.1016/j.mee.2011.03.078.
- [Colin 2009] : Colin Johnson, R. « IBM Fellow: Moore's Law defunct | EE Times ». *EETimes*, 2009. https://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1170748.
- [Corbel 2003] : Corbel, C., G. Blondiaux et M.-F. Barthe. *Caractérisation de défauts lacunaires par annihilation de positons*. Ed. Techniques Ingénieur, 2003.
- [Cosentino 2015] : Cosentino, S., A. M. Mio, E. G. Barbagiovanni, R. Raciti, R. Bahariquishchi, M. Miritello, G. Nicotra et al. « The Role of the Interface in Germanium Quantum Dots: When Not Only Size Matters for Quantum Confinement Effects ». *Nanoscale* 7, no 26 (2015), 11401-8. doi:10.1039/C5NR01480H.
- [Coster 1923] : Coster, D. et G. Hevesy. « On the New Element Hafnium ». *Journal of the Society of Chemical Industry* 42, no 11 (1923), 258-258. doi:10.1002/jctb.5000421104.
- [Cressler 2009] : Cressler, J. D. *Silicon Earth: Introduction to the Microelectronics and Nanotechnology Revolution*. 1st éd. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2009.
- [Curtis 1954] : Curtis, C. E., L. M. Doney et J. R. Johnson. « Some properties of hafnium oxide, hafnium silicate, calcium hafnate, and hafnium carbide ». *Journal of the American Ceramic Society* 37, no 10 (1954), 458–465.

- [Czerniak 2015] : Czerniak, M. « What lies beneath? 50 years of enabling Moore's Law | Solid State Technology », 2015. <http://electroiq.com/blog/2015/11/what-lies-beneath-50-years-of-enabling-moores-law/>.
- [Davidson 1980] : Davidson, S. M. et C. A. Dimitriadis. « Advances in the electrical assessment of semiconductors using the scanning electron microscope ». *Journal of microscopy* 118, no 3 (1980), 275–290.
- [De Almeida 2003] : de Almeida, R. M. C. et I. J. R. Baumvol. « Reaction–diffusion in high-k dielectrics on Si ». *Surface Science Reports* 49, no 1 (2003), 1-114. doi:10.1016/S0167-5729(02)00113-9.
- [Desai 2016] : Desai, S. B., S. R. Madhvapathy, A. B. Sachid, J. P. Llinas, Q. Wang, Geun Ho Ahn, Gregory Pitner et al. « MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths ». *Science* 354, no 6308 (2016), 99. doi:10.1126/science.aah4698.
- [Dmitrieva 2011] : Dmitrieva, O., D. Ponge, G. Inden, J. Millán, P. Choi, J. Sietsma et D. Raabe. « Chemical gradients across phase boundaries between martensite and austenite in steel studied by atom probe tomography and simulation ». *Acta Materialia* 59, no 1 (2011), 364–374.
- [Dücsö 1996] : Dücsö, C., N. Q. Khanh, Z. Horváth, I. Bársony, M. Utriainen, S. Lehto, M. Nieminen et L. Niinistö. « Deposition of Tin Oxide into Porous Silicon by Atomic Layer Epitaxy ». *Journal of The Electrochemical Society* 143, no 2 (1996), 683-87. doi:10.1149/1.1836500.
- [Edelman 1998] : Edelman, P., A. Savchouk, M. Wilson, L. Jastrzebski, J. J. Lagowski, S. Ma, A. M. Hoff et D. K. DeBusk. « Contact potential difference methods for full wafer characterization of Si/SiO₂ interface defects induced by plasma processing ». Dans *In-Line Characterization Techniques for Performance and Yield Enhancement in Microelectronic Manufacturing II*, 3509:126–137. International Society for Optics and Photonics, 1998.
- [Egerton 2011] : Egerton, R.F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Springer., 2011. <http://www.springer.com/us/book/9781441995827>.
- [Ferrieu 2007] : Ferrieu, F., K. Dabertrand, S. Lhostis, V. Ivanova, E. Martinez, C. Licitra et G. Rolland. « Observation of HfO₂ Thin Films by Deep UV Spectroscopic Ellipsometry ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 353, no 5-7 (2007), 658-62. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.032.
- [Fischetti 2001] : Fischetti, M. V., D. A. Neumayer et E. A. Cartier. « Effective electron mobility in Si inversion layers in metal–oxide–semiconductor systems with a high- κ insulator: The role of remote phonon scattering ». *Journal of Applied Physics* 90, no 9 (2001), 4587-4608. doi:10.1063/1.1405826.
- [Foster 2002] : Foster, A. S., F. Lopez Gejo, A. L. Shluger et R. M. Nieminen. « Vacancy and Interstitial Defects in Hafnia ». *Physical Review B* 65, no 17 (2002). doi:10.1103/PhysRevB.65.174117.
- [Fujiwara 2007] : Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Wiley-Blackwell, 2007.
- [Garetto 2011] : Garetto, D, D Rideau, C Tavernier, Y Leblebiciand, A Schmid et H Jaouen. « Advanced physics for simulation of ultrascaled devices with UTOXPP Solver », 2:607-10. Boston, 2011. <http://www.nsti.org/procs/Nanotech2011v2/9/X5.182>.
- [Gatan 2013] : Gatan. « EELS Analysis ». Gatan Inc., 2013. <http://www.gatan.com>.
- [Gavartin 2005] : Gavartin, J. L., A. L. Shluger, Adam S. Foster et G. I. Bersuker. « The role of nitrogen-related defects in high-k dielectric oxides: Density-functional studies ». *Journal of Applied Physics* 97, no 5 (2005), 053704.
- [Gigl 2017] : Gigl, T., L. Beddrich, M. Dickmann, B. Rienäcker, M. Thalmayr, S. Vohburger et C. Huguenschmidt. « Defect Imaging and Detection of Precipitates Using a New Scanning Positron Microbeam ». *New Journal of Physics*, 2017. doi:10.1088/1367-2630/aa915b.
- [Gil 2012] : Gil, D. L. et D. Windover. « Limitations of X-ray reflectometry in the presence of surface contamination ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 45, no 23 (2012), 235301. doi:10.1088/0022-3727/45/23/235301. arXiv: 1203.2880.
- [Goncalves 2016] : Goncalves Pereira, F. « Advanced numerical modeling applied to current prediction in ultimate CMOS devices ». Grenoble Alpes, 2016. <http://www.theses.fr/2016GREAT051>.

- [Gottardi 2008] : Gottardi, G., N. Laidani, V. Micheli, R. Bartali et M. Anderle. « Effects of oxygen concentration in the Ar/O₂ plasma on the bulk structure and surface properties of RF reactively sputtered zirconia thin films ». *Surface and Coatings Technology*, Protective Coatings and Thin Films 07, 202, no 11 (2008), 2332-37. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.052.
- [Green 2002] : Green, M. L., M.-Y. Ho, B. Busch, G. D. Wilk, T. Sorsch, T. Conard, B. Brijs et al. « Nucleation and growth of atomic layer deposited HfO₂ gate dielectric layers on chemical oxide (Si–O–H) and thermal oxide (SiO₂ or Si–O–N) underlayers ». *Journal of Applied Physics* 92, no 12 (2002), 7168-74. doi:10.1063/1.1522811.
- [Gros-Jean 2012] : Gros-Jean, M. « Oxydes High-K et Procédés de Fabrication". » HDR, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2012.
- [Guha 2007] : Guha, S. et V. Narayanan. « Oxygen Vacancies in High Dielectric Constant Oxide-Semiconductor Films ». *Physical Review Letters* 98, no 19 (2007). doi:10.1103/PhysRevLett.98.196101.
- [Gusev 2001] : Gusev, E. P., D. A. Buchanan, E. Cartier, A. Kumar, D. DiMaria, S. Guha, A. Callegari, S. Zafar, P. C. Jamison et D. A. Neumayer. « Ultrathin high-K gate stacks for advanced CMOS devices ». Dans *Electron Devices Meeting, 2001. IEDM'01. Technical Digest. International*, 20–1. IEEE, 2001.
- [Hakala 1998] : Hakala, M., M. J. Puska et R. M. Nieminen. « Momentum distributions of electron-positron pairs annihilating at vacancy clusters in Si ». *Physical Review B* 57, no 13 (1998), 7621.
- [Hamon 2011] : Hamon, C. « « L'intégration 3D représente un enjeu majeur de la microélectronique » ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2011. <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/lintegration-3d-represente-un-enjeu-majeur-de-la-microelectronique-6188/>.
- [Hebda 2001] : Hebda, J. « Niobium alloys and high temperature applications », 243. Orlando, 2001.
- [Hedrick 2008] : Hedrick, J. B. « Yearend Hafnium Sponge Metal Price ». United States Geological Survey, 2008. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zirconium/731798.pdf>.
- [Hildebrandt 2011] : Hildebrandt, E., J. Kurian, M. M. Müller, T. Schroeder, H. J. Kleebe et L. Alff. « Controlled Oxygen Vacancy Induced *p*-Type Conductivity in HfO₂- γ Thin Films ». *Applied Physics Letters* 99, no 11 (2011), 112902. doi:10.1063/1.3637603.
- [Hobbs. 2003] : Hobbs, C., L. Fonseca, V. Dhandapani, S. Samavedam, B. Taylor, J. Grant, L. Dip et al. « Fermi level pinning at the polySi/metal oxide interface ». Dans *2003 Symposium on VLSI Technology. Digest of Technical Papers (IEEE Cat. No.03CH37407)*, 9-10, 2003. doi:10.1109/VLSIT.2003.1221060.
- [Hobbs 2004] : Hobbs, C.C., L.R.C. Fonseca, A. Knizhnik, V. Dhandapani, S.B. Samavedam, W.J. Taylor, J.M. Grant et al. « Fermi-Level Pinning at the Polysilicon/Metal Oxide Interface—Part I ». *IEEE Transactions on Electron Devices* 51, no 6 (2004), 971-77. doi:10.1109/TED.2004.829513.
- [Hoff 1999] : Hoff, A. M., D. K. DeBusk et R. W. Schanzer. « COCOS oxide film characterization and monitoring », 3884:207-16. International Society for Optics and Photonics, 1999. doi:10.1117/12.361336.
- [Holt 2004] : Holt, K. B., A. J. Bard, Y. Show et G. M. Swain. « Scanning Electrochemical Microscopy and Conductive Probe Atomic Force Microscopy Studies of Hydrogen-Terminated Boron-Doped Diamond Electrodes with Different Doping Levels ». *The Journal of Physical Chemistry B* 108, no 39 (2004), 15117-27. doi:10.1021/jp048222x.
- [Holy 1993] : Holy, V., J. Kuběna, I. Ohlíř, K. Lischka et W. Plotz. « X-ray reflection from rough layered systems ». *Physical Review B* 47, no 23 (1993), 15896-903. doi:10.1103/PhysRevB.47.15896.
- [Hubbard 1996] : Hubbard, K. J. et D. G. Schlom. « Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon ». *Journal of Materials Research* 11, no 11 (novembre 1996), 2757-76. doi:10.1557/JMR.1996.0350.

- [ITRS 2015] : ITRS. « 2015 International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) », 2015. https://www.semiconductors.org/main/2015_international_technology_roadmap_for_semiconductors_itrs/.
- [ITRS 2003] : ITRS. « Semiconductor Industry Association - 2003 International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) », 2003. https://www.semiconductors.org/main/2003_international_technology_roadmap_for_semiconductors_itrs/.
- [IUPAC 1997] : IUPAC. « IUPAC Gold Book - transition element », 1997. doi:10.1351/goldbook.T06456.
- [Ivanova 2015] : Ivanova, E. V., M. V. Zamoryanskaya, V. A. Pustovarov, V. Sh. Aliev, V. A. Gritsenko et A. P. Yelissev. « Cathodo- and Photoluminescence Increase in Amorphous Hafnium Oxide under Annealing in Oxygen ». *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 120, no 4 (2015), 710-15. doi:10.1134/S1063776115020132.
- [Jang 2011] : Jang, J. H., H.-S. Jung, J. H. Kim, S. Y. Lee, C. S. Hwang et M. Kim. « Investigation of Oxygen-Related Defects and the Electrical Properties of Atomic Layer Deposited HfO₂ Films Using Electron Energy-Loss Spectroscopy ». *Journal of Applied Physics* 109, no 2 (2011), 023718. doi:10.1063/1.3544039.
- [Jones 2012] : Jones, H. H. « International Business Strategies, Inc. », 2012. <http://www.ibs-inc.net/>.
- [Juhan 2017] : Juhan, V. « Loi de Moore : Intel repousse encore ses puces gravées en 10 nanomètres », 2017. <http://www.journaldunet.com/solutions/dsi/1191637-loi-de-moore-intel-repousse-encore-ses-puces-gravees-en-10-nanometres/>.
- [Kaichev 2013] : Kaichev, V. V., E. V. Ivanova, M. V. Zamoryanskaya, T. P. Smirnova, L. V. Yakovkina et V. A. Gritsenko. « XPS and cathodoluminescence studies of HfO₂, Sc₂O₃ and (HfO₂)_{1-x}(Sc₂O₃)_x films ». *The European Physical Journal - Applied Physics* 64, no 1 (2013). doi:10.1051/epjap/2013130005.
- [Kauppinen 1997] : Kauppinen, H., C. Corbel, L. Liskay, T. Laine, J. Oila, K. Saarinen, P. Hautojärvi, M. F. Barthe et G. Blondiaux. « Positron annihilation states at interfaces: evidence of divacancies ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 9, no 48 (1997), 10595.
- [Kaviani 2017] : Kaviani, M., V. V. Afanas'ev et A. L. Shluger. « Interactions of Hydrogen with Amorphous Hafnium Oxide ». *Physical Review B* 95, no 7 (2017). doi:10.1103/PhysRevB.95.075117.
- [Keast 2001] : Keast, V. J., A. J. Scott, R. Brydson, D. B. Williams et J. Bruley. « Electron energy-loss near-edge structure—a tool for the investigation of electronic structure on the nanometre scale ». *Journal of Microscopy* 203, no 2 (2001), 135–175.
- [Kechichian 2013] : Kechichian, A. « Impact de l'environnement du diélectrique sur les performances du transistor pour les noeuds technologiques de 32 nm à 14 nm ». Paris 6, 2013. <http://www.theses.fr/2013PA066748>.
- [Keita 2012] : Keita, A.-S. « Etude par ellipsométrie spectroscopique des effets de taille sur les propriétés optiques de couches composites à matrice diélectrique et du silicium nanostructuré ». Université de Lorraine, 2012. <http://www.theses.fr/2012LORR0051>.
- [Kim 2004] : Kim, H. « Nano-scale zirconia and hafnia dielectrics grown by atomic layer deposition : crystallinity, interface structures and electrical properties / ». Thèse, Université Stanford, 2004.
- [Kishimoto 2008] : Kishimoto, S., T. Hashiguchi, S. Ohshio et H. Saitoh. « Density Investigation by X-Ray Reflectivity for Thin Films Synthesized Using Atmospheric CVD ». *Chemical Vapor Deposition* 14, no 9-10 (2008), 303-8. doi:10.1002/cvde.200806703.
- [Kita, Kyuno et Toriumi 2005] : Kita, K., K. Kyuno et A. Toriumi. « Permittivity Increase of Yttrium-Doped HfO₂ through Structural Phase Transformation ». *Applied Physics Letters* 86, no 10 (2005), 102906. doi:10.1063/1.1880436.
- [Krause-Rehberg et Leipner 1999] : Krause-Rehberg, R. et H. S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors - Defect*. Springer Series in Solid-State Sciences. Berlin: Springer, 1999. <http://www.springer.com/la/book/9783540643715>.

- [Labrim 2006] : Labrim, H., M. -F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, G. Blondiaux, C. Corbel et J. P. Piron. « Vacancy defects induced in sintered polished UO₂ disks by helium implantation ». *Applied Surface Science*, Proceedings of the Tenth International Workshop on Slow Positron Beam Techniques for Solids and Surfaces, 252, no 9 (2006), 3256-61. doi:10.1016/j.apsusc.2005.08.045.
- [Labrim 2007] : Labrim, H., M. -F. Barthe, P. Desgardin, T. Sauvage, C. Corbel, G. Blondiaux et J. P. Piron. « Thermal evolution of the vacancy defects distribution in 1MeV helium implanted sintered UO₂ ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, The Application of Accelerators in Research and Industry, 261, no 1 (2007), 883-87. doi:10.1016/j.nimb.2007.04.059.
- [Lanza 2012] : Lanza, M., G. Bersuker, M. Porti, E. Miranda, M. Nafria et X. Aymerich. « Resistive Switching in Hafnium Dioxide Layers: Local Phenomenon at Grain Boundaries ». *Applied Physics Letters* 101, no 19 (2012), 193502. doi:10.1063/1.4765342.
- [Lee 2006] : Lee, B. H., J. Oh, H. H. Tseng, R. Jammy et H. Huff. « Gate stack technology for nanoscale devices ». *Materials Today* 9, no 6 (2006), 32-40. doi:10.1016/S1369-7021(06)71541-3.
- [Lee 1928] : Lee, O. I. « The Mineralogy of Hafnium. » *Chemical Reviews* 5, no 1 (1928), 17-37. doi:10.1021/cr60017a002.
- [Lhuillier 2010] : Lhuillier, Pierre-Emile. « Etude du comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène ». Université d'Orléans, 2010.
- [Li 2014] : Li, H. et J. Robertson. « Behaviour of Hydrogen in Wide Band Gap Oxides ». *Journal of Applied Physics* 115, no 20 (2014), 203708. doi:10.1063/1.4878415.
- [Li 2015] : Li, J., F. Li, C. Li, G. Yang, Z. Xu et S. Zhang. « Evidences of Grain Boundary Capacitance Effect on the Colossal Dielectric Permittivity in (Nb + In) Co-Doped TiO₂ Ceramics ». *Scientific Reports* 5, no 1 (2015). doi:10.1038/srep08295.
- [Linert 2016] : Linert, I. et M. Zubeck. « Electron Energy-Loss Spectroscopy of Excited States of the Pyridine Molecules ». *The European Physical Journal D* 70, no 4 (2016). doi:10.1140/epjd/e2016-60715-7.
- [Linez 2012] : Linez, F. « Propriété des défauts lacunaires dans le carbure de silicium: évolution de leur nature en fonction des conditions d'irradiation et interaction avec l'hélium ». Université d'Orléans, 2012.
- [Liu 2014] : Liu, M. et M. Martin. « Investigations on the influence of oxygen non-stoichiometry on structure, stability and properties of hafnium oxide thin films ». Aachen University, 2014. doi:999910364589, 33601, 5191, urn:nbn:de:hbz:82-opus-51916.
- [Loukil 2017a] : Loukil, R. « Intel investit 7 milliards de dollars dans la course de la loi de Moore ». *usinenouvelle.com*/, 2017. <https://www.usinenouvelle.com/article/intel-investit-7-milliards-de-dollars-dans-la-course-de-la-loi-de-moore.N499649>.
- [Loukil 2017b] : Loukil, R. « STMicroelectronics investit 1 milliard de dollars après avoir emporté un contrat auprès d'Apple ». *usinenouvelle.com*/, 2017. <https://www.usinenouvelle.com/article/stmicroelectronics-investit-1-milliard-de-dollars-apres-avoir-emporte-un-contrat-aupres-d-apple.N493494>.
- [Loukil 2016a] : Loukil, R. « La Loi de Moore est morte, vive More than Moore ! » *usine-digitale.fr*, 2016. <https://www.usine-digitale.fr/article/la-loi-de-moore-est-morte-vive-more-than-moore.N379334>.
- [Loukil 2016b] : Loukil, R. « TSMC pourra construire son usine de puces électronique en 300 mm en Chine ». *usine-digitale.fr*, 2016. <https://www.usine-digitale.fr/article/tsmc-pourra-construire-son-usine-de-puces-electronique-en-300-mm-en-chine.N377411>.
- [Loukil 2015] : Loukil, R. « Les 3 conséquences du retrait de STMicroelectronics de l'alliance R&D d'IBM ». *usine-digitale.fr*, 2015. <https://www.usine-digitale.fr/editorial/les-3-consequences-du-retrait-de-stmicroelectronics-de-l-alliance-r-d-d-ibm.N311180>.

- [Lucas 2013] : Lucas, G., P. Burdet, M. Cantoni et C. Hébert. « Multivariate Statistical Analysis as a Tool for the Segmentation of 3D Spectral Data ». *Micron* 52-53 (2013), 49-56. doi:10.1016/j.micron.2013.08.005.
- [Luo 2009] : Luo, X., W. Zhou, S. V. Ushakov, A. Navrotsky et A. A. Demkov. « Monoclinic to Tetragonal Transformations in Hafnia and Zirconia: A Combined Calorimetric and Density Functional Study ». *Physical Review B* 80, no 13 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.80.134119.
- [Ma 2011] : Ma, Z.W., L.X. Liu, Y.Z. Xie, Y.R. Su, H.T. Zhao, B.Y. Wang, X.Z. Cao et al. « Spectroscopic Ellipsometry and Positron Annihilation Investigation of Sputtered HfO₂ Films ». *Thin Solid Films* 519, no 19 (2011), 6349-53. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.033.
- [Maekawa 2008] : Maekawa, M. et A. Kawasuso. « Construction of a positron microbeam in JAEA ». *Applied Surface Science*, Proceedings of the Eleventh International Workshop on Slow Positron Beam Techniques for Solids and Surfaces, 255, no 1 (2008), 39-41. doi:10.1016/j.apsusc.2008.05.180.
- [Mathieu 2001] : Mathieu, H., T. Bretagnon et P. Lefebvre. *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques - Problèmes Résolus*. Collection Sciences Sup. Dunod, 2001. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01306435>.
- [McKenna 2015] : McKenna, Keith P. et David Muñoz Ramo. « Electronic and Magnetic Properties of the Cation Vacancy Defect in m - HfO₂ ». *Physical Review B* 92, no 20 (2015). doi:10.1103/PhysRevB.92.205124.
- [McPherson 2004] : McPherson, J. W. « Determination of the nature of molecular bonding in silica from time-dependent dielectric breakdown data ». *Journal of Applied Physics* 95, no 12 (2004), 8101-9. doi:10.1063/1.1728288.
- [Miyamura 2004] : Miyamura, M., K. Masuzaki, H. Watanabe, N. Ikarashi et T. Tatsumi. « Origin of flatband voltage shift in poly-Si/Hf-based high-k gate dielectrics and flatband voltage dependence on gate stack structure ». *Japanese journal of applied physics* 43, no 11S (2004), 7843.
- [Mizoguchi 2009] : Mizoguchi, T, M Saitoh et Y Ikuhara. « First-principles calculation of oxygen K-electron energy loss near edge structure of HfO₂ ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 21, no 10 (2009), 104212. doi:10.1088/0953-8984/21/10/104212.
- [Murayama 1998] : Murayama, M, K Hono, M Saga et M Kikuchi. « Atom probe studies on the early stages of precipitation in Al-Mg-Si alloys ». *Materials Science and Engineering: A* 250, no 1 (1998), 127-32. doi:10.1016/S0921-5093(98)00548-6.
- [Nelayah 2007] : Nelayah, J., M. Kociak, O. Stéphan, F. J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán et C. Colliex. « Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle ». *Nature Physics* 3, no 5 (2007), 348-53. doi:10.1038/nphys575.
- [Okamoto 2008] : Okamoto, H. « Hf-O (Hafnium-Oxygen) ». *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 29, no 1 (2008), 124-124. doi:10.1007/s11669-007-9189-4.
- [Onofri 2016] : Onofri, C. « Etude des défauts étendus induits par irradiation dans UO₂ par microscopie électronique en transmission ». Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2016.
- [Or-Bach 2014] : Or-Bach, Z. « Moore's Law has stopped at 28nm | Solid State Technology », 2014. <http://electroi.com/blog/2014/03/moores-law-has-stopped-at-28nm/>.
- [Origin 2017] : Origin. « Help Online - Origin Help - Gaussian ». <http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Gaussian-Function-FitFunc>.
- [Ostani 2002] : Ostani, S., A. J. Craven, D. W. McComb, D. Vlachos, A. Alavi, A. T. Paxton et M. W. Finnis. « Electron Energy-Loss near-Edge Shape as a Probe to Investigate the Stabilization of Yttria-Stabilized Zirconia ». *Physical Review B* 65, no 22 (2002). doi:10.1103/PhysRevB.65.224109.
- [Oudot 2017] : Oudot, E., M. Gros-Jean, K. Courouble, C. Vallée et F. Bertin. « ALD metal oxides for passivation of Si/SiO₂ interface in BSI CMOS image sensors ». Denver, USA, 2017.

- [Papworth 2000] : Papworth, A. J., C. J. Kiely, A. P. Burden, S. R. P. Silva et G. A. J. Amaratunga. « Electron-energy-loss spectroscopy characterization of the sp^2 bonding fraction within carbon thin films ». *Physical Review B* 62, no 19 (2000), 12628-31. doi:10.1103/PhysRevB.62.12628.
- [Perevalov 2014] : Perevalov, T. V., V. Sh Aliev, V. A. Gritsenko, A. A. Saraev, V. V. Kaichev, E. V. Ivanova et M. V. Zamoryanskaya. « The origin of 2.7 eV luminescence and 5.2 eV excitation band in hafnium oxide ». *Applied Physics Letters* 104, no 7 (2014), 071904.
- [Pirrotta 2013] : Pirrotta, O., L. Larcher, M. Lanza, A. Padovani, M. Porti, M. Nafria et G. Bersuker. « Leakage Current through the Poly-Crystalline HfO_2 : Trap Densities at Grains and Grain Boundaries ». *Journal of Applied Physics* 114, no 13 (2013), 134503. doi:10.1063/1.4823854.
- [Pomerance 1951] : Pomerance, H. « Thermal Neutron Capture Cross Sections ». *Physical Review* 83, no 3 (1951), 641-45. doi:10.1103/PhysRev.83.641.
- [Price 2012] : Price, J., G. Bersuker et P. S. Lysaght. « Identification of Electrically Active Defects in Thin Dielectric Films by Spectroscopic Ellipsometry ». *Journal of Applied Physics* 111, no 4 (2012), 043507. doi:10.1063/1.3684605.
- [Purcell 2011] : Purcell, E. A. « Cathodoluminescence of Irradiated Hafnium Dioxide ». Air Force Institute of Tech Wright-Patterson AFB OH School of Engineering and Management, 2011.
- [Puska 1990] : Puska, M. J., C. Corbel et R. M. Nieminen. « Positron trapping in semiconductors ». *Physical Review B* 41, no 14 (1990), 9980.
- [Rastorguev 2007] : Rastorguev, A. A., V. I. Belyi, T. P. Smirnova, L. V. Yakovkina, M. V. Zamoryanskaya, V. A. Gritsenko et Hei Wong. « Luminescence of Intrinsic and Extrinsic Defects in Hafnium Oxide Films ». *Physical Review B* 76, no 23 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.76.235315.
- [Rauwel 2015] : Rauwel, P., A. Galeckas et E. Rauwel. « One Step Synthesis of Pure Cubic and Monoclinic HfO_2 Nanoparticles: Effects of Temperature and Ambient on the Photoluminescent Properties ». *ECS Transactions* 64, no 44 (2015), 19-28. doi:10.1149/06444.0019ecst.
- [Rauwel 2012] : Rauwel, P., E. Rauwel, C. Persson, M. F. Sunding et A. Galeckas. « One Step Synthesis of Pure Cubic and Monoclinic HfO_2 Nanoparticles: Correlating the Structure to the Electronic Properties of the Two Polymorphs ». *Journal of Applied Physics* 112, no 10 (2012), 104107. doi:10.1063/1.4766272.
- [Rempe 2006] : Rempe, J. L., D. L. Knudson, K. G. Condie et S. C. Wilkins. « Evaluation of Specialized Thermocouples for High-Temperature In-Pile Testing ». Idaho National Laboratory (United States). Funding organisation: DOE - NE (United States), 2006. http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:39009010.
- [Robertson 2004] : Robertson, J. « High dielectric constant oxides ». *The European Physical Journal Applied Physics* 28, no 3 (2004), 265-91. doi:10.1051/epjap:2004206.
- [Robertson 2007] : Robertson, J., O. Sharia et A. A. Demkov. « Fermi Level Pinning by Defects in HfO_2 -Metal Gate Stacks ». *Applied Physics Letters* 91, no 13 (2007), 132912. doi:10.1063/1.2790479.
- [Rochat 2002] : Rochat, N., A. Chabli, F. Bertin, M. Olivier, C. Vergnaud et P. Mur. « Attenuated total reflection spectroscopy for infrared analysis of thin layers on a semiconductor substrate ». *Journal of Applied Physics* 91, no 8 (2002), 5029-34. doi:10.1063/1.1464231.
- [Rochat 2003] : Rochat, N., K. Dabertrand, V. Cosnier, S. Zoll, P. Besson et U. Weber. « Infrared Spectroscopy of High-k Thin Layer by Multiple Internal Reflection and Attenuated Total Reflection ». *Physica Status Solidi (C)* 0, no 8 (2003), 2961-65. doi:10.1002/pssc.200303858.
- [Rossi 2013] : Rossi, F., F. Fabbri, M. Tallarida, D. Schmeisser, M. Modreanu, G. Attolini et G. Salvati. « Structural and Luminescence Properties of HfO_2 Nanocrystals Grown by Atomic Layer Deposition on SiC/SiO₂ Core/Shell Nanowires ». *Scripta Materialia* 69, no 10 (2013), 744-47. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.08.017.
- [Rubanov 2004] : Rubanov, S. et P. R. Munroe. « FIB-induced damage in silicon ». *Journal of Microscopy* 214, no 3 (2004), 213-221.

- [Ruiz 2012] : Ruiz, É. « Nanostructuration par FIB filtrée pour l'élaboration de nanostructures semi-conductrices organisées ». Université d'Aix-Marseille, 2012. <http://www.theses.fr/2012AIXM4326>.
- [Ryan 2005] : Ryan, J.T., P.M. Lenahan, A.Y. Kang, J.F. Conley, G. Bersuker et P. Lysaght. « Identification of the atomic scale defects involved in radiation damage in HfO_2 based MOS devices ». *IEEE Transactions on Nuclear Science* 52, no 6 (2005), 2272-75. doi:10.1109/TNS.2005.860665.
- [Saito 2003] : Saito, S., D. Hisamoto, S. Kimura et M. Hiratani. « Unified mobility model for high- k gate stacks [MISFETs] ». Dans *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM'03 Technical Digest. IEEE International*, 33–3. IEEE, 2003.
- [Schlom 2008] : Schlom, D. G., S. Guha et S. Datta. « Gate Oxides Beyond SiO_2 ». *MRS Bulletin* 33, no 11 (2008), 1017-25. doi:10.1557/mrs2008.221.
- [Schroder 2001] : Schroder, D. K. « Surface Voltage and Surface Photovoltage: History, Theory and Applications ». *Measurement Science and Technology* 12, no 3 (2001), R16. doi:10.1088/0957-0233/12/3/202.
- [Schwarz 2012] : Schwarz, C., L. Chernyak, E. Flitsiyan et N. Yamamoto. « Cathodoluminescence Studies of Electron Injection Effects in Wide-Band-Gap Semiconductors ». Dans *Cathodoluminescence*, 3-30. INTECH Open Access Publisher, 2012. <http://www.intechopen.com/books/cathodoluminescence/cathodoluminescence-studies-of-electron-injection-effects-in-wide-band-gap-semiconductors->.
- [Scopel 2004] : Scopel, W. L., A. J. R. Da Silva, W. Orellana et A. Fazzio. « Comparative Study of Defect Energetics in HfO_2 and SiO_2 ». *Applied Physics Letters* 84, no 9 (2004), 1492-94. doi:10.1063/1.1650874.
- [Shin 2006] : Shin, D., R. Arróyave et Z. K. Liu. « Thermodynamic modeling of the Hf-Si-O system ». *Calphad* 30, no 4 (2006), 375-86. doi:10.1016/j.calphad.2006.08.006. arXiv: 0708.4239.
- [Shinotsuka 2015] : Shinotsuka, H., S. Tanuma, C. J. Powell et D. R. Penn. « Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. X. Data for 41 Elemental Solids over the 50 eV to 200 KeV Range with the Relativistic Full Penn Algorithm: Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. » *Surface and Interface Analysis* 47, no 9 (2015), 871-88. doi:10.1002/sia.5789.
- [Shiraishi 2006b] : Shiraishi, K., Y. Akasaka, N. Umezawa, Y. Nara, K. Yamada, H. Takeuchi, H. Watanabe, T. Chikyow et T.-J. K. Liu. « Theory of Fermi level pinning of high- k dielectrics ». Dans *Simulation of Semiconductor Processes and Devices, 2006 International Conference on*, 306–313. IEEE, 2006.
- [Shiraishi 2006a] : Shiraishi, K., K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, T. Arikado et Y. Nara. « Oxygen-Vacancy-Induced Threshold Voltage Shifts in Hf-Related High- k Gate Stacks ». *Thin Solid Films* 508, no 1-2 (2006), 305-10. doi:10.1016/j.tsf.2005.08.409.
- [Sidibe 2014] : Sidibe, M. « Etude du comportement du tungstène sous irradiation: Applications aux réacteurs de fusion ». Université d'Orléans, 2014.
- [Soussou 2014] : Soussou, A. « Modeling and characterization of electrical effects of Ge integration in Metal/High- k /SiGe MOS structures ». Université Grenoble Alpes, 2014.
- [Stacy 1971] : Stacy, D. W. « An X-ray diffraction study of the yttria-hafnia system ». Iowa State University, 1971.
- [Stefanovich 1994] : Stefanovich, E. V., A. L. Shluger et C. R. Catlow. « Theoretical Study of the Stabilization of Cubic-Phase ZrO_2 by Impurities ». *Physical Review. B, Condensed Matter* 49, no 17 (1994), 11560-71.
- [Steinsvik 1997] : Steinsvik, S., R. Bugge, J. Gjønnnes, J. Taftø et T. Norby. « The defect structure of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($x = 0-0.8$) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS) ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 58, no 6 (1997), 969-76. doi:10.1016/S0022-3697(96)00200-4.

- [Strzhemechny 2008] : Strzhemechny, Y. M., M. Bataiev, S. P. Tumakha, S. H. Goss, C. L. Hinkle, C. C. Fulton, G. Lucovsky et L. J. Brillson. « Low Energy Electron-Excited Nanoscale Luminescence Spectroscopy Studies of Intrinsic Defects in HfO₂ and SiO₂-HfO₂-SiO₂-Si Stacks ». *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 26, no 1 (2008), 232. doi:10.1116/1.2830692.
- [Suntola 1996] : Suntola, T. « Surface chemistry of materials deposition at atomic layer level ». *Applied Surface Science* 100-101, no Supplement C (1996), 391-98. doi:10.1016/0169-4332(96)00306-6.
- [Tiemeijer 2011] : Tiemeijer, P. « Monochromator manual Titan V1.2 and higher ». FEI Electron Optics, 2011.
- [Traoré 2015] : Traoré, B. « Etude des cellules mémoires résistives RRAM à base de HfO₂ par caractérisation électrique et simulations atomistiques ». Université de Grenoble Alpes, 2015.
- [Troev 2009] : Troev, T., E. Popov, P. Staikov, N. Nankov et T. Yoshiie. « Positron simulations of defects in tungsten containing hydrogen and helium ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 267, no 3 (2009), 535-41. doi:10.1016/j.nimb.2008.11.045.
- [Tse 2007] : Tse, K., D. Liu, K. Xiong et J. Robertson. « Oxygen Vacancies in High-k Oxides ». *Microelectronic Engineering* 84, no 9-10 (2007), 2028-31. doi:10.1016/j.mee.2007.04.020.
- [Uedono 2004a] : Uedono, A., M. Goto, K. Higuchi, K. Shiraishi, K. Yamabe, H. Kitajima, R. Mitsuhashi, A. Horiuchi, K. Torii et T. Arikado. « Characterization of Hf_{0.3}Al_{0.7}O_x fabricated by atomic-layer-deposition technique using monoenergetic positron beams ». *Japanese journal of applied physics* 43, no 11S (2004), 7848.
- [Uedono 2004b] : Uedono, A., N. Hattori, A. Ogura, J. Kudo, S. Nishikawa, T. Ohdaira, R. Suzuki et T. Mikado. « Characterizing metal-oxide semiconductor structures consisting of HfSiO_x as gate dielectrics using monoenergetic positron beams ». *Japanese journal of applied physics* 43, no 4R (2004), 1254.
- [Uedono 2006a] : Uedono, A., K. Ikeuchi, T. Otsuka, K. Shiraishi, K. Yamabe, S. Miyazaki, N. Umezawa et al. « Characterization of HfSiON Gate Dielectrics Using Monoenergetic Positron Beams ». *Journal of Applied Physics* 99, no 5 (2006), 054507. doi:10.1063/1.2178657.
- [Uedono 2005] : Uedono, A., K. Ikeuchi, K. Yamabe, T. Ohdaira, M. Muramatsu, R. Suzuki, A. S. Hamid, T. Chikyow, K. Torii et K. Yamada. « Annealing Properties of Open Volumes in HfSiO_x and HfAlO_x Gate Dielectrics Studied Using Monoenergetic Positron Beams ». *Journal of Applied Physics* 98, no 2 (2005), 023506. doi:10.1063/1.1977194.
- [Uedono 2007a] : Uedono, A., T. Naito, T. Otsuka, K. Ito, K. Shiraishi, K. Yamabe, S. Miyazaki et al. « Study of High- k Gate Dielectrics by Means of Positron Annihilation ». *Physica Status Solidi (C)* 4, no 10 (2007), 3599-3604. doi:10.1002/pssc.200675762.
- [Uedono 2007b] : Uedono, A., T. Naito, T. Otsuka, K. Ito, K. Shiraishi, K. Yamabe, S. Miyazaki, H. Watanabe, N. Umezawa et T. Chikyow. « Characterization of metal/high-k structures using monoenergetic positron beams ». *Japanese journal of applied physics* 46, no 5S (2007), 3214.
- [Uedono 2006b] : Uedono, A., T. Naito, T. Otsuka, K. Shiraishi, K. Yamabe, S. Miyazaki, H. Watanabe et al. « Introduction of Defects into HfO₂ Gate Dielectrics by Metal-Gate Deposition Studied Using x-Ray Photoelectron Spectroscopy and Positron Annihilation ». *Journal of Applied Physics* 100, no 6 (2006), 064501. doi:10.1063/1.2345618.
- [Ushakov, Navrotsky, Yang, Stemmer, Kukli, Ritala, Leskelä et al. 2004] : Ushakov, S. V., A. Navrotsky, Y. Yang, S. Stemmer, K. Kukli, M. Ritala, M. A. Leskelä et al. « Crystallization in Hafnia- and Zirconia-Based Systems ». *Physica Status Solidi (B)* 241, no 10 (2004), 2268-78. doi:10.1002/pssb.200404935.
- [Van Benthem 2015] : Van Benthem, M.H., P.G. Kotula, M. Marinella, W. Mook et K.L. Jungjohann. « Global Analysis Peak Fitting Applied to EELS Images ». *Microscopy and Microanalysis* 21, no S3 (2015), 1421-22. doi:10.1017/S1431927615007886.
- [Van Der Lee 2004] : Van Der Lee, A., J. Durand, D. Blin, Ph. Holliger et F. Martin. « Crystallisation Kinetics and Density Profiles in Ultra-Thin Hafnia Films: Crystallisation and Structure of

- HfO₂ Films ». *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 39, no 2 (2004), 273-77. doi:10.1140/epjb/e2004-00190-1.
- [Van Veen 1991] : Van Veen, A., H. Schut, J. de Vries, R. A. Hakvoort et M. R. Ijpma. « Analysis of positron profiling data by means of “VEPFIT” ». *AIP Conference Proceedings* 218, no 1 (1991), 171-98. doi:10.1063/1.40182.
- [Wang 2006] : Wang, C. et B. D. Cannon. « Determination of Inelastic Mean Free Path by Electron Energy-Loss Spectroscopy in TEM: A Model Study using Si and Ge ». *MRS Online Proceedings Library Archive* 982 (2006).
- [Wang 2010] : Wang, X.F., Q. Li, P.F. Lee, J.Y. Dai et X.G. Gong. « Characterization of the Interface between the Hf-Based High-k Thin Film and the Si Using Spatially Resolved Electron Energy-Loss Spectroscopy ». *Micron* 41, no 1 (2010), 15-19. doi:10.1016/j.micron.2009.07.009.
- [Wang 2012] : Wang, Y., F. Zahid, J. Wang et H. Guo. « Structure and Dielectric Properties of Amorphous High- κ Oxides: HfO₂, ZrO₂, and Their Alloys ». *Physical Review B* 85, no 22 (2012). doi:10.1103/PhysRevB.85.224110.
- [Wilk 2003] : Wilk, G. D. et D. A. Muller. « Correlation of Annealing Effects on Local Electronic Structure and Macroscopic Electrical Properties for HfO₂ Deposited by Atomic Layer Deposition ». *Applied Physics Letters* 83, no 19 (2003), 3984-86. doi:10.1063/1.1626019.
- [Wilk 2001] : Wilk, G. D., R. M. Wallace et J. M. Anthony. « High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations ». *Journal of Applied Physics* 89, no 10 (2001), 5243-75. doi:10.1063/1.1361065.
- [Williams 2009] : Williams, D. B. et C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials*. Springer US, 2009. <http://www.springer.com/gb/book/9780387765006>.
- [Wilson 2001] : Wilson, M., J. Lagowski, L. Jastrzebski, A. Savtchouk et V. Faifer. « COCOS (corona oxide characterization of semiconductor) non-contact metrology for gate dielectrics ». *AIP Conference Proceedings* 550, no 1 (2001), 220-25. doi:10.1063/1.1354401.
- [Wright 2007] : Wright, S., S. Feeney et R. C. Barklie. « EPR study of defects in as-received, γ -irradiated and annealed monoclinic HfO₂ powder ». *Microelectronic Engineering*, INFOS 2007, 84, no 9 (2007), 2378-81. doi:10.1016/j.mee.2007.04.007.
- [Wu 1992] : Wu, M.-C., C. M. Truong et D. W. Goodman. « Electron-energy-loss-spectroscopy studies of thermally generated defects in pure and lithium-doped MgO(100) films on Mo(100) ». *Physical Review B* 46, no 19 (1992), 12688-94. doi:10.1103/PhysRevB.46.12688.
- [Xiong 2006] : Xiong, K., J. Robertson et S. J. Clark. « Passivation of Oxygen Vacancy States in HfO₂ by Nitrogen ». *Journal of Applied Physics* 99, no 4 (2006), 044105. doi:10.1063/1.2173688.
- [Xiong 2005] : Xiong, K., J. Robertson, M. C. Gibson et S. J. Clark. « Defect Energy Levels in HfO₂ High-Dielectric-Constant Gate Oxide ». *Applied Physics Letters* 87, no 18 (2005), 183505. doi:10.1063/1.2119425.
- [Yu 2012] : Yu, S., B. Lee et H.-S. P. Wong. « Metal Oxide Resistive Switching Memory ». Dans *Functional Metal Oxide Nanostructures*, 303-35. Springer Series in Materials Science. Springer, New York, NY, 2012. doi:10.1007/978-1-4419-9931-3_13.
- [Zaumseil 2005] : Zaumseil, P. « X-ray reflectivity characterisation of thin-film and multilayer structures ». *Materials for Information Technology*, 2005, 497-505.
- [Zhao 2002] : Zhao, X. et D. Vanderbilt. « First-Principles Study of Structural, Vibrational, and Lattice Dielectric Properties of Hafnium Oxide ». *Physical Review B* 65, no 23 (2002). doi:10.1103/PhysRevB.65.233106.
- [Zheng 2007] : Zheng, J. X., G. Ceder, T. Maxisch, W. K. Chim et W. K. Choi. « First-Principles Study of Native Point Defects in Hafnia and Zirconia ». *Physical Review B* 75, no 10 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.75.104112.
- [Zhu 1993] : Zhu, Y., Z. L. Wang et M. Suenaga. « Grain-Boundary Studies by the Coincident-Site Lattice Model and Electron-Energy-Loss Spectroscopy of the Oxygen K Edge in YBa₂ Cu₃ O_{7- δ} ». *Philosophical Magazine A* 67, no 1 (1993), 11-28. doi:10.1080/01418619308207140.

Annexes

Annexe I Description des couches 25 et 100 nm.

Cette annexe a pour but de présenter les caractérisations menées sur les dépôts 25 et 100 nm. Comme précisé dans le chapitre II, les dépôts 100 nm ont été déposés par PVD et ceux de 25 nm, à la fois en PVD et ALD. Chaque échantillon existe en une version brute et une version traitée thermiquement.

Tableau A.I. 1 : Récapitulatif des échantillons élaborés de cette annexe.

Épaisseur (nm)	Technique	Équipement	Recuit	Équipement recuit
25	PVD	Clusterline® 200	non	
25	PVD	Clusterline® 200	1 min 600°C + 10 s 900°C atmosphère N ₂	Amat Centura®
25	ALD	ASM Polygon®	non	JetFirst®
25	ALD	ASM Polygon®	1 min 600°C + 10 s 900°C atmosphère N ₂	Amat Centura®
100	PVD	Clusterline® 200	non	JetFirst®

Morphologie des dépôts de 100 et 25 nm

Des mesures de XRR ont été pratiquées sur les dépôts de 100 nm. Les épaisseurs et densités extraites sont exposés dans le tableau ci-dessous. L'épaisseur est sensiblement inférieure à celle attendue, avec près de 85 nm au lieu de 100. La densité est similaire à ce qui a été vu sur les autres dépôts PVD de 50 nm présentées dans le chapitre II (II.2.3). Une petite baisse de cette dernière a lieu durant le traitement thermique.

Tableau A.I. 2 : Épaisseurs et densités des échantillons mesurés par XRR.

	PVD 100 nm brut		PVD 100 nm recuit	
	Densité	Ep. (nm)	Densité	Ep. (nm)
Si (substrat)	2,5	-	2,3	-
SiO ₂ (C.I)	1,99	2,8	2,3	3
HfO ₂	9,77	86,8	9,68	82
Rugosité surface (nm)	1,8		1,7	

Les épaisseurs sur couches de 25 nm ont été mesurées par ellipsométrie. Les dimensions mesurées, environ 24 nm pour les films ALD, restent fidèles aux caractéristiques demandées.

La Figure A.I. 1 présente les diffractogrammes obtenus sur les dépôt PVD de 100 nm, vierge (tracé vert) et recuit (tracé rouge). Dans ce diagramme, le pic -111, confondu avec un pic 111 du Si, est prédominant. Comme pour les dépôts de 50 nm, les pics apparaissant (pic 001, 011, 110, 111, 200, 020, 002, etc.) permettent d'identifier une structure monoclinique. Avant recuit, les pics sont peu intenses et très larges, indiquant la présence de grains de petite taille et d'une proportion de phases amorphes. Ceux-ci s'affinent et gagnent en intensité après traitement thermique, impliquant une augmentation de la taille de grain et certainement la disparition de la phase amorphe.

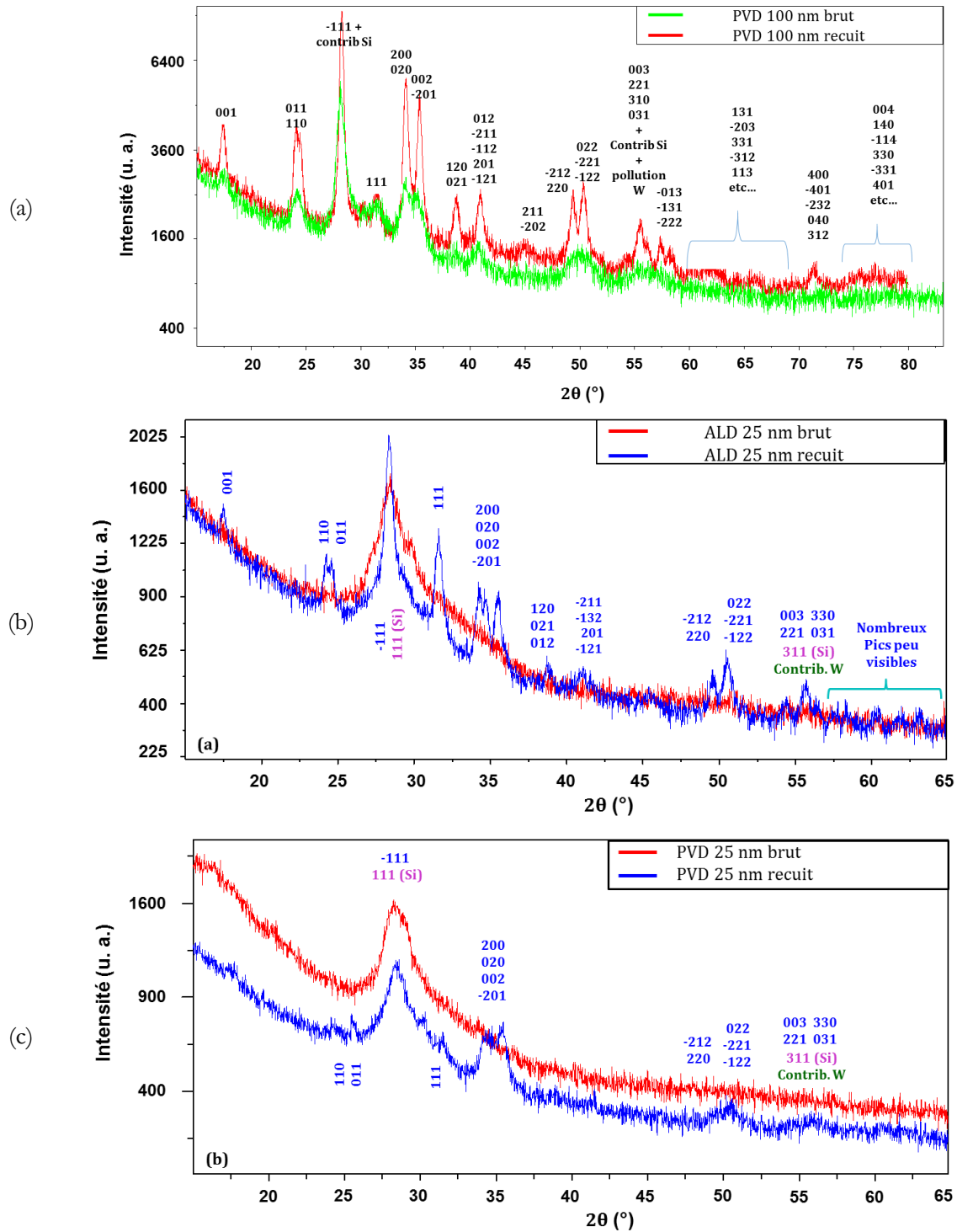


Figure A.I. 1 : Diffractogrammes (a) de couches de HfO_2 de 100 nm d'épaisseur déposée par PVD, brute en vert, recuite en rouge ; (b) de films de 25 nm d'épaisseur, déposés par ALD, recuit et non recuit ; (c) : de dépôts de 25 nm d'épaisseur recuites et non recuites, mais déposées cette fois-ci par PVD.

Dans la Figure A.I. 1 Sont montrés les diffractogrammes sur dépôts de 25 nm. En Figure A.I. 1(a) : sont comparés les films ALD de 25 nm, et en ... (b) les couches PVD de même épaisseur avant et après traitement thermique. Que le dépôt soit élaboré par ALD ou par PVD, les diffractogrammes pris sur échantillons vierges montrent que les échantillons ne sont que très peu cristallisés, avec uniquement la contribution -111 visible. Les dépôts semblent majoritairement amorphes, avec la présence de grains isolés. Le recuit a pour effet d'enclencher la cristallisation des couches, avec l'apparition de nouveaux pics (001, 110, 011, 111, 200, 002, etc.) notamment sur le film ALD. Le faible nombre de pic sur dépôt PVD indique que celui-ci est constitué de petites cristallites et que la proportion d'amorphe n'est probablement pas

entièrement éliminée. Il est également possible que le dépôt soit texturé selon des orientations préférentielles (-111, 200, 002 notamment). La finesse des pics sur dépôts ALD recuit indique que le dépôt est composé de grains bien définis et de taille supérieure à ceux présent dans le film PVD. La plus grande diversité de pics sur dépôt ALD indique l'existence d'une grande disparité dans l'orientation de grains cristallins.

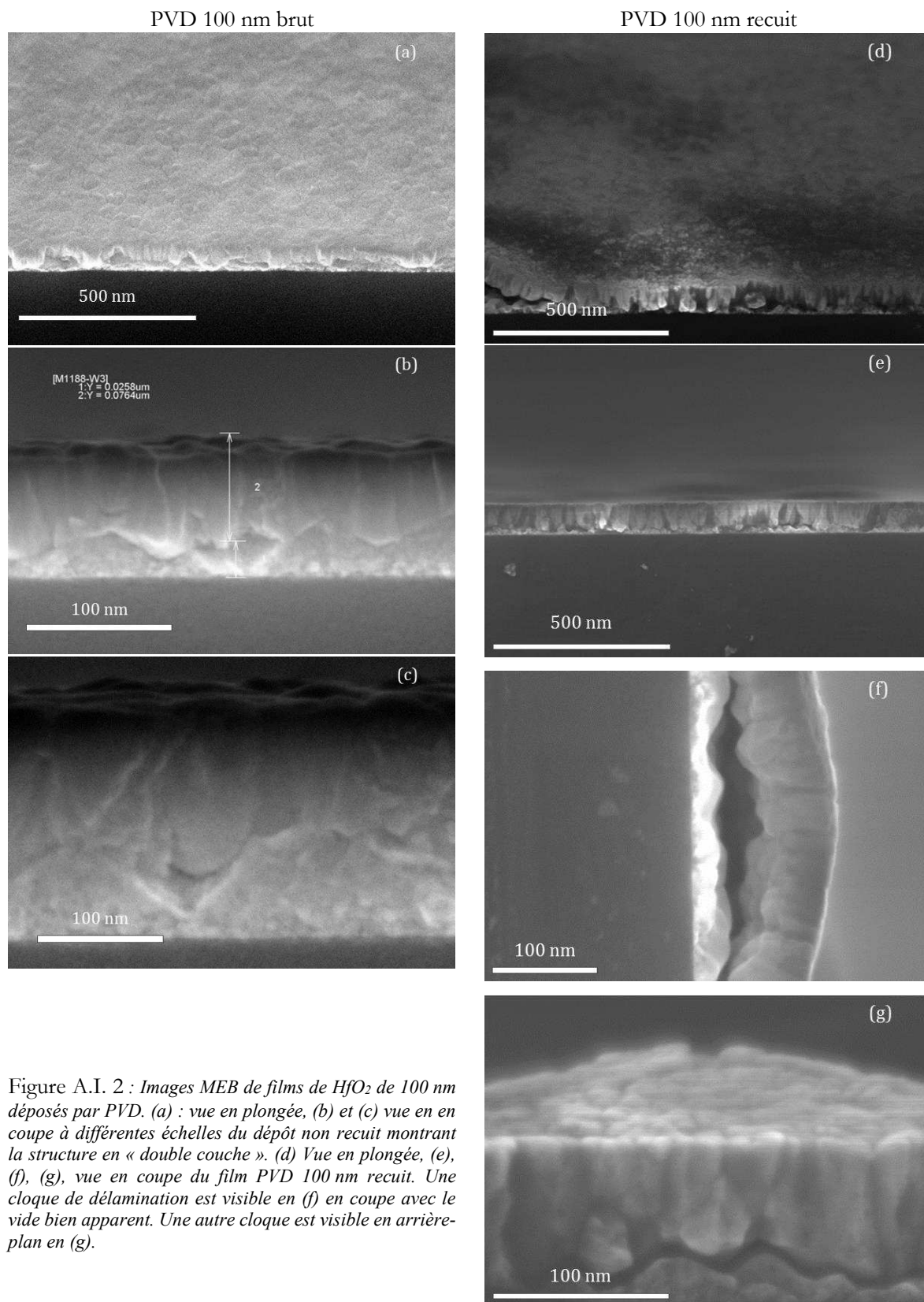


Figure A.I. 2 : Images MEB de films de HfO₂ de 100 nm déposés par PVD. (a) : vue en plongée, (b) et (c) vue en coupe à différentes échelles du dépôt non recuit montrant la structure en « double couche ». (d) Vue en plongée, (e), (f), (g), vue en coupe du film PVD 100 nm recuit. Une cloque de délamination est visible en (f) en coupe avec le vide bien apparent. Une autre cloque est visible en arrière-plan en (g).

Les observations au MEB (Figure A.I. 2) des dépôts PVD de 100 nm révèlent, comme pour les films PVD d'épaisseur de 50 nm, l'existence d'une double structure. La surface se caractérise par la présence de cristaux colonnaires épais d'environ 70 nm (Figure A.I. 2 – b). Les zones proches du substrat, épaisses d'environ 25 à 30 nm, paraissent plutôt amorphes ou constituées de petites cristallites. Une interface marquée sépare les deux régions du dépôt. Cette double structure ne disparaît pas après traitement thermique. Les zones à proximité de l'interface paraissent cependant plus cristallines (Figure A.I. 2 – g). L'interface entre les deux régions est particulièrement marquée avec présence de vide. De nombreuses cloques de délamination sont présentes, et se caractérisent par la formation de cavités au niveau de l'interface de la double structure.

Les images MET (Figure A.I. 3 ci-dessous) sont également révélatrices de cette double structure. Pour le dépôt brut, les diagrammes de diffractions déduites des transformés de Fourier rapide (Figure A.I. 3 a.ii et a.iii) confirment les différences structurales entre chaque partie de la double structure, avec une zone à proximité du substrat essentiellement amorphe, et une zone surfacique représentant les 2/3 de la couche polycristalline. La structure en double couche est toujours visible sur le dépôt recuit, mais la phase polycristalline est dominante que ce soit pour la région surfacique ou la région proche du substrat, comme le révèle l'image b.ii. Notons toutefois que la taille des cristallites semble bien plus petite pour ce zone proche du substrat.

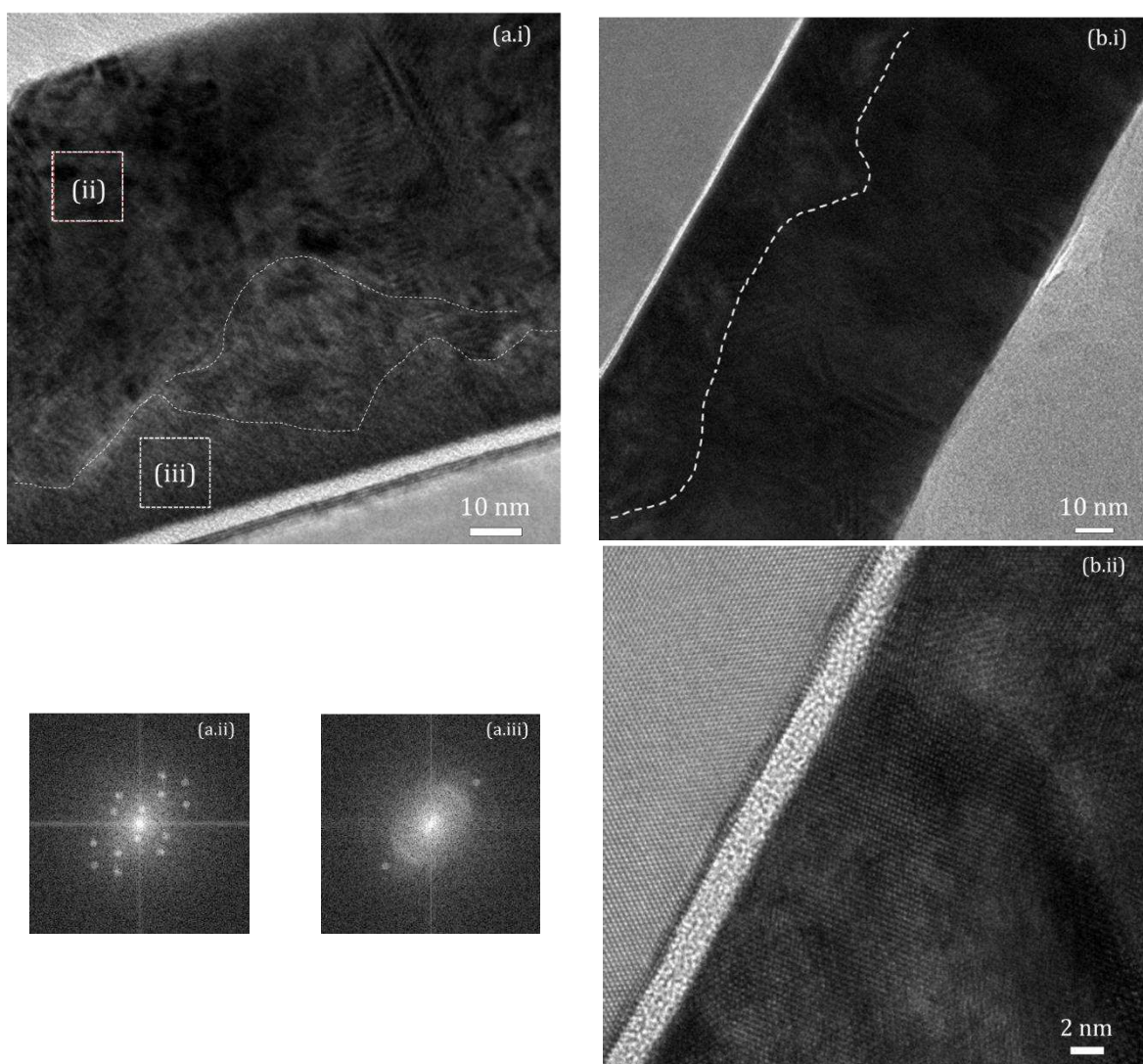


Figure A.I. 3 :: Observations MET de films de HfO_2 de 100 nm déposés par PVD : (a.i) images en haute résolution du dépôt non recuit ; (a.ii) et (a.iii) diagrammes de diffraction correspondants mettant en évidence la nature cristalline et amorphe des zones sondées ; (b.i) et (b.ii) image en haute résolution du dépôt recuit. Zoom dans les régions proches de l'interface en (b.ii) mettant en évidence la nature cristalline de cette partie du dépôt.

Les images MEB acquises sur dépôt ALD de 25 nm (Figure A.I. 4 ci dessous) montrent un fort impact du traitement thermique au niveau de la qualité cristalline. Avant recuit, le film ALD semble surtout constitué d'une phase amorphe, avec, la présence de gros grains cristallins d'environ 20 nm de diamètre isolés. Après recuit, le dépôt est totalement cristallisé. Les grains occupent toute l'épaisseur du dépôt, et s'étalent en surface parfois sur près d'une centaine de nanomètre comme le montre la vue du dessus.

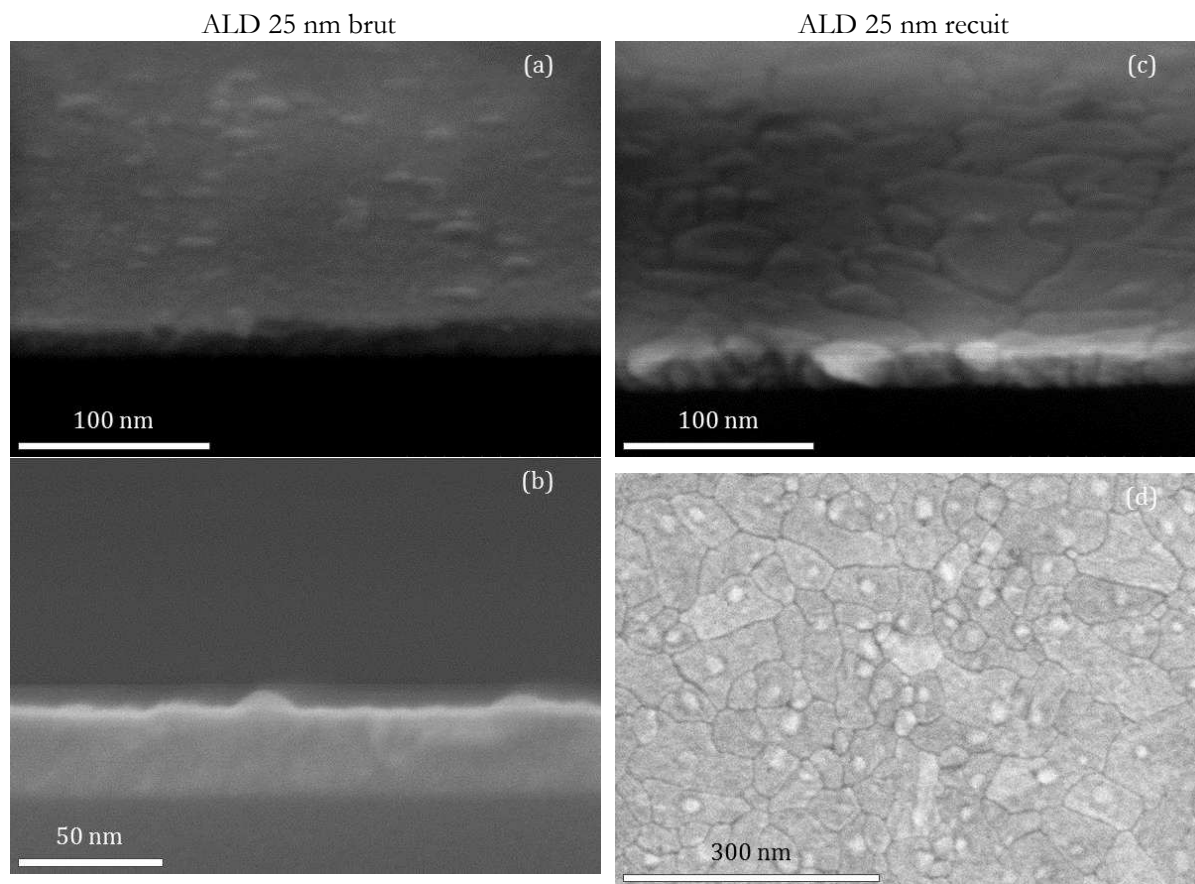


Figure A.I. 4 : Images MEB de films de HfO_2 de 25 nm déposés par ALD. (a) : vue en plongée, (b) et vue en coupe (b) du dépôt non recuit montrant la dominance de phase amorphe et de la présence locale de gros grains. Vue en plongée (c) et du dessus (d) du film ALD 25 nm recuit, mettant en évidence un dépôt polycristallin.

Les images MEB réalisées sur dépôt PVD de 25 nm, présentées en page suivante (Figure A.I. 5), ne sont pas d'une qualité extraordinaire en raison d'un fort effet de charge, faisant apparaître une sorte de « brume ». Toutefois, nous pouvons deviner, dans le cas du dépôt brut, une structure relativement similaire à la couche ALD 25 nm brut : la structure semble dominée par une phase amorphe, avec, au milieu, l'existence de gros grains isolés (- c). Après traitement thermique, comme pour le dépôt ALD de 25 nm, nous assistons à une cristallisation du dépôt. La couche semble majoritairement polycristalline avec des grains qui occupent toute l'épaisseur du dépôt et s'étalent en surface sur plusieurs dizaines de nanomètres. Contrairement à ses homologues de 50 et 100 nm, le dépôt PVD de 25 nm ne présente pas de structure en double couche et la délamination est absente après recuit.

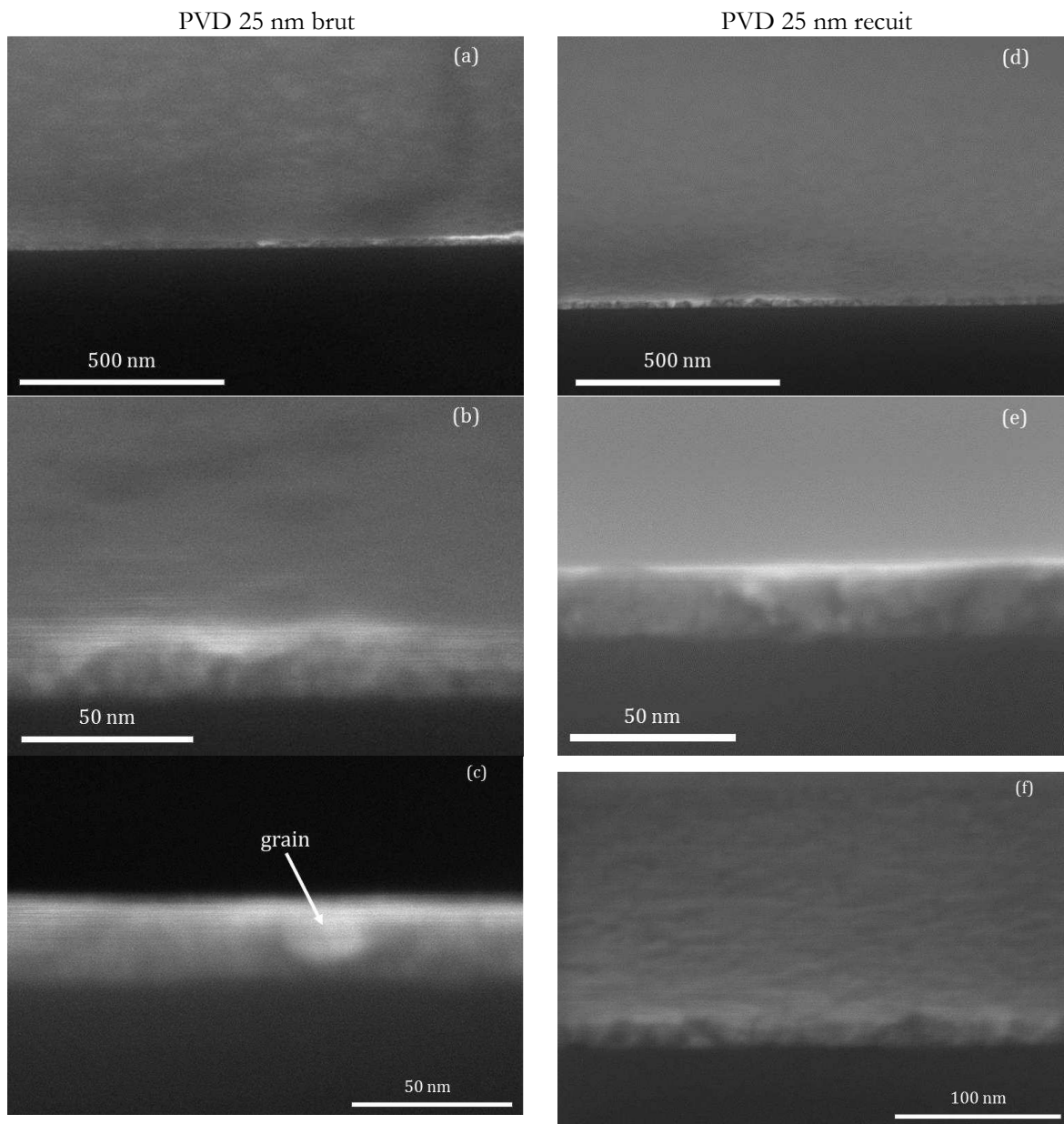


Figure A.I. 5 : Images MEB de films de HfO_2 de 25 nm déposés par PVD. (a) et b() vue en plongée, à de différente échelle, (c) vue en coupe du film brut, montrant une structure plutôt similaire au dépôt ALD brut. Vue en plongé (d), (f) et en coupe (e) du dépôt recuit, montrant une structure plutôt polycristalline.

Analyse chimique des dépôts de 100 et 25 nm

La RBS et la NRA a été utilisée pour déterminer la composition chimique des dépôts de 100 et de 25 nm. Comme pour les films de 50 nm, les analyses indiquent l'existence d'un excès d'oxygène dans chaque dépôt, excès peu impacté par le traitement thermique avec des ratios $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ compris entre 2,4 et 2,5 pour les couches de 100 nm, compris entre 2,3 et 2,6 pour les couches ALD 25 nm. L'écart de stœchiométrie est particulièrement important pour les dépôts de 25 nm PVD avec un ratio $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ compris entre 2,9 et 3. L'influence du recuit est quasi-négligeable pour la plupart des dépôts, excepté pour le film ALD de 25 nm où le ratio $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ grimpe de 2,3 à 2,6 après traitement thermique. A ce jour, il est très difficile d'expliquer cette augmentation de la concentration d'oxygène dans cet échantillon. En effet, la cause peut avoir pour origine une multitude de facteurs (mauvaise purge de la chambre de recuit, physisorption d'eau...).

De manière générale, l'origine de l'excès d'oxygène est discutée dans le chapitre II et dans le chapitre III.

Tableau A.I. 3 : concentration en % at. des éléments chimiques détectés dans les couches de 100 nm et 50 nm.

(% at)	PVD 100 nm brut	PVD 100 nm recuit	PVD 25 nm brut	PVD 25 nm recuit	ALD 25 nm brut	ALD 25 nm recuit
Hf ($\pm 1,5$)	28	29	24,1	25	30,6	27,8
O ($\pm 2,5$)	70	69,1	73,2	72,8	69,4	72,2
Zr ($\pm 0,05$)	0,8	0,9	0,9	0,9	—	—
Ar ($\pm 0,05$)	1	1	1,8	1,3	—	—
Ratio O/Hf ($\pm 0,15$)	2,5	2,4	3	2,9	2,3	2,6

Annexe II Profils ToF-Sims sur dépôts de 10 nm d'épaisseur

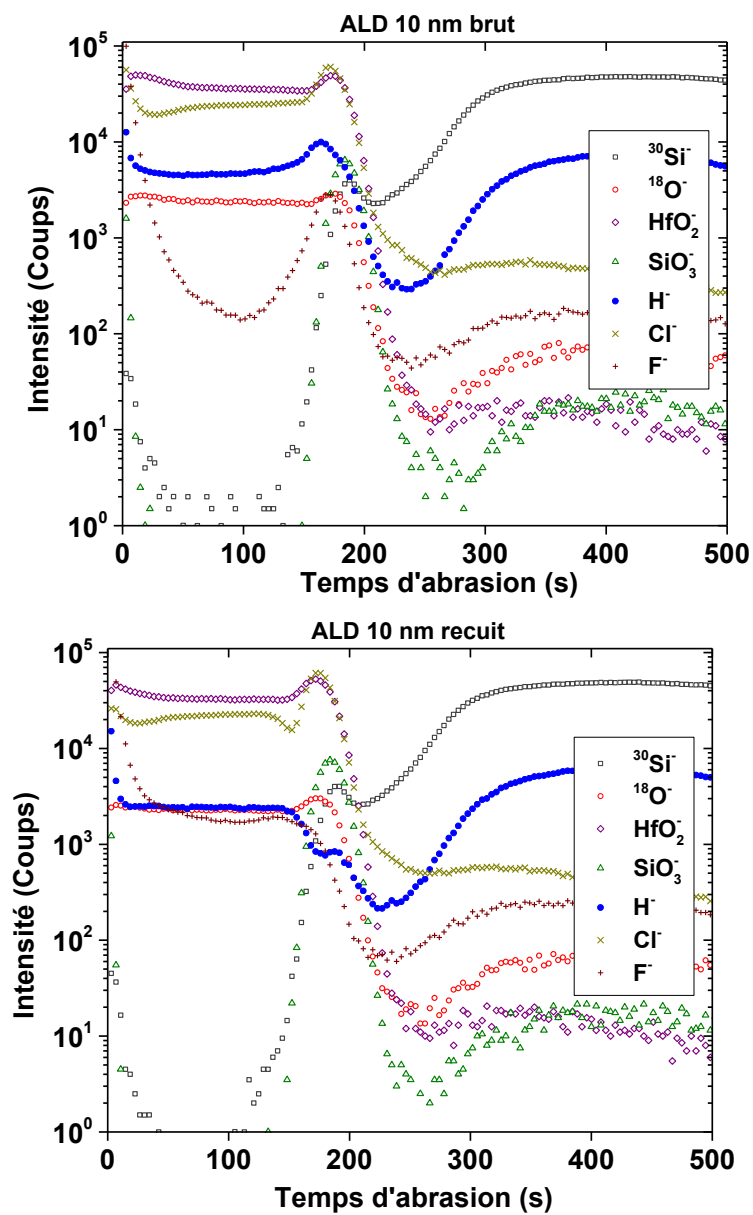


Figure A.II. 1 : Profils ToFSims sur dépôts ALD de 10 nm brut et recuit.

Annexe III Tentative de mesures

expérimentales des champs électriques par holographie « in-line »

Principe de l'holographie « in-line »

Les détecteurs utilisés en microscopie électronique ne mesurent qu'un flux d'électrons. Or, le déphasage subi par les électrons est sensible à des caractéristiques importantes du matériau telles que son potentiel interne et son champ magnétique local, son état de contrainte... Plus précisément, en l'absence de champ magnétique, l'onde associée à un électron d'énergie E , subit, après que celui-ci ait traversé une lame à face parallèle d'épaisseur t , un déphasage

$$\Phi = C_E \int_0^t V(z) dz \quad : C_E = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{e}{E} \frac{E_0 + E}{2E_0 + E} \quad (A.1)$$

Avec :

e : la charge d'un électron ;

λ : longueur d'onde des électrons du faisceau ;

E_0 : l'énergie au repos de l'électron.

Le potentiel $V(z)$ est la somme du potentiel interne V_0 et du potentiel V_{bi} dû à la réorganisation des charges mobiles pour égaliser le potentiel chimique dans le matériau. Le potentiel interne, exprimé en Volts, a pour expression :

$$V_0 = \frac{h^2}{2\pi e m \Omega} \sum_i n_i f_i^{el}(0) \quad (A.2)$$

Avec :

h : la constante de Planck ;

m : la masse d'un électron ;

Ω : le volume unitaire d'une maille élémentaire ;

f_i^{el} : facteur de diffusion atomique de l'atome d'espèce i (possède la dimension d'une longueur) ;

n_i : nombre d'atome d'espèces chimiques i dans la maille.

En MET, deux techniques permettent de remonter à la phase : l'holographie électronique et la méthode des séries focales (in line holography). La première est basée sur l'acquisition d'un hologramme nécessitant l'utilisation d'un biprisme, tandis que la seconde peut être mise en œuvre dans un MEB conventionnel. La méthode des séries focales consiste à acquérir des images en mode TEM avec plusieurs défocalisations imposées par la lentille « objectif ». Dans notre cas, cette défocalisation prend trois valeurs : $-\Delta z$, 0 , Δz . La transformée de Fourier de l'intensité de l'image acquise en fonction de la défocalisation est égale à [Reimer 2008] :

$$\hat{I}(q, \Delta z) = I_0 \left(1 - 2\hat{\Phi}(q) \sin(\pi \lambda \Delta z q^2 + \frac{C_s}{2} \lambda^3 q^4) \right) \quad (A.3)$$

$\hat{I}(q, \Delta z)$: Transformée de Fourier de l'intensité de l'image ;

I_0 : intensité de l'image pour une défocalisation nulle ;

$\hat{\Phi}(q)$: Transformée de Fourier de la phase ;

q : module vecteur d'onde des électrons dans le réseau réciproque ;

Δz : valeur de la défocalisation ;

C_s : coefficient d'aberration de sphéricité de la lentille « objectif ».

Pour un microscope équipé d'un correcteur de lentille « objectif », le coefficient d'aberration de sphéricité est de l'ordre de quelques micromètres et le terme associé à C_s de l'équation ((A.3)) peut être considéré comme nul. Pour de faibles valeurs de q on obtient l'expression suivante de la phase [Donnadiou 2011; Donnadiou 2009] :

$$\hat{\Phi}(q) = \frac{1}{I_0 4\pi\lambda q^2} \frac{\hat{I}(q, -\Delta z) - \hat{I}(q, \Delta z)}{\Delta z}. \quad (A.4)$$

La phase $\Phi(r)$ s'obtient par une transformation de Fourier inverse de la relation (A.4). Afin d'éviter la divergence de cette relation pour $q=0$ une régularisation de Tikhonov peuvent être utilisés [Mitome 2010].

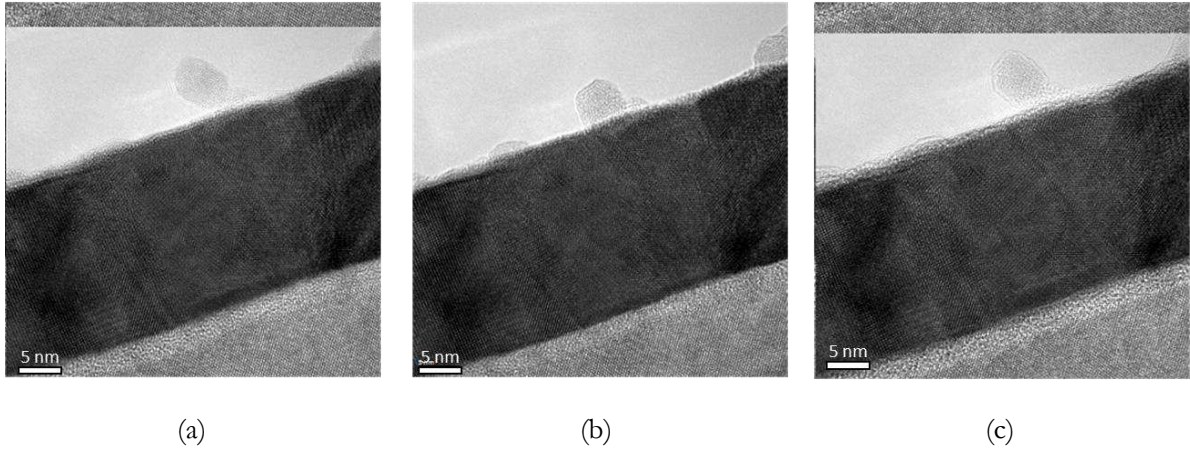
Pour une énergie du faisceau incident égal à E , le potentiel interne est égal à :

$$\Phi = C_E V_0 t \quad (A.5)$$

La présence de charges au sein de la matière doit induire des variations du potentiel interne obtenu par la méthode des séries focales. Ainsi, des images en série focales ont été réalisés sur le MET FEI Tecnai G2, avec : $\Delta z = -50$ nm, 0 nm, 50 nm. La tension d'accélération est de 200 kV. Ce microscope n'étant pas équipé d'un correcteur d'aberration de sphéricité son coefficient C_s et le coefficient d'aberration de sphéricité est égal à 1,2 mm. Bien que ce coefficient soit important, les approximations faites pour déduire la relation (A.4) restent justifiées pour les valeurs de q utilisées.

Résultats et discussions

Les mesures d'annihilation de positons ont mis en évidence la probable existence de champs électriques dans les films de HfO2 ou à leur interface avec le substrat qui ont été confirmés par la présence de charges par mesures COCOS (chapitre III, section III.3.2). Cependant cette mise en évidence provient d'une détection indirecte et approximative par une technique qui est à la base pas développée pour la mesure de champs électrique, mais pour l'analyse de défauts cristallins. Si à l'échelle macroscopique, il suffit d'un capteur adapté pour la détection d'un champ électrique, à l'échelle du nanomètre, les techniques à mettre en œuvre sont hautement plus complexes. La spectroscopie photoélectronique X (XPS) est un outil de caractérisation pouvant mettre en évidence à l'échelle microscopique (chapitre I, § I.3.5.1), mais celle-ci est inefficace sur des couches d'une épaisseur de 10, 25 et 50 nm. En microscopie électronique à transmission, l'holographie est capable de mesurer un potentiel dans le volume d'un échantillon. L'holographie dite off-axis a fait ses preuves pour la détection de potentiel, mais celle-ci nécessite un matériel spécifique peu répandu, un MET équipé d'un biprisme. L'Alternative est d'utiliser l'holographie dite « on-line » telle que décrite précédemment s'appuyant sur des images prises en série focale.



(a) (b) (c)
 Figure A.III. 1 : Série focale sur couches de 25 nm de HfO_2 déposées par ALD recuite, obtenues pour différentes défocalisations. (a) : $\Delta = -19 \text{ nm}$, (b) : $\Delta = +31 \text{ nm}$, (c) : $\Delta = +81 \text{ nm}$

Nous avons tenté de mesurer ces champs électriques sur deux couches HfO_2 déposés chacune par ALD et recuites, d'épaisseur de 25 nm pour l'une, et de 50 nm pour l'autre. Ces deux échantillons ont été choisis en raison des mesures DBS-PAS qui indiquent la possible existence d'un champ électrique interne. Pour tenter cette mesure, le point de départ est une série de trois images en série focale, comme présentée dans la Figure A.III. 1, sur un dépôt ALD de 25 nm recuit, où une défocalisation de 50 nm est ajoutée entre chaque image. L'image (b) constitue l'image de référence. La lame est déplacée respectivement de -50, et +50 nm par rapport à la profondeur de champ pour les images (a) et (c). La phase est extraite, et une cartographie de phase est obtenue, présentée dans la Figure A.III. 2 (a) : la phase est déduite de la différence de la transformée de Fourier des intensités des images prises à -50 et +50 nm, à laquelle est appliquée une régularisation de Tikhonov (voir précédent paragraphe). Dans la Figure A.III. 2 (a), le paramètre de Tikhonov utilisé est $\alpha = 0,06 \text{ nm}^{-1}$. Les Figure A.III. 2(c) et (d) présentent des cartographies de phase, extraite, avec un paramètre de Tikhonov respectivement de $0,06 \text{ nm}^{-1}$ et de $0,2 \text{ nm}^{-1}$. Pour l'image (d), le paramètre de régularisation a été choisi afin que le potentiel dans la zone de vide de l'image soit égale à 0.

Les cartographies (c) et (d) montrent que les fluctuations de phase semblent associées aux variations de la microstructure. En effet, dans l'image MET de haute résolution (b), un référencement des grains visibles a été tenté. Les transformées rapides de Fourier locales permettent de remonter aux spots de diffraction du réseau réciproque, et de mettre en évidence l'existence de grains d'orientation différente. L'image de haute résolution permet également de constater la probable superposition de grains au sein de la lame, apparaissant sous forme zone plus sombre. Il est très difficile de mettre en évidence une augmentation du déphasage en allant vers l'interface. Sur la cartographie de la phase extraite pour la couche ALD de 50 nm recuite, présentée dans la Figure A.III. 2(f), les fluctuations de phases semblent principalement dues à la présence de grains superposés dans la lame. De plus une soudaine variation marquée apparaît en surface de l'échantillon et dans la petite couche d'interface. Cette brusque fluctuation trouve probablement son origine dans un défaut de planéité de la lame : la surface du dépôt ainsi que celle du silicium ne serait pas parfaitement parallèle à l'axe optique.

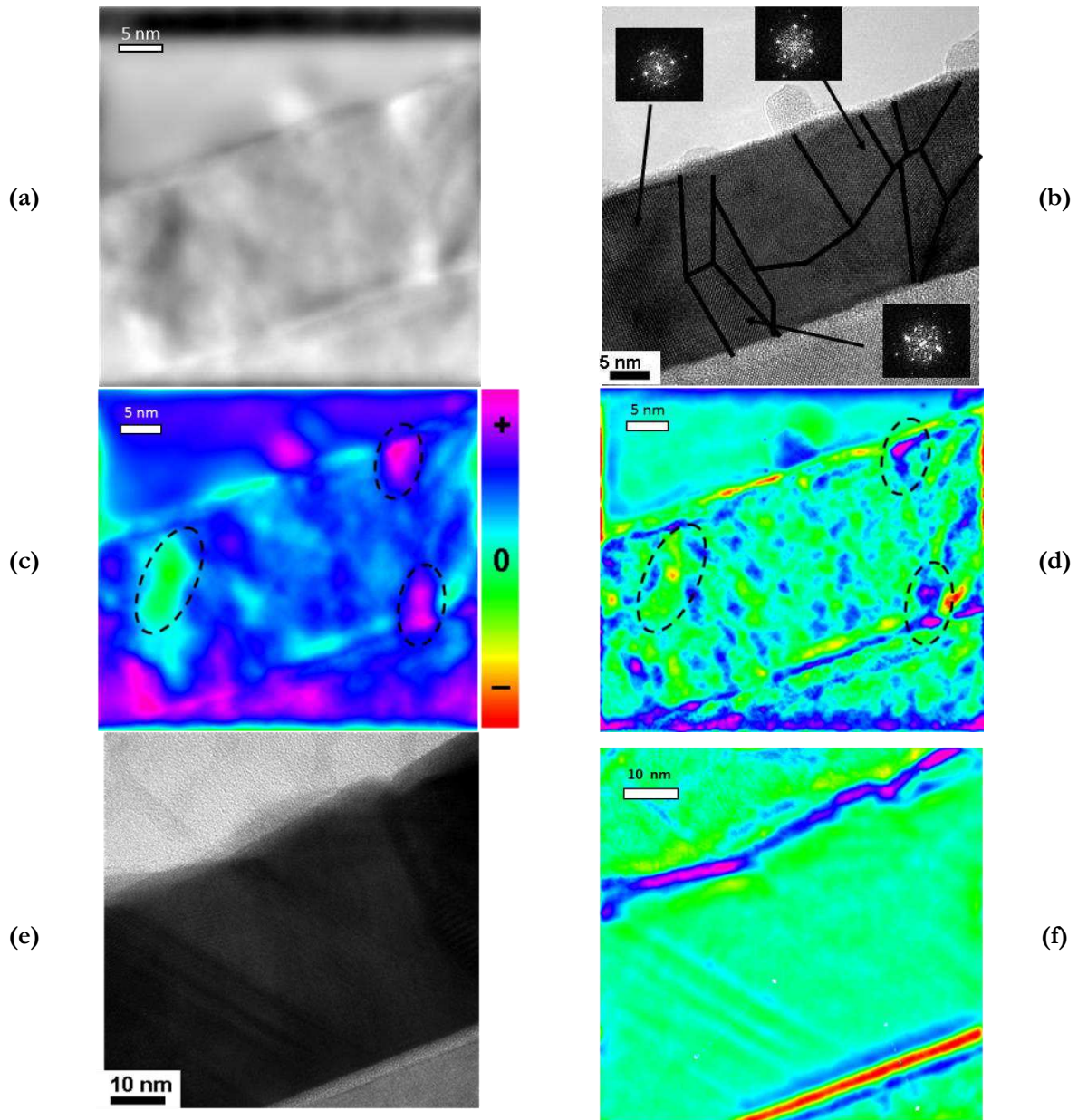


Figure A.III. 2 : (a) : Image de phase obtenue par série focale avec un paramètre de Tikhonov $a = 0,06 \text{ nm}^{-1}$. (b) : Grains présents dans la couche de HfO_2 , avec FFT locales mettant en évidence diverses orientations. (c) : Cartographie de la phase obtenue en utilisant un paramètre de Tikhonov $a = 0,06 \text{ nm}^{-1}$. (d) : Cartographie de la phase obtenue en utilisant un paramètre de Tikhonov $a = 0,2 \text{ nm}^{-1}$. (e) : Image HRTEM d'une couche de HfO_2 déposée par ALD et recuite. (f) : Cartographie de potentiel élaborée en utilisant un paramètre de Tikhonov $a = 0,2 \text{ nm}^{-1}$.

Dans la Figure A.III. 3, sont présentées des simulations de champs électriques, similaires à celles présentées dans le chapitre II, partie III.3.3.1, mais sur une couche de 50 nm, en supposant que les charges fixes sont concentrées dans les régions proches de l'interface. Le tracé du profil du potentiel induit au sein de la couche a été ajouté. Les charges ont été concentrées dans une couche de 4 nm contre l'interface. Une concentration de $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a été utilisée dans les 2 premiers nm contre l'interface, celle-ci passe à $2,5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dans les 2 nm les plus éloignées de l'interface, ainsi que dans la silice d'interface. Comme précédemment dans les dépôts de 10 nm, l'orientation du champ s'inverse dans la zone d'interface. Concernant le potentiel, celui-ci ne change pas de signe entre le diélectrique et le substrat, celui-ci est positif en présence de charges fixes de même signe dans le HfO_2 . Le potentiel devient négatif quand les charges sont négatives dans le diélectrique. En valeur absolue, le potentiel est croissant dans le HfO_2 , et décroît dans le substrat. Pour cette concentration de charge, le potentiel ne varie que de quelques dizaines de millivolts.

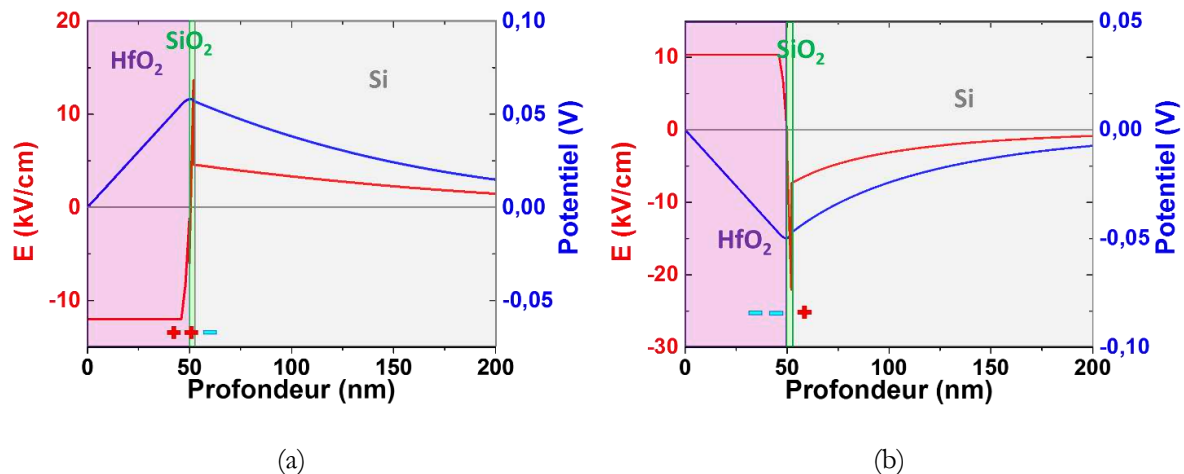


Figure A.III. 3 : Simulation UTOX de champs électriques et de potentiels dans une couche de HfO₂ de 50 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de Si. Dans cette simulation, les charges fixes sont agglomérées à l'interface. (a) les charges fixes dans le diélectrique sont positives, (b) elles sont négatives. Le profil du champ électrique est tracé en bleu, celui du potentiel, en rouge.

La fluctuation de phase peut avoir plusieurs origines :

- Les variations d'épaisseur de la lame,
- Des changements locaux de la composition chimique,
- Défauts de structure provoquant des contraintes mécaniques,
- Orientation, taille et superposition de grains dans un matériau polycristallin
- Champs électriques créés par des charges fixes.

La contribution due à la variation d'épaisseur est très probablement négligeable. En effet, il s'agit de lames préparées par FIB, et observées en MET haute résolution. Les éventuelles variations d'épaisseurs sont donc très vraisemblablement limitées, inférieures à 5-10 nm.

Pour ce qui est des variations chimiques locales, les mesures de sonde atomiques effectuées sur ces couches n'ont pas révélé de changement de stœchiométrie, le ratio O/Hf reste constant dans toute la couche avec une valeur de 2,06 (chapitre II, II.2.3.3.b). La pointe utilisée en sonde atomique ne représente en surface que moins d'un centième de μm^2 de la surface de l'échantillon et n'exclue pas des changements chimiques sur de larges étendues de plusieurs micromètres à plusieurs centimètres. Cependant, cette information apportée par la sonde atomique rend improbable que des variations chimiques locales puissent exister sur des surfaces de 20 à 50 nm, et donc élimine l'hypothèse des contributions d'origine chimique dans ces cartographies de phase.

Concernant la contribution d'origine mécanique, les images n'ont pas la résolution adéquate pour révéler la présence de défauts pouvant induire des contraintes mécaniques de type dislocation. Il ne peut être écarté le fait que celles-ci puissent être présentes. De plus, dans un matériau polycristallin comme ces dépôts de HfO₂, il peut exister des contraintes au sein d'un grain générées par la pression exercée par les grains environnants. Il est donc difficile d'écarter la composante provenant des contraintes mécaniques dans le déphasage cartographié dans les couches de HfO₂. Cependant, on peut supposer que les déphasages induits par ce type de stress mécanique soient très locaux ($\approx 5\text{-}20$ nm), comme déjà observé dans le silicium après dépôts de plots de Ge [Donnadieu 2011]. L'existence de contraintes telles que décrites dans ce paragraphe pourrait donc contribuer aux forts déphasages, encadrés dans les images (c) et (d) de la Figure A.III. 2. Ces importantes fluctuations de phases encadrées dans les cartographies (c) et (d) pourraient également provenir de la superposition de plusieurs grains dans la lame.

Concernant la contribution associée à la présence de charges et de champs électriques, il est très difficile de conclure. Certes, les fluctuations de phases dues aux variations d'épaisseur et de composition chimique paraissent négligeables, et les contributions dues aux contraintes mécaniques semblent être très localisées.

Cependant, il n'est pas certain que la phase enregistrée dans ces cartographies puisse refléter le champ électrique interne des dépôts de HfO_2 . En effet, pour des concentrations de charges fixes à l'interface de l'ordre de $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, les simulations font état d'un potentiel de 0,05 V seulement. Il faut monter à des concentrations de l'ordre de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour atteindre un potentiel de 0,25 V, et de 10^{19} cm^{-3} pour s'approcher des 1 V. Il est possible que le déphasage provoqué par ces potentiels ne soit insuffisant pour être mesuré. De plus, les profils simulés dans la Figure A.III. 3 montrent un potentiel non constant, augmentant en valeur absolue vers l'interface, avant de décroître dans le substrat, or aucun gradient de phase n'est observé près de l'interface sur les cartographies. Enfin, celles-ci ne sont pas assez étendues dans le Si, pour y mettre en évidence une hypothétique diminution du potentiel, et donc du déphasage.

Finalement, ces fluctuations de phases observées sur ces cartographies ne révèlent rien de concluant sur d'éventuels champs électriques au sein de ces dépôts ALD de HfO_2 . Si dans ces mesures, une contribution des déphasages associés à des charges et à des champs électriques existe, il est nécessaire d'investiguer davantage dans la simulation, en élaborant des modèles de répartition de charges fixes plus complexe. Enfin, il est fort probable que la source des déphasages cartographiés sur ces échantillons soit essentiellement liée à la microstructure, et à ses hétérogénéités.

Bibliographie :

[Donnadieu 2011] : Donnadieu, P., T. Neisius, G. Amiard, A. Gouyé, A. Ronda et I. Berbezier. « On Morphology and Strain Field of Ge/Si(001) Islands According to TEM Phase Imaging Method ». *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11, no 10 (2011), 9208-14. doi:10.1166/jnn.2011.4291.

[Donnadieu 2009] : Donnadieu, P., S. Lazar, G. A. Botton, I. Pignot-Paintrand, M. Reynolds et S. Perez. « Seeing Structures and Measuring Properties with Transmission Electron Microscopy Images: A Simple Combination to Study Size Effects in Nanoparticle Systems ». *Applied Physics Letters* 94, no 26 (2009), 263116. doi:10.1063/1.3168525.

[Mitome 2010] : Mitome, M., K. Ishizuka et Y. Bando. « Quantitativeness of Phase Measurement by Transport of Intensity Equation ». *Journal of Electron Microscopy* 59, no 1 (2010), 33-41. doi:10.1093/jmicro/dfp046.

[Reimer 2008] : Reimer, L. et H. Kohl. *Transmission electron microscopy: physics of image formation*. 5th ed. Springer series in optical sciences 36. New York, NY: Springer, 2008.

Annexe IV Annexe cathodoluminescence :

Représentation graphique de l'évolution des valeurs des différents paramètres caractérisant les six composantes de la décomposition des spectres de cathodoluminescence en fonction des propriétés des dépôts. Les propriétés considérées sont d'une part la cristallinité et d'autre part la teneur en oxygène. La qualité cristalline du dépôt est caractérisée par l'inverse de la largeur à mi-hauteur ($1/\text{FWHM}$ en deg^{-1}) du pic 111 du diagramme de DRX. La teneur en oxygène est caractérisée par le ratio $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ obtenu par RBS.

Position en énergie en fonction de la qualité cristalline et de la teneur en oxygène.

La Figure A.IV. 1 concerne la position en énergie des différentes composantes du spectre de cathodoluminescence. Le comportement particulier des composantes à moyenne énergie de l'échantillon ALD brut est confirmé.

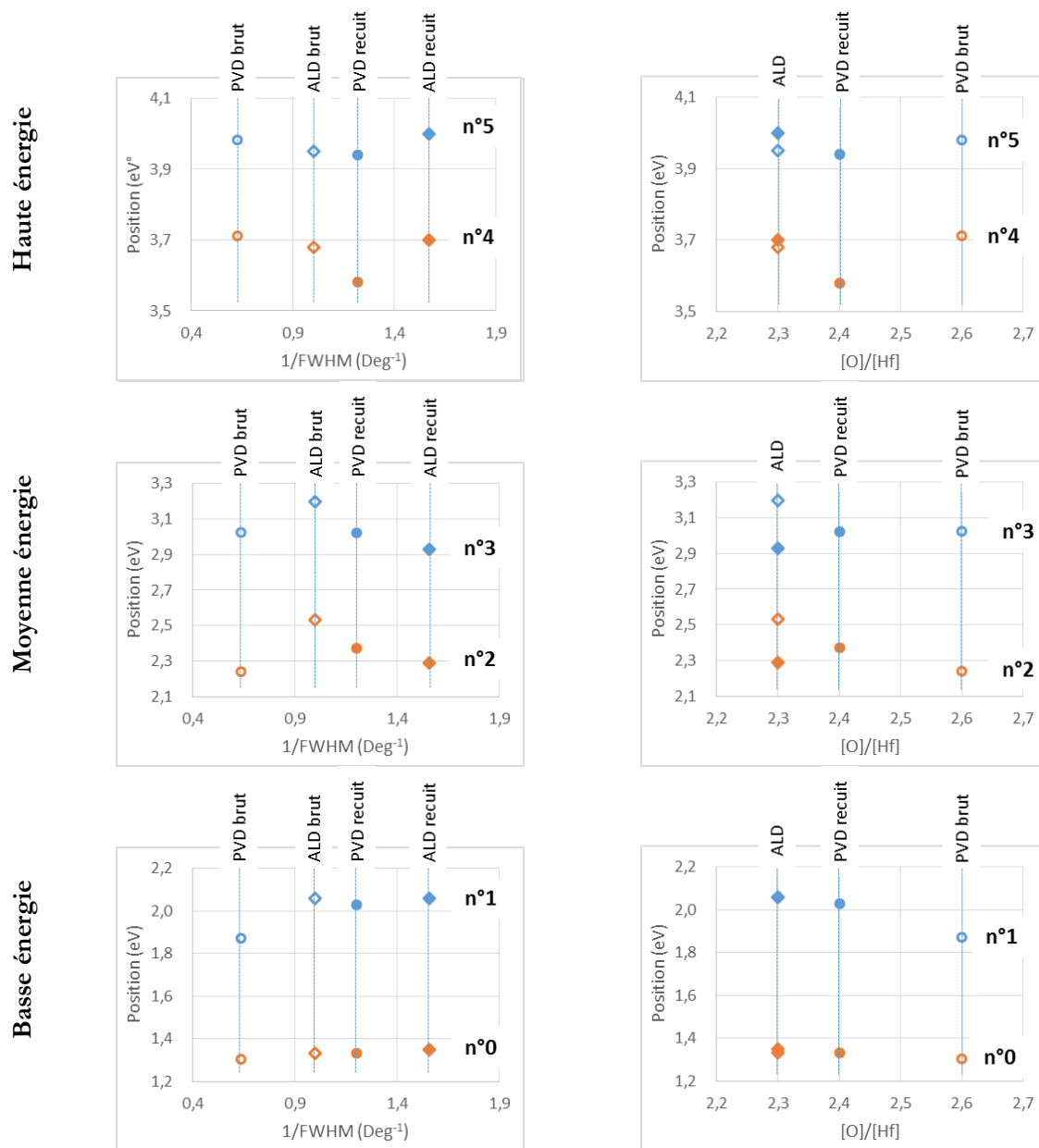


Figure A.IV. 1 : Position en énergie des six composantes issues de la décomposition des spectres de cathodoluminescence en fonction de l'inverse de la largeur à mi-hauteur du pic 111 en DRX et du ratio $[\text{O}]/[\text{Hf}]$ de RBS. Symboles : (vides), brut ; (pleins) recuit). Les numéros indiqués correspondent aux numéros des composantes du spectre de cathodoluminescence.

FWHM en fonction de la qualité cristalline et de la teneur en oxygène.

La FWHM de chaque composante en fonction de la qualité cristalline et de la quantité d'oxygène est représenté dans la Figure A.IV. 2 et Figure A.IV. 3. Les composantes n°3 et n°4 ont un comportement inverse en fonction de la qualité cristalline en termes de largeur à mi-hauteur mais avec une dynamique assez différente. Notons que les valeurs très faibles de FWHM avant recuit de la composante n°4 sont peu fiables en raison de sa faible contribution aux spectres de luminescence.

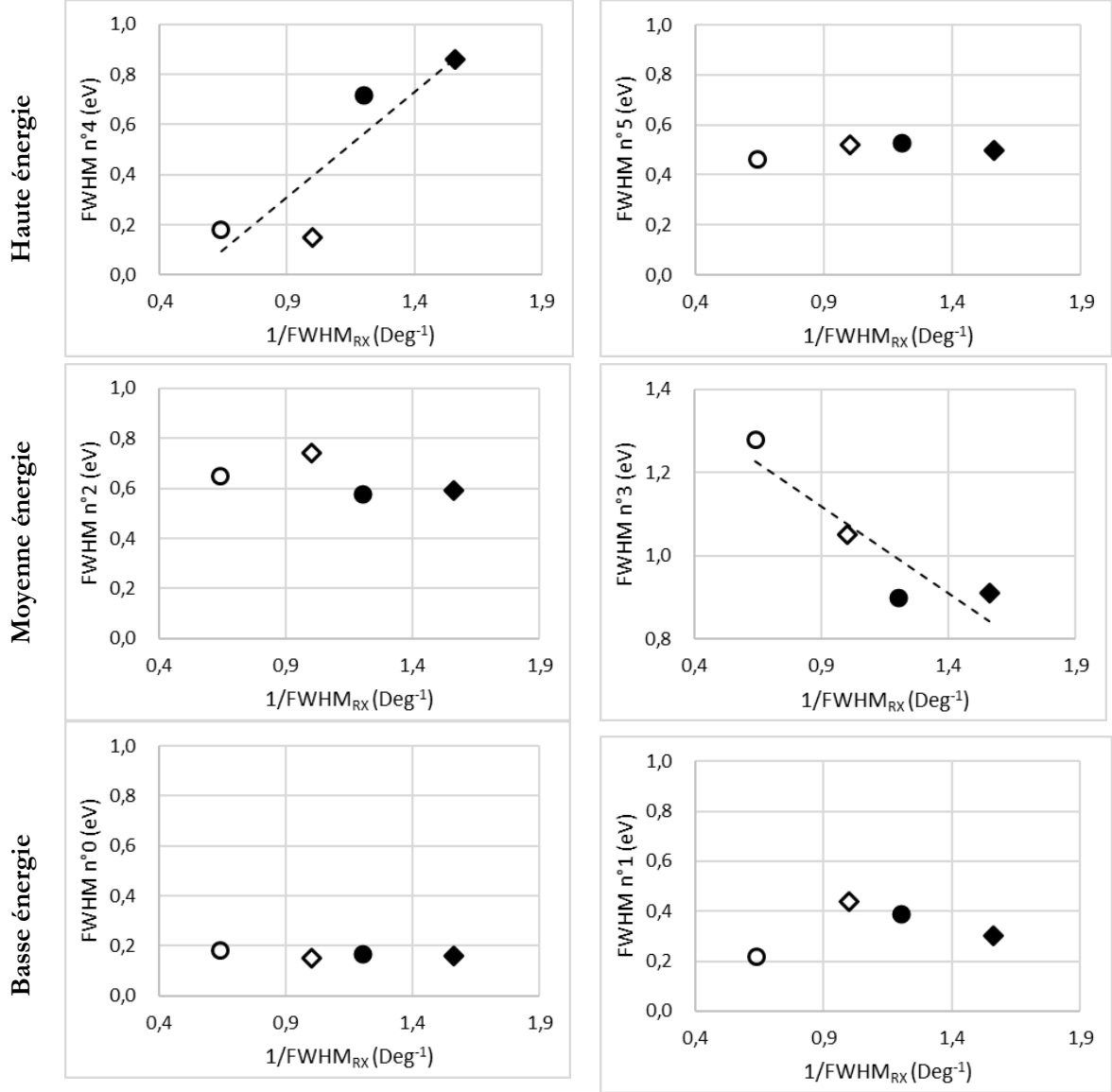


Figure A.IV. 2 : FWHM de chaque composante des spectres de cathodoluminescence en fonction de l'inverse de la valeur de FWHM du pic 111 de DRX. Symboles : PVD (○) brut et (●) recuit ; ALD (◇) brut et (◆) recuit. En traits interrompus, une courbe de tendance linéaire ne tenant pas compte du dépôt ALD brut pour les graphes en (b).

Les composantes n°3 et n°4 ont également un comportement inverse en fonction de l'écart de stœchiométrie (Figure A.IV. 3).

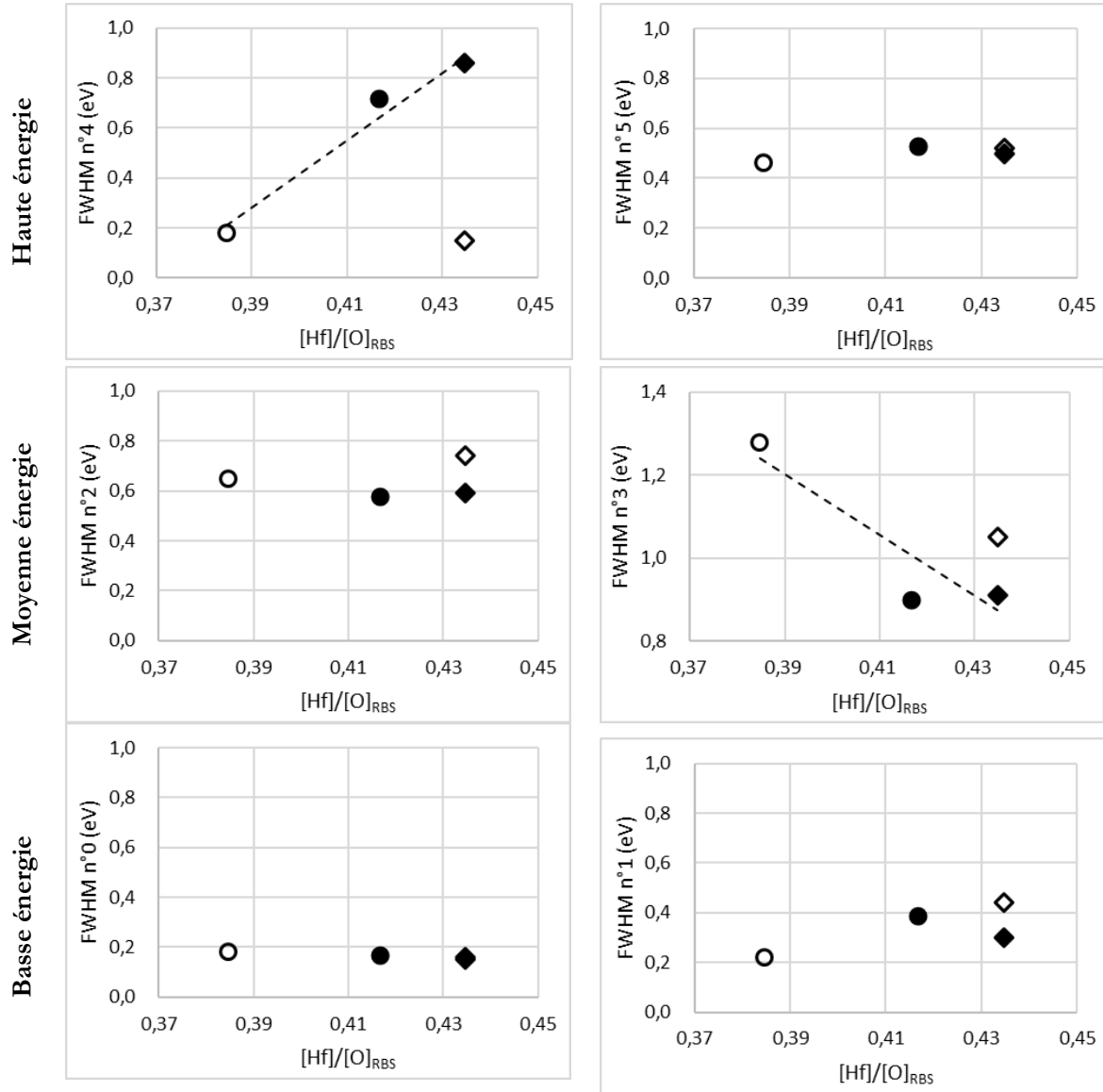


Figure A.IV. 3 : FWHM de chaque composante des spectres de cathodoluminescence en fonction du ratio $[O]/[Hf]$ mesuré par RBS/NRA. Symboles : PVD (○) brut et (●) recuit ; ALD (◇) brut et (◆) recuit. En traits interrompus, une courbe de tendance linéaire ne tenant pas compte du dépôt ALD brut pour les graphes en (b).

Contribution des composantes en fonction de la qualité cristalline et de la teneur en oxygène.

La Figure A.IV. 4 et la Figure A.IV. 5 présentent chaque composante déclinée en fonction de la qualité cristalline et du ratio $[Hf]/[O]$ mesuré par RBS et NRA. Concernant l'effet de la qualité cristalline, les composantes 0, 1, 2, les valeurs sont assez dispersées et il est difficile d'y discerner des tendances fiables. Toutefois nous pouvons noter que les composantes n°3 et n°4 et n°5 semblent varier de façon monotone en fonction de la qualité cristalline. Les composantes n°4 et n°5 ont un comportement différent de la composante n°3.

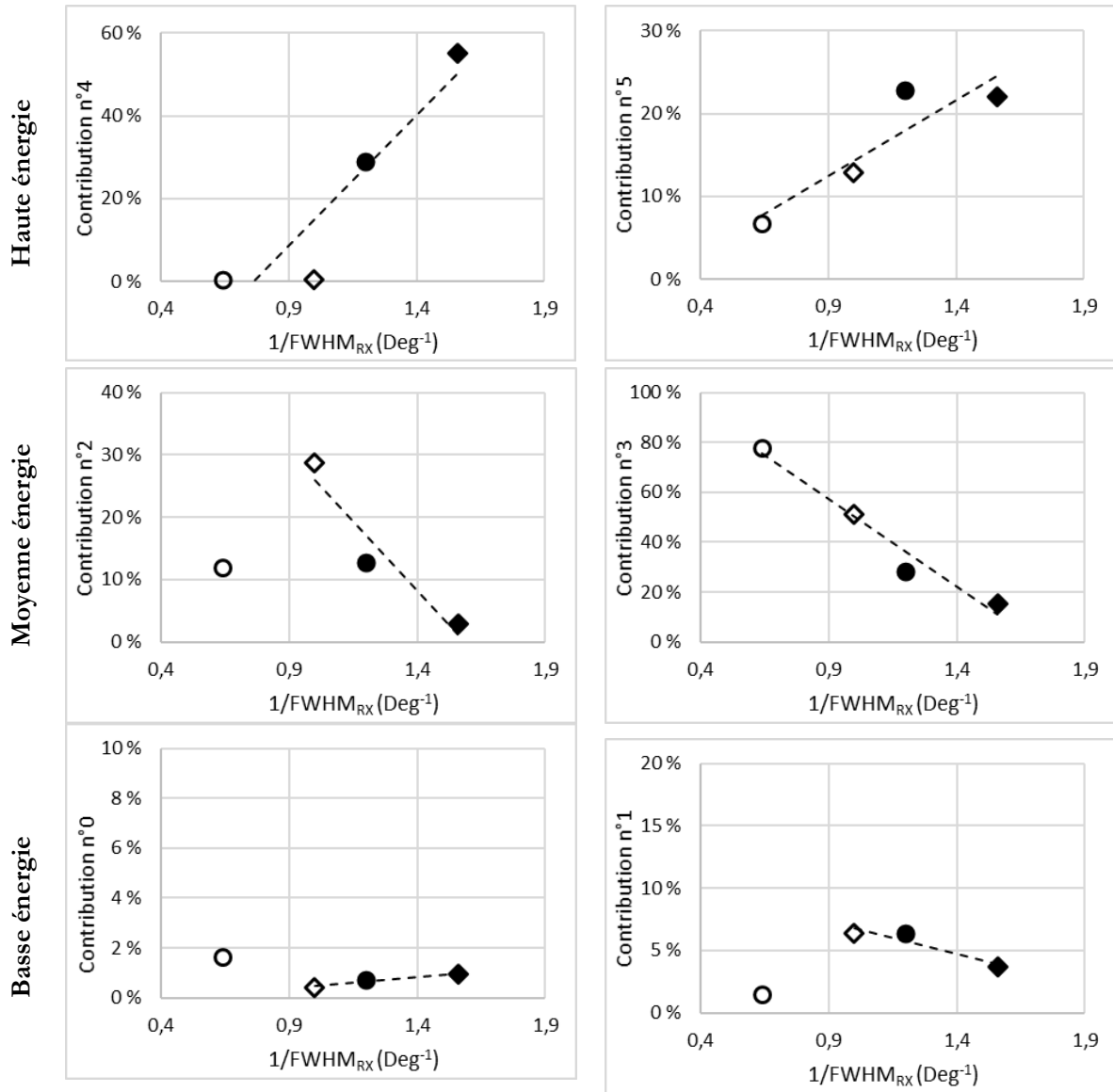


Figure A.IV. 4 : contribution de chaque composante des spectres de cathodoluminescence en fonction de l'inverse de la valeur de FWHM du pic 111 de DRX. Symboles : PVD (○) brut et (●) recuit ; ALD (◇) brut et (◆) recuit. En traits interrompus, une courbe de tendance linéaire ne tenant pas compte du dépôt ALD brut pour les graphes en (b).

En ce qui concerne l'effet de l'écart de stœchiométrie en oxygène, les valeurs sont une nouvelle fois très dispersées et il n'est pas possible d'établir une tendance sur la majeure partie des composantes. Seule les composantes n°3 et n°4 semblent avoir un comportement contraire (Figure A.IV. 5).

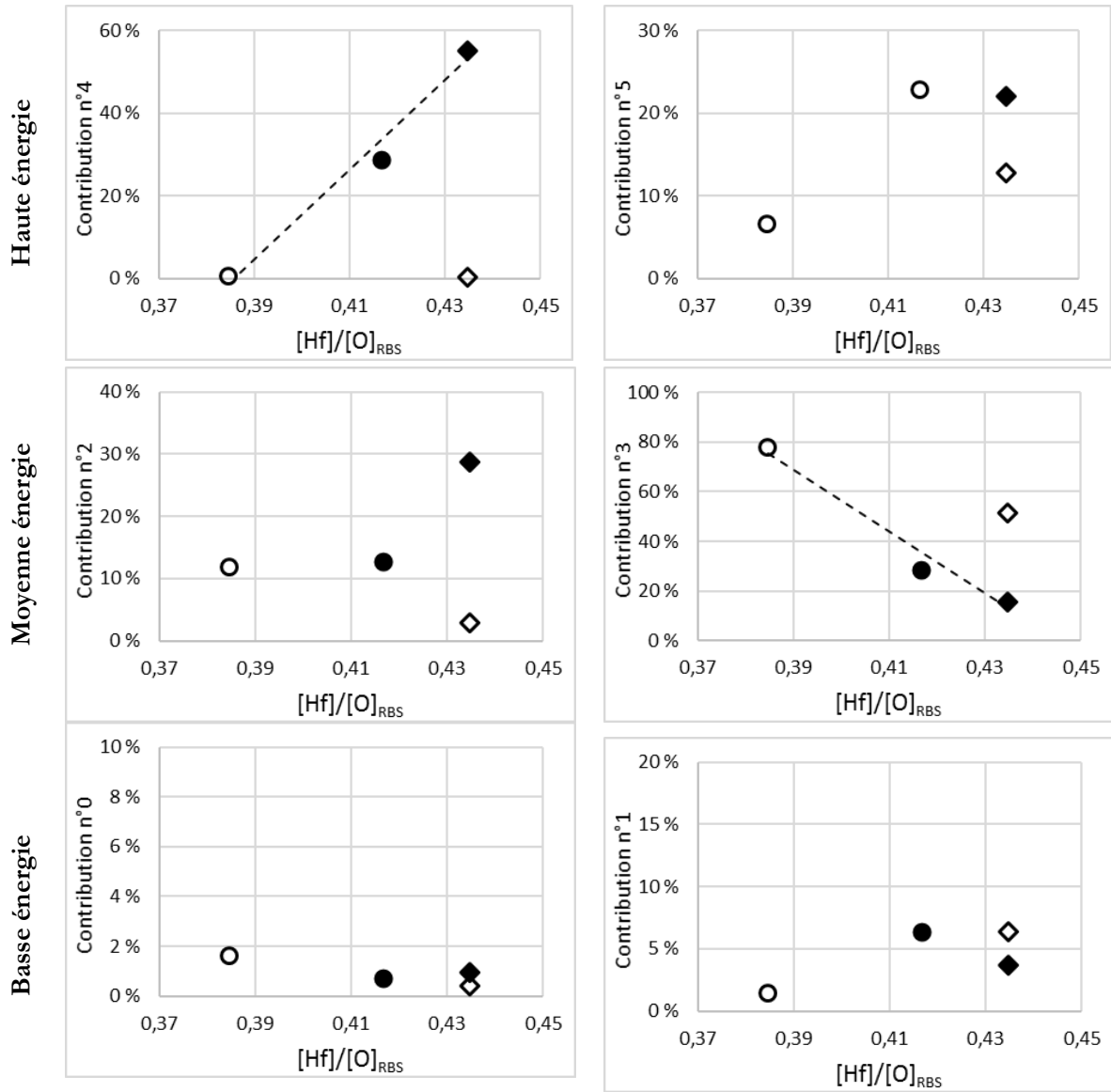


Figure A.IV. 5 : contribution de chaque composante des spectres de cathodoluminescence en fonction du ratio $[O]/[Hf]$ mesuré par RBS/NRA. Symboles : PVD ($\bigcirc$) brut et ($\bullet$) recuit ; ALD ($\diamond$) brut et ($\blacklozenge$) recuit. En traits interrompus, une courbe de tendance linéaire ne tenant pas compte du dépôt ALD brut pour les graphes en (b).

Aire normalisée des composantes en fonction de la qualité cristalline et de la teneur en oxygène.

Les graphes de la Figure A.IV. 6 et la Figure A.IV. 7 Montrent l'évolution de l'aire normalisée en fonction respectivement de la qualité cristalline et de l'écart de stœchiométrie. Ainsi, l'aire normalisée sembler augmenter quand la qualité des couches s'améliore pour les deux composantes pour la majeure partie des spectres. Seule la composante n°3 montre une tendance inverse. Toutefois, cette variation des aires normalisées ne reflète pas forcément la contribution au spectre de la composante concernée. En effet, les aires des contributions n°0, n°1 et n°2 sont croissantes alors que leurs contributions associées sont constantes ou décroissantes.

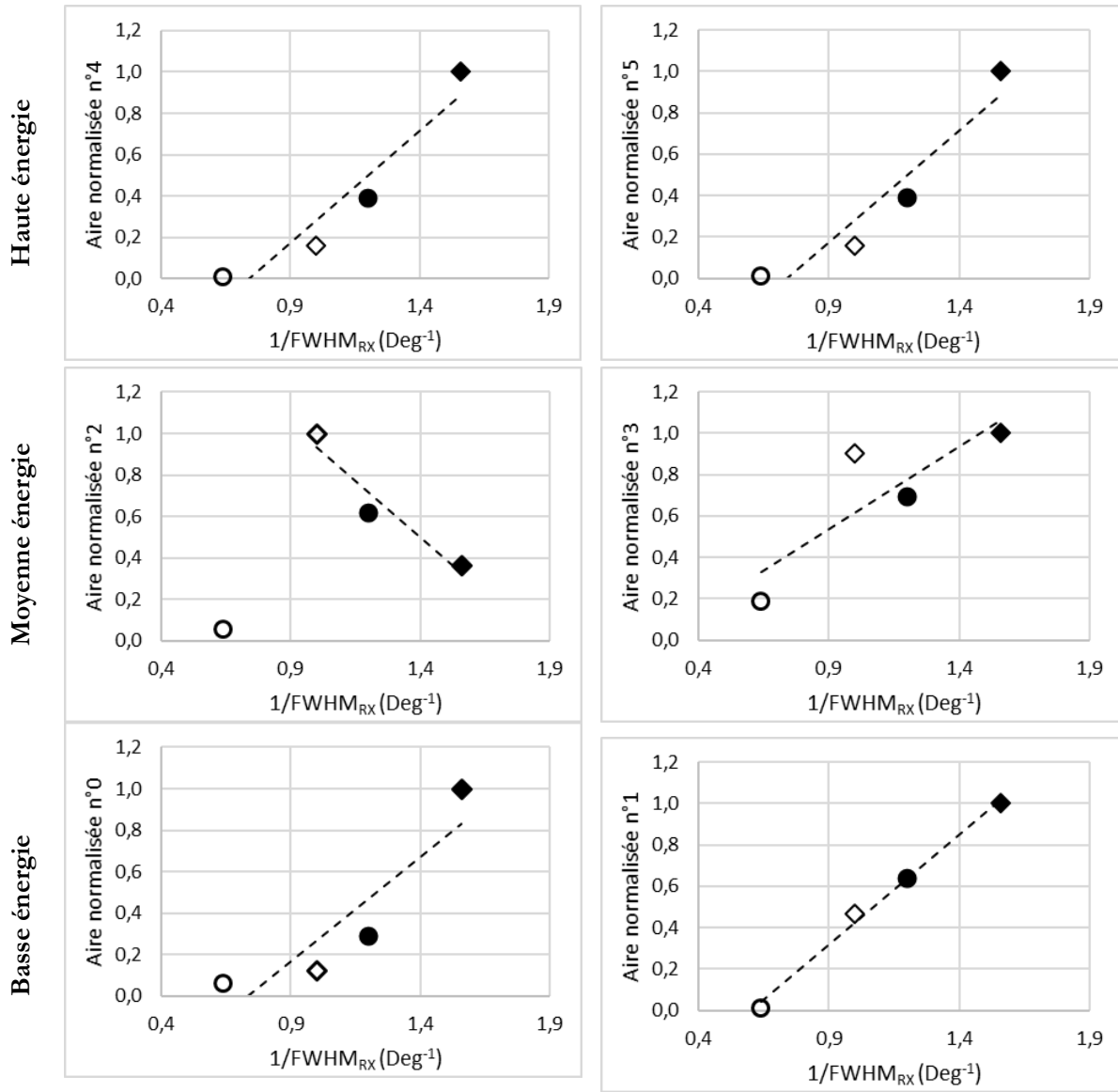
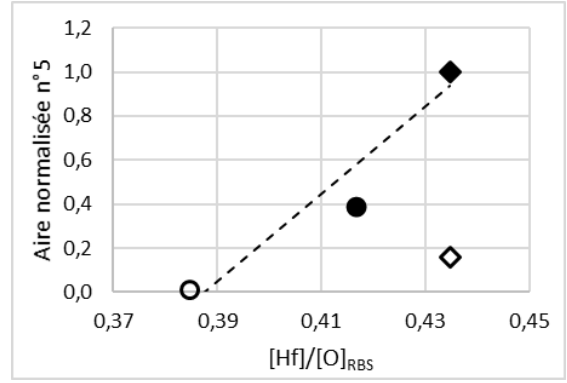
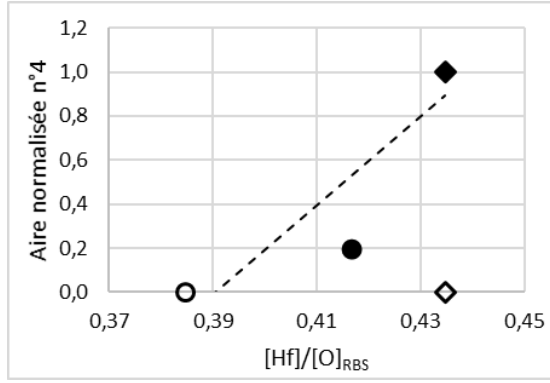


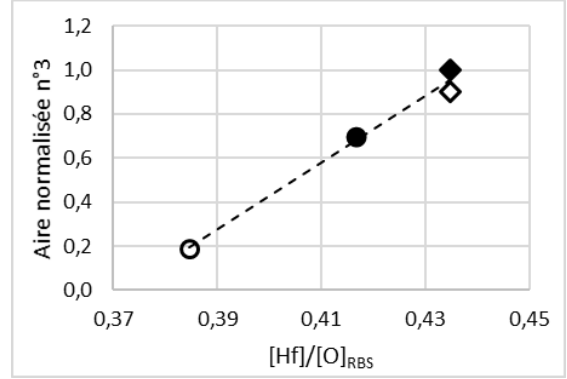
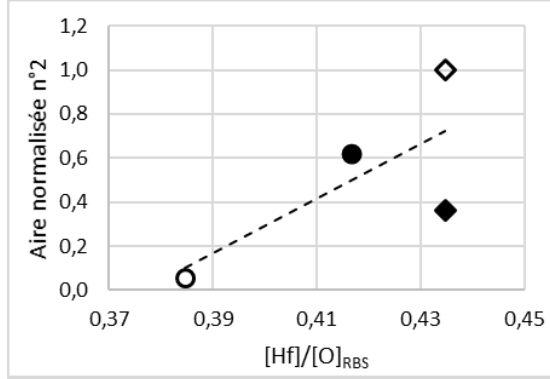
Figure A.IV. 6 : Aire normalisée de chaque composante des spectres de cathodoluminescence en fonction de l'inverse de la valeur de FWHM du pic 111 de DRX. Symboles : PVD (○) brut et (●) recuit ; ALD (◇) brut et (◆) recuit. En traits interrompus, une courbe de tendance linéaire ne tenant pas compte du dépôt ALD brut pour les graphes en (b).

Il est une nouvelle fois difficile d'attribuer des tendances en fonction du ratio [Hf]/[O] en raison de l'importante dispersion. Seule la composante n°3 présente une monotonie pour tous les points (Figure A.IV. 7).

Haute énergie



Moyenne énergie



Basse énergie

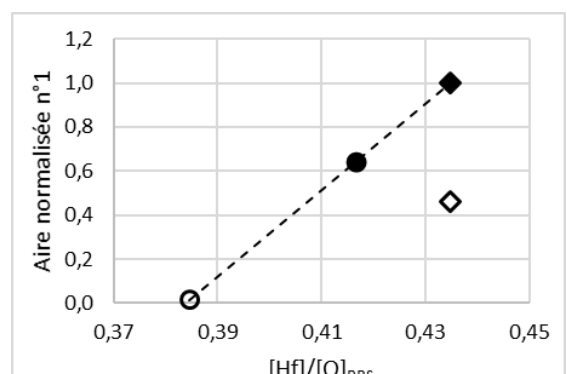
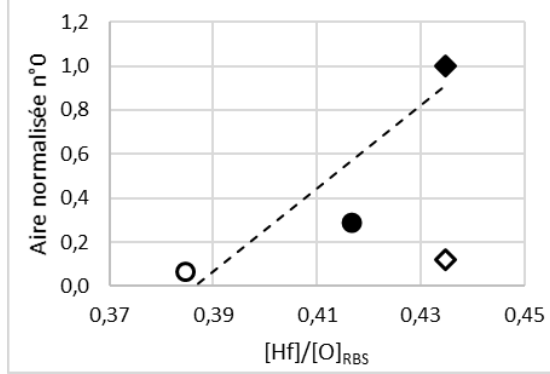


Figure A.IV. 7 : Aire normalisée de chaque composante des spectres de cathodoluminescence en fonction du ratio $[O]/[Hf]$ mesuré par RBS/NRA. Symboles : PVD ($\circ$) brut et ($\bullet$) recuit ; ALD ($\diamond$) brut et ($\blacklozenge$) recuit. En traits interrompus, une courbe de tendance linéaire ne tenant pas compte du dépôt ALD brut pour les graphes en (b).

Mathias ALEMANY

Caractérisation de lacunes d'oxygène dans les diélectriques à haute permittivité à destination des transistors « High-k Metal Gate ».

La présence de lacunes d'oxygène dans les diélectriques est supposée dégrader les propriétés électriques des transistors « high-k metal gate ». Nous avons donc étudié les possibilités d'une nouvelle méthodologie pour analyser ces défauts dans des couches minces de HfO₂. Il s'agit d'utiliser des techniques optimisées pour la caractérisation de nano-dispositifs i.e. la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) en microscopie électronique en transmission et la cathodoluminescence (CL) calibrées par la spectroscopie d'annihilation de positons (PAS). Des films de HfO₂ ont été déposés par ALD et PVD sur des substrats de silicium. Pour les besoins du PAS, des couches d'épaisseur (10 à 100 nm) supérieure au standard de la nanoélectronique ont été élaborées. D'après leurs analyses par DRX, RBS/NRA, MEB, TEM. Ces couches présentent majoritairement une structure complexe et un excès d'oxygène important. Les résultats PAS dépendent de la technique de dépôt et du traitement thermique. Leur comparaison avec des caractérisations électriques sur les couches les plus minces indique la génération de champs électriques dans la couche, à l'interface avec le substrat et dans le substrat. Ces observations confirment la présence de charges évoquée dans la littérature. Ces études ont permis de mettre au point la méthodologie et les conditions d'acquisition et d'analyse des spectres EELS et CL. Ceux-ci dépendent de la technique de dépôt et du traitement thermique. Cependant la qualité des couches n'a pas permis d'isoler les effets de la stœchiométrie. Ce travail ouvre de nombreuses perspectives pour approfondir la compréhension des phénomènes se déroulant au sein des nano-dispositifs.

Mots clés : diélectrique, défauts ponctuels, spectroscopie d'annihilation de positons, EELS, cathodoluminescence

Characterization of oxygen vacancies in high-k dielectrics used in HKMG stacks.

The presence of oxygen vacancies in high-k oxides is foreseen to have detrimental effects in high-k metal gate MOS transistors. To validate this hypothesis, we investigate the possibility of using electron energy loss spectroscopy in an electron transmission microscope (EELS) and the cathodoluminescence (CL) calibrated by the positron annihilation spectroscopy (PAS) to analyze these defects in thin HfO₂ layers.

To develop this methodology, HfO₂ films have been deposited both by ALD and PVD on silicon substrates. To make the samples adapted to the PAS depth resolution, the layers thicknesses (10 to 100 nm) are higher than those used in microelectronics. According to XRD, RBS/NRA, MEB, TEM results, these layers present a complex structure and a large excess of oxygen.

PAS results depend both on the deposition technique and on the heat treatment. They evidence the presence of electric fields in the oxide layer or at the interface with the substrate. Electrical measurements in the thinnest layers, confirm the presence of charges in the oxide layer as already mentioned in the literature. The sign of these charges changes with heat treatment and is in agreement with the PAS results.

EELS improved data acquisition has been developed. The EELS and CL spectra have been analyzed using a systematic methodology allowing to extracting characteristic parameters. They depend on the deposition technique and the heat treatment. However, due to the poor quality of the layers, it has not been possible to isolate the effects of the stoichiometry. This work opens many perspectives to improve knowledge on phenomena occurring in devices.

Keywords : dielectrics, punctual defects, positron annihilation spectroscopy, EELS, cathodoluminescence



**LABORATOIRE CEMHTI : Conditions Extrêmes et
Matériaux : Haute Température et Irradiation**

**3A rue de la Férolierie 45071 Orléans cedex 2
,FRANCE**

