



HAL
open science

Propriétés de stockage de charges de nanocristaux de germanium incorporés dans des couches de silice par implantation ionique

S. Duguay

► **To cite this version:**

S. Duguay. Propriétés de stockage de charges de nanocristaux de germanium incorporés dans des couches de silice par implantation ionique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg I, 2006. Français. NNT: . hal-00211889

HAL Id: hal-00211889

<https://hal.science/hal-00211889>

Submitted on 29 Apr 2019

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

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

N° d'ordre :

École Doctorale Mathématiques, Sciences de
l'Information et de l'Ingénieur

ULP – INSA – ENGEES

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I
Discipline : Electronique, Electrotechnique et
Automatique
Spécialité : Micro-électronique

par

Sébastien DUGUAY

**Propriétés de stockage de charges de nanocristaux
de germanium incorporés dans des couches
de silice par implantation ionique**

Soutenue publiquement le 29 novembre 2006

Membres du jury

Directeur de thèse : M. Jean-Jacques GROB, Directeur de recherche (InESS)

Co-Directeur de thèse : M. Abdelilah SLAOUI, Directeur de recherche (InESS)

Rapporteur interne : Mme Anne-Sophie CORDAN, Professeur (InESS)

Rapporteur externe : Mme Isabelle BERBEZIER, Directrice de recherche (L2MP)

Rapporteur externe : M. Alain Claverie, Directeur de recherche (CEMES)

Examineur : M. Jacques Gautier, Ingénieur/docteur (CEA/LETI)

Membre invité : M. Abdelkader Souifi, Professeur (LPM)

A Pilar et Lucia

Remerciements

Je remercie en tout premier lieu M. Daniel Mathiot, directeur de l'InESS, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime ma gratitude à Anne-Sophie Cordan, Isabelle Berbezier, et Alain Claverie d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Jacques Gautier et Abdelkader Souifi pour leur participation à la soutenance de thèse.

Bien entendu, je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse, Jean-Jacques Grob et Abdelilah Slaoui pour tout ce qu'ils m'ont apporté durant ces trois années, tant sur le point de vue scientifique que personnel. Merci également pour le temps passé à corriger cette thèse. Merci également aux personnes des laboratoires avec lesquelles nous avons pu collaborer (Metz, Lyon, Croatie).

De manière générale, merci à toutes les personnes du laboratoire ou d'ailleurs ayant participé de près ou de loin à ce travail et à leur aide précieuse. Elles ont bien entendu déjà été personnellement remerciées.

Merci également à toutes les personnes que j'ai côtoyées durant ces trois années, que cela soit dans le laboratoire, ou dans mes activités d'enseignement.

Merci également à mes parents, grands-parents et ma sœur pour leur soutien sans faille.

Merci également à Pila, avec qui nous formons une vraie famille depuis l'arrivée de Lucia à la fin de ma deuxième année de thèse. Elle fait depuis notre bonheur et est notre fierté. Merci également à elles d'avoir supporté le difficile passage de l'écriture de la thèse

Bref, merci à tous.

Table des matières

Introduction générale.....	- 1 -
Chapitre I Mémoires Flash et évolutions : mémoires à nanocristaux par implantation ionique	- 6 -
<i>I.1 Les mémoires Flash : vers des mémoires à nanocristaux ?</i>	<i>- 7 -</i>
I.1.1 Principe de fonctionnement des mémoires Flash	- 8 -
I.1.2 Limites des mémoires à grille flottante et perspectives d'évolutions	- 9 -
I.1.2.1 Modes de conduction à travers une couche de SiO ₂	- 10 -
I.1.2.2 Limites des mémoires Flash actuelles.....	- 11 -
I.1.2.3 Evolution des mémoires Flash	- 11 -
I.1.3 Les mémoires à nanocristaux	- 12 -
I.1.4 Nanocristaux semiconducteurs : particularités physiques	- 14 -
I.1.5 Méthode de fabrication des mémoires à nanocristaux.....	- 17 -
I.1.5.1 Formation de nanoparticules par dépôt.....	- 17 -
I.1.5.2 Synthèse sous forme d'aérosol.....	- 18 -
I.1.5.3 Synthèse par démixtion d'une solution sursaturée.....	- 19 -
<i>I.2 La synthèse de nanocristaux par faisceau d'ions.....</i>	<i>- 20 -</i>
I.2.1 Distribution des ions implantés dans la matrice hôte	- 21 -
I.2.2 Formation de particules lors du recuit	- 23 -
I.2.3 La germination (nucleation) :	- 25 -
I.2.4 La croissance (coarsening) :	- 27 -
I.2.5 Le mûrissement d'Ostwald (Ostwald ripening) :	- 28 -
<i>I.3 Implantation du germanium dans le SiO₂ : une bibliographie.....</i>	<i>- 31 -</i>
I.3.1 Influence du recuit sur le Ge implanté.....	- 32 -
I.3.2 Implantation de germanium et endommagement de la matrice de SiO ₂	- 35 -
I.3.2.1 Structure de base du SiO ₂	- 36 -
I.3.2.2 Défauts induits par l'implantation de Ge dans le SiO ₂	- 36 -
I.3.3 La synthèse par faisceau d'ion pour les composants mémoires.....	- 38 -
<i>I.4 Conclusion</i>	<i>- 40 -</i>
<i>Références :</i>	<i>- 42 -</i>

Chapitre II Techniques de préparation et d'analyse des couches implantées.....	- 47 -
<i>II.1 Préparation des échantillons</i>	<i>- 47 -</i>
II.1.1 La matrice hôte	- 47 -
II.1.2 Implantation du germanium.....	- 48 -
II.1.2.1 Avantages et inconvénients de l'implantation ionique.....	- 48 -
II.1.2.2 Extraction du germanium.....	- 48 -
II.1.2.3 Estimation des profils d'implantation.....	- 49 -
II.1.2.4 Implantation à moyenne et basse énergie.....	- 49 -
II.1.3 Systèmes de recuits.....	- 50 -
II.1.4 Echantillons réalisés	- 51 -
II.1.4.1 Influence de la température de recuit	- 51 -
II.1.4.2 Influence de l'énergie d'implantation	- 52 -
II.1.4.3 Influence de la dose d'implantation	- 52 -
II.1.4.4 Influence de l'ambiance de recuit	- 52 -
<i>II.2 Techniques d'analyses structurales.....</i>	<i>- 53 -</i>
II.2.1 Microscopie électronique à transmission.....	- 53 -
II.2.1.1 Description.....	- 53 -
II.2.1.2 Techniques d'imagerie	- 54 -
II.2.1.3 Préparation des échantillons pour l'imagerie.....	- 56 -
II.2.2 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).....	- 56 -
II.2.3 Spectroscopie de photoluminescence	- 58 -
II.2.4 Ellipsométrie spectroscopique (SE).....	- 59 -
<i>II.3 Techniques d'analyses électriques</i>	<i>- 61 -</i>
II.3.1 Rappel sur la théorie des capacités MOS.....	- 61 -
II.3.1.1 Capacité MOS idéale	- 62 -
II.3.1.2 Les charges dans l'oxyde	- 65 -
II.3.1.3 Réalisation des échantillons pour les mesures C-V	- 67 -
II.3.1.4 Système de mesure utilisé.....	- 67 -
II.3.2 Microscopie en champ proche : microscopie à sonde Kelvin.....	- 68 -
II.3.2.1 La microscopie à sonde de Kelvin (SKM).....	- 68 -
II.3.2.2 Méthode d'injection de charges et extraction des informations.....	- 69 -
II.3.2.3 Inconvénients de la technique	- 70 -
<i>II.4 Conclusion</i>	<i>- 70 -</i>
<i>Références :</i>	<i>- 72 -</i>

Chapitre III Synthèse de nanocristaux de Ge par faisceau d'ions dans du SiO₂ : étude structurale - 74 -

<i>III.1 Etudes préliminaires : redistribution du germanium dans le SiO₂</i>	- 74 -
III.1.1 Analyse MET et RBS	- 74 -
III.1.2 Mesures en ellipsométrie spectroscopique.....	- 77 -
<i>III.2 Couches minces : Evolution avec la température de recuit</i>	- 82 -
III.2.1 Analyse structurale	- 84 -
III.2.2 Spectroscopie en photoluminescence	- 89 -
<i>III.3 Influence de l'énergie d'implantation</i>	- 91 -
<i>III.4 Influence de la dose d'implantation</i>	- 95 -
<i>III.5 Influence de l'ambiance de recuit</i>	- 101 -
III.5.1 Recuits sous vide	- 101 -
III.5.2 Recuits sous atmosphère d'hydrogène (Ar-H ₂)	- 102 -
III.5.3 Discussion.....	- 103 -
<i>III.6 Conclusion</i>	- 104 -
<i>Références</i>	- 105 -

Chapitre IV Caractérisation électrique des structures MOS contenant des nanocristaux de Ge... - 107 -

<i>IV.1 Caractéristiques C-V sur les structures implantées: évolution avec la température de recuit</i> -	107 -
IV.1.1 Influence de la température de recuit sur les charges parasites.....	- 108 -
IV.1.1.1 Charges d'interface	- 109 -
IV.1.1.2 Charges piégées dans le volume.....	- 109 -
IV.1.2 Conclusion	- 111 -
<i>IV.2 Chargement des couches de nanocristaux</i>	- 112 -
IV.2.1 Mémoires à nanocristaux : Chargement	- 112 -
IV.2.1.1 Types de charges stockées	- 113 -
IV.2.1.2 Décalage de tension de bande-plate	- 113 -
IV.2.1.3 Champs dans l'oxyde tunnel et transparence	- 114 -
IV.2.2 Méthodes de mesure du chargement des ncx.....	- 115 -
IV.2.2.1 Effet mémoire : hystérésis.....	- 116 -
IV.2.2.2 Méthode expérimentale de l'étude du chargement.....	- 117 -
IV.2.3 Chargement des échantillons implantés Ge : Influence de la température de recuit.....	- 119 -
IV.2.3.1 Présence de l'effet mémoire : étude en température	- 119 -
IV.2.3.2 Etude de la cinétique de chargement.....	- 121 -
IV.2.3.3 Discussion sur la cinétique de chargement.....	- 124 -
IV.2.4 Influence de l'énergie et la dose d'implantation.....	- 125 -
IV.2.5 Conduction à travers les couches implantées.....	- 127 -

IV.2.6	Conclusion	- 128 -
<i>IV.3</i>	<i>Déchargement des nanocristaux de germanium</i>	<i>- 129 -</i>
IV.3.1	Mesure capacitives.....	- 130 -
IV.3.1.1	Méthode expérimentale de mesure de la décharge.....	- 130 -
IV.3.1.2	Mesure de la rétention sur les échantillons implantés Ge	- 131 -
IV.3.2	Etude électrique par microscopie en champ proche.....	- 133 -
IV.3.2.1	Echantillon de référence implanté Si.....	- 134 -
IV.3.2.2	Etude des échantillons implantés Ge.....	- 135 -
IV.3.2.3	Echantillons recuits sous vide	- 136 -
<i>IV.4</i>	<i>Discussion et conclusion</i>	<i>- 137 -</i>
IV.4.1	Origine de la décharge logarithmique.....	- 137 -
IV.4.2	Origine du faible temps de déchargement	- 137 -
	<i>Références</i>	<i>- 140 -</i>
	Conclusions et perspectives	- 142 -

Introduction générale

Depuis le début des années 90, les nanosciences et les nanotechnologies ont connu un essor considérable. Elles sont maintenant présentes dans de nombreux domaines comme la biologie, la micro- et l'optoélectronique, la chimie ou encore l'optique. L'engouement pour ces nouvelles technologies s'est accompagné du développement d'instruments d'observation, de manipulation et de mesure pour sonder la matière à l'échelle du nanomètre, notamment avec les divers microscopes à champ proche ou les microscopes électroniques.

Cependant, avant de les utiliser dans des nanotechnologies, il s'agit d'abord de fabriquer des nanomatériaux. Le préfixe nano se réfère au minimum à l'une de leurs dimensions, comprise entre 1 et 100 nm. Ils se caractérisent souvent par des propriétés électriques, chimiques, optiques et magnétiques différentes du matériau massif. Ces propriétés nouvelles les rendent intéressants pour quantité d'applications, notamment pour le stockage d'information, l'imagerie couleur, le marquage biologique, la réfrigération magnétique ou les ferro-fluides.

Dans le domaine de l'électronique, depuis leur invention, les circuits intégrés n'ont cessé de voir leurs dimensions caractéristiques diminuer. Cette réduction, souvent représentée par un nombre de transistors par puce, est généralement connue sous le nom de loi de Moore (Figure 1). De nos jours, cette réduction continue aboutit, par exemple, à une longueur de grille d'un transistor métal-oxyde-semiconducteur (MOS) inférieure à 100 nm. Plus impressionnant encore, l'épaisseur du diélectrique de grille est maintenant de l'ordre du nanomètre. Ces dimensions font qu'il n'est plus possible de négliger certains effets quantiques dans les dispositifs récents.

A ce rythme, il est donc fortement probable que des objets ou des structures semi-conductrices de taille nanométrique seront utilisées dans les prochaines générations de composants électroniques. D'une part, des phénomènes physiques particuliers dus à leur faible taille, comme le blocage de Coulomb, permettront de ne mettre en jeu qu'une quantité contrôlée d'électrons. D'autre part, ils devraient permettre d'améliorer les performances de certains dispositifs actuels comme les mémoires non-volatiles.

Cependant, afin d'obtenir les effets souhaités, il est nécessaire d'obtenir un bon contrôle des caractéristiques de ces nano-objets : leur taille, leur densité ainsi que, pour certaines applications, leur position. En microélectronique, il est typiquement admis que la taille de ces nanostructures ne doit pas dépasser 10 nm, ce qui est largement en-dessous de ce qui peut être

réalisé en photolithographie et à la limite des performances de la lithographie électronique. C'est pour cela que la majorité des travaux s'orientent vers la synthèse de nanostructures auto-assemblées, dont les paramètres sont contrôlés lors de leur fabrication.

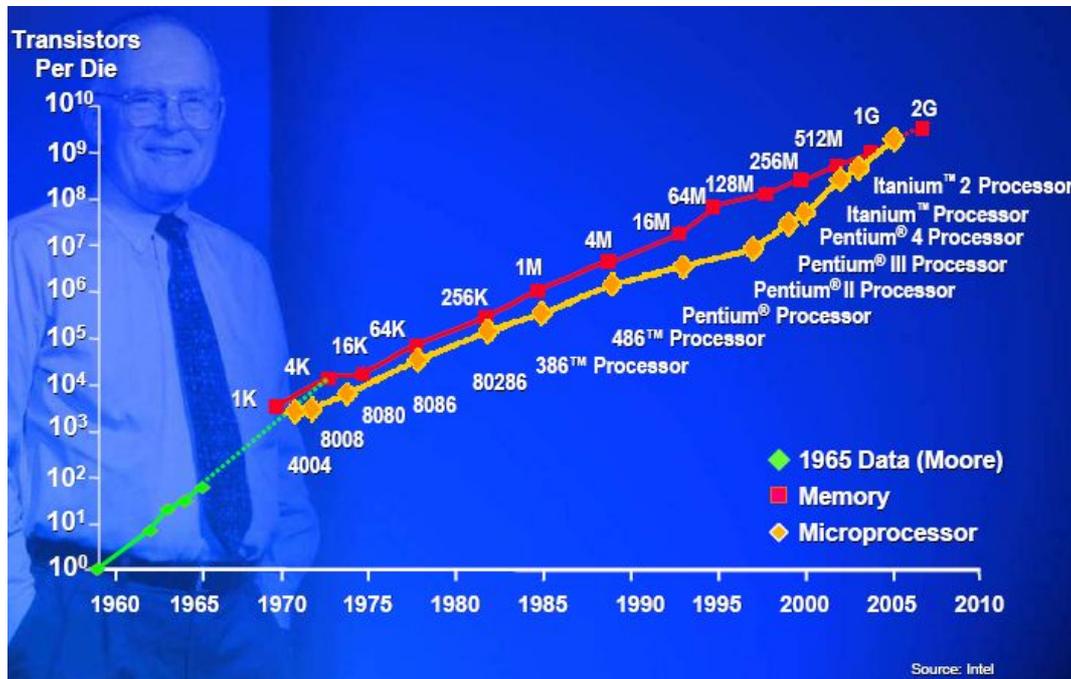


Figure 1 Nombre de transistors par puce en fonction des années de production pour les processeurs (losanges orangés) et les mémoires (carrés rouges). Cette évolution est connue sous le nom de Loi de Moore. Gordon Moore avait en effet prédit dans les années 60 cette augmentation exponentielle (losanges verts). [source www.intel.com]

Il existe une grande variété de méthodes basées sur l'auto-organisation pour synthétiser des nanoparticules. L'une d'elles, l'implantation ionique, est un procédé courant en microélectronique qui, avantage unique, permet d'introduire une quantité contrôlée d'atomes à l'endroit souhaité. L'implantation ionique, tout naturellement, a donc été appliquée à la réalisation de nanostructures et son utilisation pour fabriquer des mémoires non-volatiles a commencé à être étudiée. Le travail présenté dans cette thèse est une contribution à ce développement.

Dans le premier chapitre, nous aborderons les raisons qui nous ont fait choisir l'implantation ionique de germanium dans la silice pour les applications à l'effet mémoire. Après avoir expliqué plus en détails l'intérêt qu'il y a à utiliser les nanocristaux pour les composants mémoires, les différentes méthodes de fabrication relevées dans la littérature ainsi que leurs avantages/inconvénients seront brièvement décrites. Les phénomènes de confinement et les propriétés spécifiques des nanocristaux de Ge seront également présentés.

Après une introduction de la technique d'implantation ionique, les mécanismes de création des nanocristaux par cette méthode seront décrits. Les phénomènes de germination et de croissance, menant à la formation des nanocristaux au sein de la matrice de silice, seront détaillés. La suite du chapitre sera consacrée à une bibliographie sur la formation des nanocristaux de germanium par implantation dans des couches de SiO₂. Puis nous conclurons sur les raisons qui ont motivé le choix de ce type d'implantation pour réaliser des mémoires à nanocristaux.

Le second chapitre présente les matériaux et les outils utilisés dans ce travail, d'abord en ce qui concerne l'élaboration des nanocristaux, à savoir la matrice hôte (le SiO₂), l'implanteur et les différents appareils de recuit. Ensuite sont décrites les méthodes de caractérisation structurales utilisées au cours de cette thèse, notamment les deux techniques les plus employées que sont la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et la microscopie électronique en transmission (MET). Des techniques complémentaires, l'ellipsométrie spectroscopique et les mesures de photoluminescence y sont également évoquées. La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux caractérisations électriques des structures formées. La théorie de la capacité MOS y est notamment approfondie. Enfin, la technique de microscopie à sonde Kelvin est décrite.

Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats concernant l'insertion d'une couche de nanocristaux de germanium dans une structure SiO₂ sur silicium, en particulier l'influence des paramètres d'implantation du germanium et des conditions du recuit. Le chapitre commence par le comportement du germanium dans des couches épaisses de SiO₂, le but étant de comprendre les phénomènes de redistribution mis en jeu et le comportement des défauts résiduels dans la silice. Deuxièmement, les paramètres structuraux des nanocristaux (position, taille, densité) obtenus dans des couches plus adaptées aux applications mémoires sont analysés. La redistribution du Ge dans les couches minces de SiO₂ en fonction des paramètres de recuits (température, ambiance) et d'implantation (dose, énergie) et la formation de nanocristaux y sont particulièrement étudiées. Les caractéristiques physiques des nanocristaux (taille, densité, position) sont déduites des analyses structurales afin de les corréler aux caractérisations électriques.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés électriques des structures réalisées par implantation de germanium. L'influence des paramètres de recuit et

d'implantation sur les caractéristiques capacité-tension est particulièrement étudiée. Celles-ci permettent en effet d'avoir des informations sur la guérison de la matrice implantée, sur les caractéristiques de chargement ou encore sur les propriétés de rétention des structures mémoires. Finalement, les propriétés de rétention des charges stockées sont étudiées de manière plus locale avec la microscopie à sonde Kelvin.

Chapitre I

Mémoires Flash et évolutions :

mémoires à nanocristaux par implantation ionique

Le stockage de données a, de tous temps, été une des préoccupations majeures de l'homme. Par la peinture, la sculpture ou l'écriture, l'homme a pu laisser un héritage aux générations postérieures. Mais les supports correspondants restent soumis aux aléas du temps. Destinée dans un premier temps aux calculs et au stockage de données scientifiques, l'informatique a rapidement atteint et transformé le monde des entreprises avant de toucher le grand public en ce qui concerne l'enregistrement d'images, de sons ou de documents. Le stockage de données a ainsi connu de nombreuses évolutions depuis les premières cartes perforées : disques durs inventés au milieu des années 50, bandes magnétiques, mémoires à accès aléatoires (RAM) créées par Intel en 1969 pour équiper son premier microprocesseur, disquettes ou autres disques optiques.

Aujourd'hui, on peut distinguer quatre grandes familles de techniques d'enregistrement :

- Les mémoires sur circuits intégrés (RAM, mémoires Flash), encore appelées mémoires à état solide car elles ne comprennent aucune partie mécanique;
- Les techniques magnétiques basées sur le principe de l'aimantation d'une couche magnétique (disques durs, disquettes, etc...);
- Les techniques optiques avec gravure des informations sur une surface (disque) par modification physique de la couche d'enregistrement et lecture par système optique.
- Les techniques émergentes : les mémoires ferroélectriques profitant du champ électrique présent dans certains atomes et de son orientation (FRAM ou FeRAM), les mémoires magnéto-résistives qui stockent des données suivant une orientation parallèle ou antiparallèle de petites zones dans des matériaux ferromagnétiques (MRAM) et les mémoires Ovonic Unified Memory (OUM) qui fonctionnent sur le principe d'un matériau qui peut commuter entre des phases cristallines et amorphes.

On distingue aujourd'hui deux familles de mémoires à semiconducteurs :

- Les mémoires dites vives (type RAM), qui sont de plus en plus denses et rapides, ne sont pas capables de conserver l'information sans alimentation électrique : les données doivent être en permanence réécrites ;

- Les mémoires dites mortes (ROM pour mémoire à lecture seule), qui contiennent des données indispensables au démarrage des machines informatiques.

Ces dernières ont connu de nombreuses évolutions technologiques. Au départ non modifiables, elles sont devenues tour à tour programmables (PROM), programmables électriquement et effaçables par ultra-violet (EPROM) et finalement électriquement effaçables (EEPROM). La mémoire dite « Flash » représente la synthèse de l'EPROM et l'EEPROM car elle est programmée et effacée électriquement.

La première cellule basée sur ce concept a été présentée en 1979 par Guterman et al [1]. Contrairement aux EEPROM classiques, utilisant 2 à 3 transistors par bit à mémoriser, la mémoire Flash n'utilise qu'un seul transistor. D'autre part l'EEPROM peut-être écrite et lue mot par mot, alors que la mémoire Flash ne peut être effacée que par page (la taille des pages étant en constante diminution). Enfin la densité de la mémoire Flash est plus importante, ce qui permet la réalisation de puces contenant plusieurs centaines de mégaoctets, voire maintenant plusieurs gigaoctets.

Les mémoires Flash sont rapidement devenues les seules mémoires non-volatiles à base de semiconducteur sur le marché. Elles sont très présentes dans les applications mobiles du fait de leur forte intégration. Malheureusement, les mémoires flash sont assez lentes d'accès (environ 1 microseconde, contre quelques dizaines de nanosecondes pour les RAM), et de surcroît ne supportent qu'un nombre de cycles de lecture/écriture limité (environ 1 million de cycles). Par exemple, utilisée comme mémoire principale d'un PC, une mémoire flash commencerait à se détériorer après seulement quelques semaines.

Le caractère non volatile d'une mémoire est essentiel : il permet d'une part de diminuer considérablement la consommation énergétique de l'appareil (puisque'il n'est pas nécessaire de réécrire en permanence l'information pour ne pas la perdre) et d'autre part de conserver sans alimentation des instructions essentielles au fonctionnement de l'appareil électronique, notamment à son allumage. Ainsi, un ordinateur muni de mémoire vive non volatile pourrait retrouver à l'allumage sa configuration avant extinction instantanément, sans période de démarrage et de chargement du système en mémoire.

1.1 Les mémoires Flash : vers des mémoires à nanocristaux ?

La précédente section a défini le contexte industriel des mémoires non-volatiles et plus particulièrement celui des mémoires Flash. Cette partie décrit le principe de fonctionnement de la cellule de base de la mémoire Flash et expose ses évolutions et les limites de cette

technologie ainsi que les solutions technologiques envisageables pour repousser ses limites, voire la remplacer.

1.1.1 Principe de fonctionnement des mémoires Flash

La technologie Flash fonctionne par stockage d'électrons dans une couche mince de poly-silicium en suspension dans un oxyde, sous une grille de contrôle d'un transistor métal-oxyde-semiconducteur (MOS). Cette couche mince de poly-silicium déposée par CVD est appelée «grille flottante». Elle est électriquement isolée du canal et de la grille de contrôle par le diélectrique (oxyde, nitrure de silicium,...) environnant. Pour plus de clarté, la structure de la mémoire Flash ainsi qu'une coupe en microscopie électronique sont montrées sur la Figure 2.

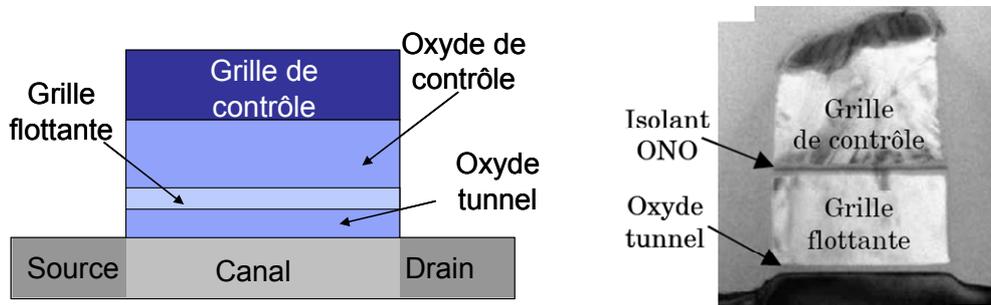


Figure 2 Schéma d'une mémoire Flash et vue en coupe par microscopie électronique d'une de ces mémoires. [2]

On distingue alors trois modes de fonctionnement d'une mémoire Flash : premièrement, l'écriture qui consiste en l'injection de charges venant du canal dans la grille flottante. Les tensions utilisées sont supérieures à la dizaine de volts ; deuxièmement, l'effacement entre la grille et la source. La tension utilisée étant du même ordre de grandeur que pour l'opération précédente mais de signe opposé ; troisièmement, la lecture qui se fait à une tension de grille intermédiaire qui permet de connaître, par mesure du courant de drain à une tension drain source constante, l'état de charge de la mémoire.

D'après la théorie du transistor MOS [3], la tension de seuil V_S peut s'exprimer en fonction de la tension de bande-plate V_{fb} (couramment appelée flat-band voltage) de la capacité MOS de la manière suivante :

$$V_S = V_{fb} + 2\Phi_F + \frac{|Q_D|}{C_{ox}} = \Phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} - \frac{Q_T}{\epsilon_{ox}} d_i + 2\Phi_F + \frac{|Q_D|}{C_{ox}} \quad (I.1)$$

où Φ_F est le potentiel de Fermi dans le substrat, Φ_{ms} le travail de sortie métal/semiconducteur, Q_{ox} est la charge fixe à l'interface du substrat et de l'oxyde tunnel, Q_D est la charge de déplétion dans le substrat silicium, Q_T est la charge stockée dans l'oxyde de contrôle à une

distance d_i de la grille, C_{ox} est la capacité entre la grille et le substrat et ϵ_{ox} la constante diélectrique de l'oxyde. La tension de bande-plate V_{fb} n'est que brièvement évoquée mais nous reviendrons sur son importance dans le chapitre II.

Le décalage induit par le stockage de la charge Q_T est alors donné par :

$$\Delta V_S = -\frac{Q_T}{\epsilon_{ox}} d_i \quad (I.2)$$

Les charges stockées étant des électrons, le décalage de tension de seuil se fait donc vers les tensions positives comme indiqué sur la Figure 3. Lorsque la cellule est effacée le canal est conducteur. Lorsque la mémoire est écrite, le canal est fermé et le courant entre les deux électrodes source et drain est quasi-nul. Cette contradiction est d'ailleurs à l'origine des noms de la logique des mémoires NAND et NOR (Not-AND et Not-OR). De plus, le décalage de tension de seuil dépendant de la charge stockée, il est envisagé d'utiliser cette propriété pour créer des mémoires multi-niveaux, c'est-à-dire que l'information dépendra non plus de l'état de charge mais de la quantité de charges.

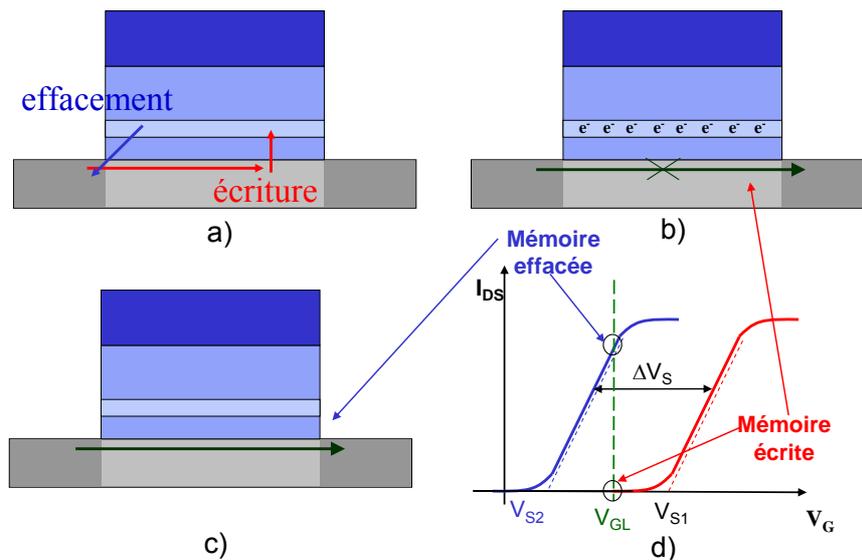


Figure 3 Principe de fonctionnement d'une mémoire Flash : a) écriture et effacement de la mémoire, b) mémoire écrite, c) mémoire effacée, d) caractéristiques $I_{DS}(V_{GS})$ correspondant aux états b et c.

1.1.2 Limites des mémoires à grille flottante et perspectives d'évolutions

L'oxyde de silicium n'étant pas un isolant parfait, il existe plusieurs mécanismes de passage de charges du canal en silicium vers la grille flottante à travers un oxyde fin. Ces mécanismes permettent la charge et la décharge des porteurs dans la grille flottante en polysilicium des mémoires Flash.

Cependant, pour l'écriture, l'injection d'électrons « chauds » est possible. Ces électrons sont en effet accélérés dans le canal par l'application d'une tension de drain et une tension de grille leur permet d'acquérir une énergie suffisante pour « sauter » la barrière de potentiel. Ce mode d'injection de charges dans la grille, impossible à appliquer à l'effacement, permet de réduire considérablement le temps d'écriture.

En ce qui concerne la conduction par effet tunnel direct, elle ne devient prépondérante qu'à travers des oxydes très fins (entre 4 et 5 nm, suivant le champ appliqué au SiO₂). Les électrons, ayant une énergie inférieure à 3 eV, franchissent la barrière d'énergie due à l'oxyde en passant de la bande de conduction du Si du canal directement dans la bande de conduction de la grille flottante sans entrer dans la bande de conduction de l'oxyde. Il est pratiquement impossible de transférer des électrons par tunnel direct car il est difficile d'approcher la grille flottante à des distances de l'ordre de quelques nanomètres (2-4 nm) du canal.

1.1.2.2 Limites des mémoires Flash actuelles

On estime que le paramètre critique qu'est l'épaisseur d'oxyde tunnel, du fait des charges le traversant lors des opérations d'écriture/effacement, va atteindre sa limite vers 7-8 nm. En dessous de cette valeur, les propriétés de rétention de charge des composants se dégradent exponentiellement. Ceci est principalement dû à des pièges générés dans l'oxyde tunnel par les mécanismes d'injection de charges par électrons chauds ou par processus Fowler-Nordheim lors des cycles d'écriture/effacement. Ces pièges induisent alors des mécanismes de conduction assistés communément appelés SILC [5] (stress-induced leakage current ou courants de fuites induits par contrainte à fort champ). La grille flottante étant continue, un défaut placé sous la grille va en quelques sortes permettre aux charges stockées, et donc à l'information, de s'échapper. De ce fait, il devient difficile de réduire l'épaisseur d'oxyde tunnel sans perdre les propriétés électriques des mémoires.

1.1.2.3 Evolution des mémoires Flash

En raison d'investissements grandissants à mettre en œuvre, les professionnels du secteur des semiconducteurs se sont réunis et ont créé depuis 1999, l'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS). Rédigée par un consortium international d'entreprises, l'ITRS est le document de référence du secteur microélectronique, mettant en lumière les principales barrières au développement de nouvelles générations de composants, de manière à respecter un cycle d'évolution suivant la loi de Moore (doublement de la densité de transistor

sur puce tous les 18 mois). C'est comme une carte routière (roadmap) de l'évolution des technologies à base de semi-conducteurs.

La mémoire Flash ayant la structure de base d'un transistor MOS, elle suit donc la loi énoncée par Gordon Moore en 1965, comme indiqué dans le Tableau 1. A l'heure actuelle, l'épaisseur de l'oxyde tunnel dans les mémoires Flash est de l'ordre de 7 nm. La tension appliquée à la grille, de l'ordre d'une dizaine de volts, demeure trop grande et les défauts SILC sont toujours présents, ce qui implique une consommation trop élevée et des temps de rétention trop faibles. La réduction des dimensions physiques et des tensions d'utilisation imposées par l'ITRS implique que de nouvelles solutions technologiques soient trouvées au-delà du nœud technologique 45 nm. On peut distinguer deux catégories d'innovations :

1) Les technologies évolutives basées sur des variations de l'architecture de grille flottante (mémoires à nanocristaux, mémoires silicium-oxyde-nitride-oxyde-silicium (SONOS), utilisation de diélectriques à haute permittivité...)

2) Les technologies perturbatrices, basées sur les technologies émergentes. On peut ainsi trouver des mémoires magnétiques (MRAM), le stockage ferroélectrique (FRAM) ou les matériaux à changement de phase (PCM).

Année de production		2005	2007	2010	2012	2015	2020
Technologie Flash NOR/NAND - F (nm)		80/76	65/57	45/40	35/32	25/23	14/13
Flash NOR	Taille de cellule (μm^2)	0,064	0,042	0,021	0,013	0,0073	0,0026
	Epaisseur équivalente d'oxyde tunnel (nm)	8-9	8-9	8	8-9	7-8	7-8
	Epaisseur équivalente d'oxyde de contrôle (nm)	13-15	13-15	10-12	10-12	7-8	7-8
Flash NAND	Taille de cellule (μm^2)	0,028	0,019	0,008	0,006	0,003	0,001
	Epaisseur équivalente d'oxyde tunnel (nm)	7-8	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7
	Epaisseur équivalente d'oxyde de contrôle (nm)	13-15	10-13	10-13	10-13	9-10	9-10

Tableau 1 Prévisions ITRS concernant les mémoires Flash. [source : ITRS 2005 : <http://www.itrs.net/>]

Ces innovations ont pour but, à terme, de réduire les tensions d'utilisation, augmenter les vitesses d'écriture/effacement/lecture, améliorer la fiabilité des composants, avec en ligne de mire la réalisation d'une mémoire « universelle », c'est-à-dire, une mémoire ayant les propriétés d'une RAM et d'une ROM réunies.

1.1.3 Les mémoires à nanocristaux

D'après les constatations précédentes, Tiwari et al., sur une idée de Yano [6], ont proposé en 1995 de remplacer la grille flottante en poly-silicium par une rangée de nanocristaux (abréviation ncx) de silicium isolés les uns des autres [7]. Le remplacement de la grille flottante continue par cette grille granulaire a de nombreux avantages. La Figure 5 présente

les différences entre la structure d'une mémoire Flash actuelle et celle d'une mémoire à ncx, telle que proposée par Tiwari et al.

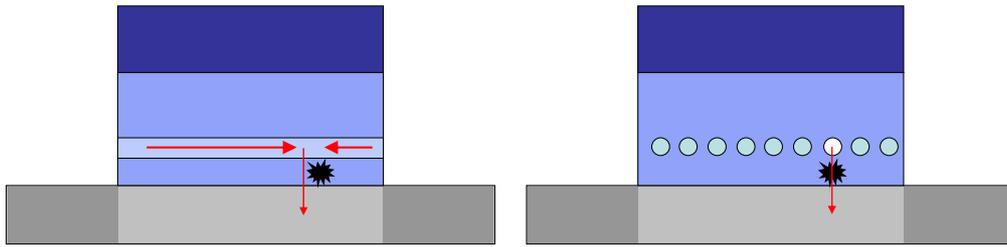


Figure 5 Schéma d'une mémoire Flash avec une grille flottante continue (gauche) et avec une grille flottante granulaire (à nanocristaux, droite). Un défaut dans l'oxyde tunnel n'engendre pas la décharge de la couche de ncx, ceux-ci étant électriquement isolés les uns des autres.

En effet, un seul défaut dans l'oxyde de grille ne déchargera qu'un nombre limité de nanocristaux. Le nombre de charges stockées dans la grille flottante et par conséquent l'état mémoire ne sera alors pas changé de façon significative. Du fait de son immunité plus grande aux défauts dans l'oxyde tunnel qu'une structure classique, il est alors possible de réduire l'épaisseur d'oxyde tunnel. En effet, cette réduction d'épaisseur influe directement sur les tensions et vitesses de programmation. Des tensions moins élevées impliquent par ailleurs une baisse des SILC et donc la fiabilité des composants est accrue. Le nombre de cycles d'écriture/effacement actuellement limité à 10^6 pourrait alors être augmenté d'un ou plusieurs ordres de grandeur.

De plus, l'utilisation de nanocristaux enrobés dans un oxyde comme éléments de stockage de charges présente en principe plusieurs avantages par rapport au stockage dans des défauts comme c'est le cas des mémoires SONOS. En particulier, un des principaux handicaps des mémoires SONOS, qui apparaissent comme les concurrents majeurs des mémoires à nanocristaux, est la faible profondeur des niveaux d'énergie (1-2 eV) contre 3 eV dans le cas des nanocristaux si on suppose que les charges sont stockées dans des nanocristaux et non à l'interface Si/SiO₂ [8]. On devrait donc en principe pouvoir obtenir de meilleures caractéristiques de rétention pour ces dernières.

D'un autre côté, cet oxyde doit demeurer suffisamment épais pour que la charge reste stockée dans les nanocristaux pendant une durée supérieure à celle imposée par les industriels (typiquement 85% de la charge restante après 10 ans). Le nombre de charges stockées dans les nanocristaux pourrait aussi être utilisé pour réaliser des mémoires multi-niveaux, chaque niveau correspondant à un électron par nanocristal. La capacité des mémoires ainsi programmées en serait fortement augmentée.

I.1.4 Nanocristaux semiconducteurs : particularités physiques

Les nanostructures sont caractérisées par des propriétés nouvelles et intéressantes qui peuvent être tout à fait différentes de celles du matériau massif. Plus la dimension de ces nano-objets diminue par rapport au matériau massif, plus l'écart entre leurs propriétés physiques devient important. Cette constatation a créé un engouement mondial, rassemblant plusieurs disciplines et différents domaines de recherche pour la synthèse et la caractérisation d'une grande variété de nanomatériaux. Cet effort de recherche a pour objectif non seulement de comprendre les propriétés fondamentales de ces nano-objets mais également de déterminer les nombreuses applications pouvant en découler.

Le confinement des porteurs de charge dans les semiconducteurs est obtenu par réduction des dimensions du matériau massif. Pour voir changer les propriétés de manière significative à cause du confinement, les dimensions doivent être réduites à une échelle inférieure à la centaine de nanomètres : on parle alors de nanostructures. En réduisant une, puis deux, puis trois dimensions, on obtient des films, des fils puis des boîtes. Les densités d'états quantiques et les dispersions d'énergie en fonction du vecteur d'onde pour les cas précédemment cités sont montrées sur la Figure 6.

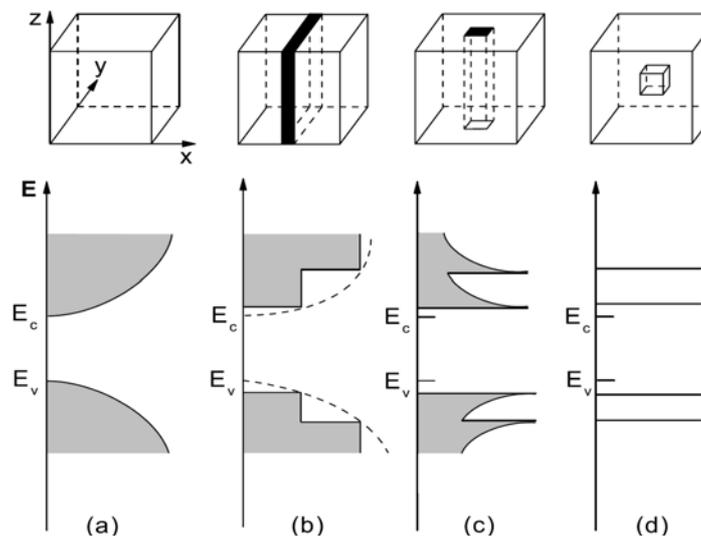


Figure 6 Densité d'état dans différentes configurations de confinement, (a) matériau massif, (b) puits quantique, (c) fil quantique, (d) boîte quantique. La bande de conduction E_c se divise en sous-bandes se chevauchant et devenant de plus en plus étroites avec le confinement des électrons dans les différentes directions [10].

Dans les boîtes quantiques, l'énergie ne varie plus de manière continue. C'est cette propriété des boîtes qui fait leur intérêt principal pour la réalisation de nombreuses applications. Ces boîtes quantiques peuvent également constituer, par de nombreux aspects,

des «atomes artificiels» [9]. Qui parle de confinement implique aussi un matériau confinant : les boîtes aussi bien que les fils et les films doivent être enrobés dans un matériau dans lequel les électrons ne peuvent s'échapper. Dans le cas des ncx de Si ou Ge pour application mémoire, l'enrobage isolant qu'est le SiO₂ n'offre aucun chemin de fuite pour l'électron comme pour le trou dans l'idéal, sauf par effet tunnel entre deux nanostructures.

Le confinement engendre également des phénomènes comme le renforcement des interactions électrostatiques et le blocage de Coulomb [11]. Ce phénomène et son application aux structures semiconductrices ont d'ailleurs été très bien étudiés théoriquement dans la thèse de Jonathan Sée [12]. Une étude théorique du blocage de Coulomb pour des nanocristaux de silicium enrobés dans un isolant est aussi en cours dans l'équipe d'Anne-Sophie Cordan au laboratoire InESS [13],[14].

Avec la diminution des dimensions, on prédit et on observe également un décalage de bande interdite du semi-conducteur dépendant fortement des dimensions des particules. Si la taille des particules devient de l'ordre de la longueur d'onde des porteurs de charge dans les bandes de conduction ou de valence, ces nanostructures peuvent être considérées comme des puits de potentiel pour ces porteurs. L'augmentation de la largeur de bande interdite a été modélisée par Brus [15] et peut s'exprimer en négligeant les termes de second ordre de la manière suivante :

$$\Delta E = E - E_{gap, massif} \square \frac{\hbar^2 \pi^2}{R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] \quad (I.3)$$

où m_e et m_h sont les masses effectives des électrons et des trous et R le rayon de la nanoparticule. Cette augmentation du niveau d'énergie est alors appelée énergie de confinement ou confinement quantique. L'évolution théorique de la largeur de bande interdite de différents types de nanocristaux sphériques en fonction de leur taille est montrée sur la Figure 7 pour différents matériaux semi-conducteurs [16].

Plus particulièrement, l'élaboration de nanocristaux de Ge, dont il est question dans cette thèse, a suscité un intérêt grandissant ces dernières années, même si la majorité des études ont porté sur le silicium, du fait de son utilisation courante. La formation de nanoparticules de Ge est intéressante car le Ge massif a une affinité électronique plus grande que celle du Si. Par conséquence, le minimum de la bande de conduction des nanocristaux de Ge est en dessous du minimum de la bande de conduction du canal de silicium de la structure MOS. Ceci permet de programmer la mémoire aux mêmes tensions mais doit théoriquement conduire à

des temps de rétention plus grands. En effet, la probabilité qu'un porteur revienne du nanocrystal dans le substrat par effet tunnel est théoriquement considérablement réduite.

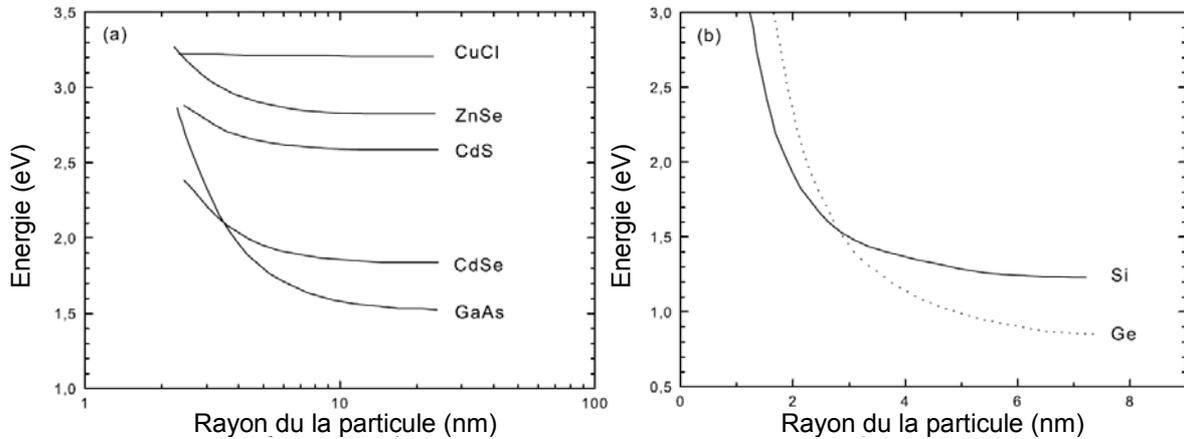


Figure 7 Evolution théorique de la largeur de bande interdite de différents types de nanocristaux sphériques en fonction de leur taille.

Le confinement quantique dans les nanocristaux de germanium a été démontré et mesuré notamment dans le travail de C. Boested [16] qui montre une augmentation de la largeur de bande interdite du Ge (0,66 eV pour le Ge massif) avec la diminution de la taille des nanocristaux formés. Cependant l'augmentation mesurée est moins importante que celle calculée ci-dessus. Cet effet de confinement pourrait être négatif, dans le cas des ncx de Ge, comparé au Si. Le confinement quantique définit en effet les conditions de rétention de charge dans les ncx car les états fortement confinés des porteurs se trouvent à une énergie plus haute que le bord de la bande de conduction du substrat de silicium et devraient donc faciliter le passage par effet tunnel vers le substrat. La taille optimale des nanocristaux a été estimée autour de 5 nm [8] car à cette taille les effets de confinement, qui pourraient influencer les caractéristiques de rétention par l'augmentation des niveaux d'énergie dans les nanocristaux de semiconducteurs, ne devraient pas être prépondérants.

Avec l'intérêt suscité par ces phénomènes physiques, de nombreuses méthodes de fabrication ont été mises au point pour produire des nanocristaux. On considère deux types d'approches, l'approche bottom-up, où l'on part de l'atome pour arriver à des objets plus gros et celle dite top-down, basée sur des techniques de lithographie ultimes. Pour une production de masse, les méthodes chimiques sont privilégiées alors que pour les applications électroniques qui nécessitent des densités de nanocristaux et des conditions spécifiques à la microélectronique, des techniques de dépôts ou d'implantation ionique sont utilisées. Le paragraphe suivant vise à décrire une partie des méthodes utilisées pour la fabrication spécifique des mémoires à nanocristaux.

1.1.5 Méthode de fabrication des mémoires à nanocristaux

Comme souligné dans les paragraphes précédents, la structure des mémoires à ncx implique le positionnement d'une rangée de ncx le long du canal, à moins d'une dizaine de nanomètres de l'interface. Le potentiel des techniques comme la lithographie par faisceau d'électrons ou plus récemment la nano-impression est important pour la fabrication de nanostructures de tailles caractéristiques inférieures à 30 nm. Mais la fabrication à grande échelle de réseaux de nanoparticules à haute-densité et de tailles inférieures à 20 nm reste un défi pour ce type d'approche.

C'est pour cette raison que la formation de nanoparticules de tailles inférieures à 10 nm avec une grande densité, ne peut être réalisée, dans l'état actuel des technologies, qu'avec des méthodes dites auto-organisationnelles. Trois méthodes de fabrication, compatibles avec la microélectronique, peuvent être distinguées : le dépôt de particule sur un substrat préalablement oxydé, la synthèse sous forme d'aérosols, et finalement la synthèse par démixtion d'une solution solide sursaturée. Nous nous intéresserons ici principalement aux nanostructures de Si et Ge, même si des études, moins nombreuses sont également disponibles concernant la formation de nanostructures organisées d'éléments métalliques pour applications mémoires.

1.1.5.1 Formation de nanoparticules par dépôt

Le dépôt de nanoparticules est principalement réalisé par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dont les étapes élémentaires sont décrites sur la Figure 8.a. La CVD est en effet une méthode fiable, efficace et compatible pour le dépôt de couches propres de semiconducteurs et de nanocristaux dans l'industrie des semi-conducteurs. La CVD de silane (SiH_4) a été utilisée avec succès sur des substrats de silicium oxydés [17]. Le procédé de dépôt est caractérisé par des phénomènes comme la germination, la croissance et la saturation des ncx ainsi que par la coalescence et les zones d'exclusion d'absorption sur la surface du SiO_2 . Des expériences systématiques de microscopie électronique à transmission filtrée en énergie et en vue plane ont montré qu'une zone dénudée est progressivement formée autour d'une particule stable initialement formée. Cette zone dénudée peut s'expliquer en termes de mouillabilité et de diffusion superficielle des atomes de silicium déjà présents vers les particules existantes. Dans ce cas, tous les atomes de silicium arrivant dans une zone de capture, centrée autour d'un noyau, vont préférentiellement contribuer à la croissance de ce noyau. Dans ces conditions, la probabilité d'une nouvelle nucléation autour de chaque plot

sera réduite. C'est ce mécanisme qui mène le procédé de dépôt vers une auto-organisation partielle [18]. Un exemple de dépôt sur obtenu sur SiO_2 est présenté sur la Figure 8.b.

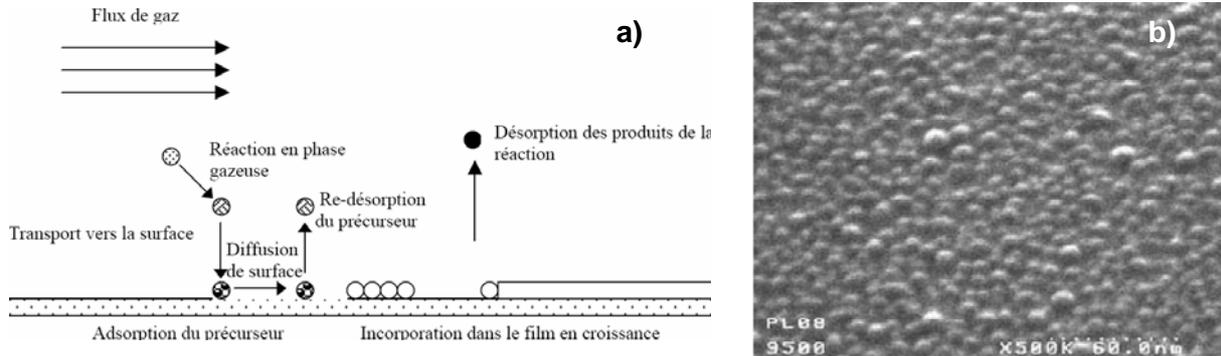


Figure 8 a) Représentation des étapes élémentaires d'un dépôt par CVD b) exemple de dépôt sur obtenu sur SiO_2 . La densité peut atteindre 10^{12} ncx/cm² comme on le constate sur l'image en microscopie à balayage [21]

Des résultats expérimentaux récents ont montré une distribution statistique du décalage en tension de seuil pour les composants mémoires à ncx fabriqués avec une technologie CMOS 0,13 μm [19],[20]. Cette observation reflète toute la difficulté à maîtriser la densité et la taille des ncx pour garder des paramètres constants sur la surface d'un échantillon. Pour plus d'informations, nous invitons le lecteur à se reporter à la thèse de Frédéric Mazen [21] dans laquelle la synthèse de nanocristaux de Si sur différentes diélectriques tunnels (SiO_2 , Al_2O_3 et Si_3N_4) a été étudiée de manière rigoureuse.

En parallèle aux efforts déployés pour fabriquer des ncx de silicium, cette technique de dépôt a aussi été utilisée pour former des ncx de Ge sur une surface de SiO_2 . Comme le germane (GeH_4) utilisé comme précurseur pour le dépôt CVD ne réagit pas avec le SiO_2 mais seulement avec le silicium, le procédé devient plus compliqué. C'est pour cela que le dépôt de Ge sur du SiO_2 n'est possible qu'en utilisant un procédé à deux étapes. La première étape consiste à faire germer des îlots de silicium sur une couche de SiO_2 , tandis que la seconde étape utilise les îlots formés pour faire croître des ncx de Germanium [22].

1.1.5.2 Synthèse sous forme d'aérosol

La synthèse sous forme d'aérosol est une technique particulièrement intéressante pour les ncx de Si. Le procédé se fait en trois étapes : premièrement, les ncx sont élaborés en phase homogène par pyrolyse de silane à haute température [23],[24]. La taille des ncx de Si est contrôlée par la température d'élaboration, la concentration de silane dans la phase gazeuse et le temps de résidence dans le réacteur. Ensuite, les ncx sont transférés en vol dans une chambre d'oxydation et y sont oxydés thermiquement sur une épaisseur variable (1 à 2 nm).

Enfin, les ncx son déposés sur le substrat. Les auteurs montrent que l'on peut former une monocouche dense de ncx de Si sans former d'agrégats. Un point fort de cette technique est que la formation des ncx et leur dépôt sur le substrat sont dissociés, ce qui permet de déposer la quantité souhaitée de ncx. On peut alors atteindre des densités très élevées (jusqu'à 10^{13} ncx/cm²). A notre connaissance, l'étude s'est limitée aux seuls ncx de Si.

1.1.5.3 Synthèse par démixtion d'une solution sursaturée

On peut distinguer deux méthodes :

(i) *Dépôts enrichis* – De la même manière que pour les techniques précédemment citées, la base de travail est un substrat de Si sur lequel un oxyde tunnel fin (< 5 nm) a déjà été formé (oxydation, dépôt). Une deuxième couche sursaturée en un élément est alors déposée. En ce qui concerne les ncx de Si, on a rapporté par exemple le dépôt d'une couche SiO_x (avec x<2) par CVD [25]. Le rapport x est alors contrôlé par le débit des gaz des précurseurs. La précipitation des ncx de Si a lieu pendant le traitement thermique appliqué à la couche de SiO_x, selon la réaction $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2-x)\text{Si}$. La taille et la densité des ncx sont contrôlées par l'enrichissement de la couche en Si, la température et la durée des recuits de démixtion. Le budget thermique reste cependant important.

La sursaturation peut également être atteinte par d'autres techniques compatibles avec la microélectronique comme la co-pulvérisation rf de SiO₂ et d'un autre élément. En particulier, Choi et al [26] ont effectué un travail important sur la réalisation de structures mémoires par co-pulvérisation de Ge et de SiO₂ sur un substrat préalablement oxydé. La couche déposée est ensuite recouverte d'un oxyde (diélectrique de contrôle). Il semble cependant difficile de contrôler la taille des particules formées, indépendamment de l'élément en sursaturation (Ge ou Si) ce qui est un facteur limitant pour des mémoires à ncx.

(ii) *La synthèse par faisceau d'ions* - La synthèse de nanostructures par faisceau d'ion regroupe en fait l'implantation ionique d'un ou plusieurs éléments dans une matrice et le traitement thermique qui suit cette implantation (le recuit) pour la démixtion de ou des éléments implantés. Suivant les conditions d'implantation (dose, énergie, élément implanté, température...) et de recuit (température, durée, ambiance), il est alors possible de former des ncx incorporés dans le substrat cible. Donc, contrairement aux méthodes précédemment citées, aucun dépôt supplémentaire de couche isolante n'est nécessaire après la formation des ncx par recuit. Cette particularité, ainsi que sa compatibilité avec les techniques de la microélectronique, fait de la synthèse par faisceau d'ion une technique extrêmement intéressante pour les applications mémoires. La synthèse de ncx de Ge par faisceau d'ions

pour applications mémoires étant l'objet de ce document, la théorie liée à cette méthode et les résultats obtenus dans la littérature sont décrits de manière approfondie dans la suite du document.

1.2 La synthèse de nanocristaux par faisceau d'ions

Historiquement, en ce qui concerne les nanomatériaux, l'implantation ionique a été utilisée pour la première fois dans les années 70 pour former des npx d'argent et d'or à l'intérieur de matrice de silice. Cependant, il n'y avait, à cette époque, pas d'applications évidentes pour de tels nanocomposites. Ce n'est pas avant les années 90 que l'implantation ionique est devenue une technique incontournable en recherche pour synthétiser ce type de matériaux. Aujourd'hui, plus d'une trentaine de groupes sur les cinq continents sont activement impliqués dans la synthèse des nanocomposés par implantation ionique et des sessions entières dans des conférences majeures sont consacrées à ce sujet.

La popularité grandissante de l'implantation ionique est due en grande partie à sa flexibilité et sa souplesse. Dans cette technique, un matériau hôte choisi (fréquemment un verre ou une céramique isolante) est bombardé avec des ions énergétiques accélérés sous des tensions de l'ordre d'une dizaine à quelques milliers de kilovolts. Une implantation à haute dose peut créer une sursaturation à l'état solide des atomes implantés, c'est-à-dire atteindre une concentration supérieure à la solubilité limite de l'élément dans la matrice hôte. Cette sursaturation peut s'étendre, suivant les paramètres d'implantation, de la surface jusqu'à une profondeur de plusieurs dizaines voire centaines de nanomètres. Des recuits thermiques ou des irradiations peuvent, selon les caractéristiques thermodynamiques du mélange obtenu, faire précipiter le matériau implanté en nanoparticules discrètes comme schématisé sur la Figure 9.

La souplesse de la technique d'implantation vient du fait que tous les éléments du tableau périodique peuvent être implantés en quantité quasi-illimitée dans n'importe quelle cible. De plus, les propriétés physiques et chimiques des nanocomposites formés par implantation ionique ne s'altèrent que très peu du fait qu'ils sont formés en matrice (on dit qu'ils sont enterrés) et par conséquent protégés de l'environnement extérieur. La taille moyenne, la position et la densité des précipités peuvent donc être contrôlées en variant les paramètres d'implantation (dose, énergie, température) et les conditions du recuit (température, durée, ambiance).

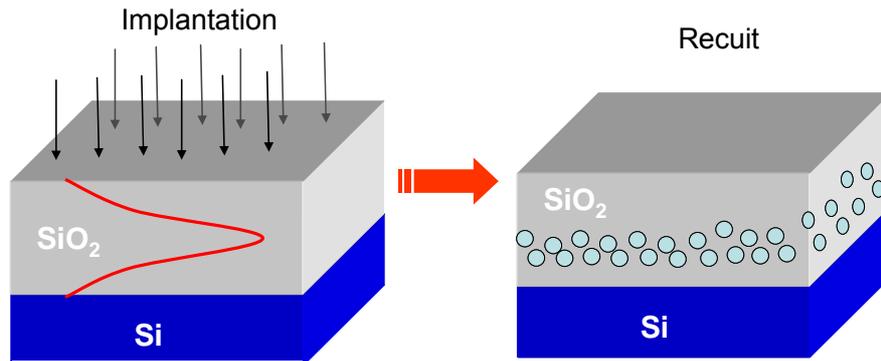


Figure 9 La synthèse de ncx par faisceau d'ions dans une matrice de SiO₂ : a) Sursaturation d'une couche de SiO₂ par implantation ionique et b) formation des ncx par recuit thermique.

1.2.1 Distribution des ions implantés dans la matrice hôte

Lorsqu'un ion énergétique frappe une cible, divers mécanismes de perte d'énergie peuvent se produire, les principaux étant : le transfert d'énergie aux atomes de la cible (par chocs élastiques) et l'excitation/ionisation des atomes de la cible (par chocs inélastiques). Lorsque cet ion incident pénètre dans la matière, il subit de nombreuses interactions avec les atomes de la cible et perd ainsi graduellement son énergie dans la matrice jusqu'à son arrêt à une certaine profondeur. Pour définir la perte d'énergie moyenne au cours de ces différentes collisions, on est donc amené à considérer les deux types de dépôt d'énergie :

- une perte d'énergie électronique, caractérisée par un pouvoir d'arrêt électronique $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{el}$, qui résulte des collisions inélastiques entre la particule incidente et les électrons du matériau cible. Ce type d'interaction ne produit pas directement le déplacement d'atomes.

- une perte d'énergie nucléaire, caractérisée par un pouvoir d'arrêt nucléaire $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}$, qui provient des chocs élastiques entre la particule incidente et les atomes de la cible. Ce type de collisions et la cascade de chocs secondaires qui s'ensuit, peuvent induire des déplacements d'atomes dans le matériau cible. Le pouvoir d'arrêt total du projectile est alors donné par :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} \quad (I.4)$$

Son énergie moyenne, à une profondeur x donnée, dans le matériau cible est telle que :

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx}\right) dx \quad (I.5)$$

où E_0 représente l'énergie initiale de l'ion.

Chacun de ces deux types d'interactions est prédominant dans un domaine bien particulier selon les valeurs de l'énergie de l'ion incident et de sa masse atomique. La Figure 10 donne la forme générale du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident.

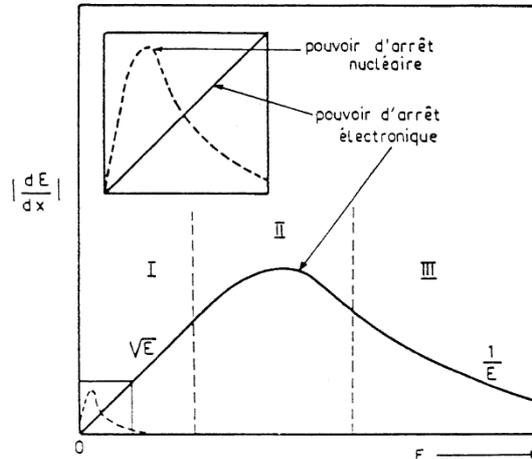


Figure 10 Pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident.

Cette courbe permet de définir trois zones :

- zone I (basse énergie, de l'ordre du keV) : dans cette région, le ralentissement nucléaire joue un rôle important. Sa contribution est d'autant plus importante que l'ion est lourd. Dans ce domaine, le pouvoir d'arrêt électronique est sensiblement proportionnel à la vitesse de l'ion, c'est-à-dire à la racine carrée de l'énergie incidente.

- zone II (énergies intermédiaires) : cette région est dominée par le ralentissement électronique. Celui-ci passe par un maximum, ce qui correspond au fait qu'à ces vitesses, l'interpénétration et le temps d'interaction entre les deux nuages électroniques (du projectile et d'un atome cible) sont optimaux.

- zone III (hautes énergies) : dans cette zone, dite de Bethe-Bloch, le pouvoir d'arrêt décroît en $\frac{1}{E}$ à mesure que l'énergie augmente. Dans la gamme d'énergie utilisée dans ce travail, seule la zone I nous concerne.

La distance R totale parcourue par un ion dans un matériau est définie à partir des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique par la relation suivante :

$$R = \int_0^r dr = \int_0^E \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{el} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}} \quad (I.6)$$

Chaque ion suit une trajectoire bien particulière dans le matériau, dépendant des diverses collisions qu'il va subir avec les atomes de la cible. Il est alors pratique de définir R_p , parcours moyen projeté (Figure 11), représentant la projection de R sur la direction

perpendiculaire à la surface du matériau implanté. C'est à cette profondeur R_p que la concentration d'atomes implantés est maximale. Les atomes se répartissent statistiquement autour de cette profondeur, et l'écart type de cette répartition est notée ΔR_p .

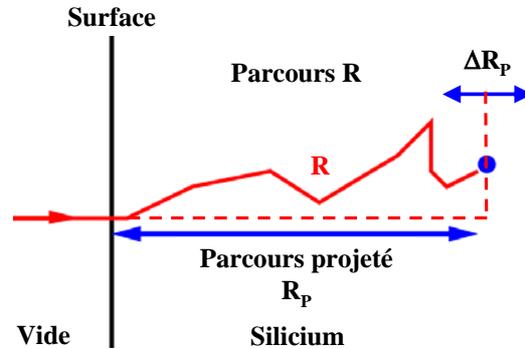


Figure 11 Parcours R et parcours projeté R_p des ions dans la matière.

La distribution en profondeur $n(x)$ des ions est souvent décrite simplement par une distribution de Gauss, définie par :

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \quad (I.7)$$

où n_0 est la concentration d'atomes au maximum de la distribution. La fluence Φ , qui correspond à l'intégrale de cette distribution, permet de définir n_0 :

$$n_0 = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \quad (I.8)$$

Les profils des espèces implantées ne sont pas toujours correctement décrits à l'aide d'une distribution de Gauss et il est alors nécessaire d'utiliser d'autres fonctions avec des moments d'ordre supérieur, telle que la distribution de Pearson IV [27].

Lors d'un bombardement, les ions incidents peuvent donc transférer de l'énergie aux atomes de la cible par collisions nucléaires. Ces atomes vont pouvoir se déplacer, et provoquer à leur tour le déplacement d'autres atomes en une cascade de collisions dont le résultat final est l'endommagement progressif de la cible. De plus, parmi les atomes déplacés dans la cascade, un certain nombre vont approcher la surface et avoir assez d'énergie pour être éjectés du matériau, produisant donc une érosion progressive de la cible.

1.2.2 Formation de particules lors du recuit

Comme nous l'avons mentionné précédemment, c'est dans les années 70 que l'implantation ionique a été utilisée pour la première fois pour synthétiser des amas nanométriques d'argent dans des verres de silice [28]. Depuis, de nombreux groupes de recherche se sont investis dans ce domaine et une large gamme de combinaisons

précipité/matrice a pu être explorée. L'implantation ionique présente l'avantage majeur de ne former des précipités que dans une étroite région proche de la surface, contrairement aux procédés classiques d'élaboration des verres dans lesquels l'espèce métallique est introduite lors de la fusion, ce qui conduit à une répartition homogène des agrégats dans tout le volume.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, à l'aide de faisceaux d'ions, de nanoparticules de germanium dans une matrice de SiO_2 . La physique de cette méthode de fabrication est notamment bien explicitée, de manière générale, dans les documents [10], [29]-[30]. Nous en développerons ici les aspects spécifiques à l'élément en question, le germanium, très peu miscible dans la silice.

L'implantation ionique est un procédé athermique qui conduit, aux fortes doses, à la formation d'un mélange amorphe dans des proportions qui ne sont limitées par aucune considération thermodynamique. Au cours du recuit, la thermodynamique reprend ses droits et, dans un verre comme le SiO_2 , la précipitation à l'état solide va survenir selon un diagramme de phase du type de celui de la Figure 12. L'implantation nous place artificiellement (c'est-à-dire sans qu'il ait été nécessaire de porter l'échantillon à la température correspondante T_{mel}) en un point P du diagramme de phase. Le recuit nous ramène au point Q, c'est-à-dire en sursaturation ($c_B^0 > c_B^\alpha$). La concentration c_B^α représente la solubilité limite de B dans le matériau A à la température du recuit (T_{rec}).

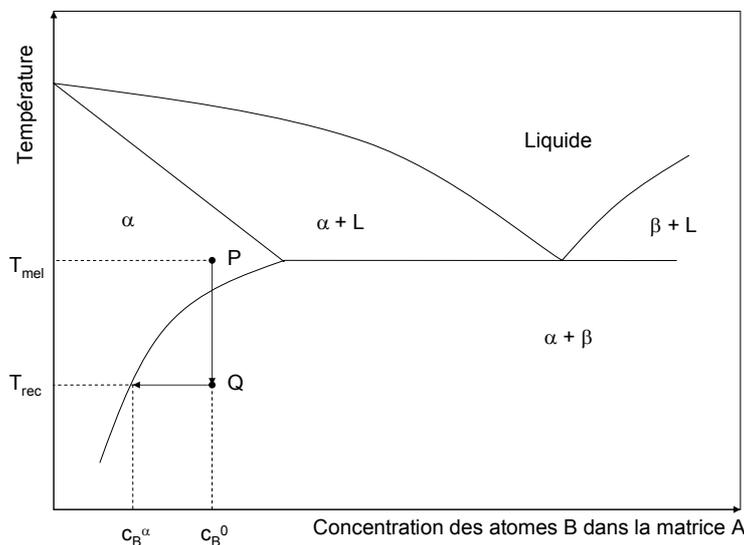


Figure 12 Diagramme de phase d'un système binaire A-B. Il montre à la fois une transition liquide-solide (les régions $\alpha+L$ et $\beta+L$) et une transition de démixtion (région $\alpha+\beta$ délimitée par la binodale). Dans la région α se forme une solution solide des atomes B dans un matériau essentiellement constitué d'atomes A. Ce qui nous intéresse dans ce travail est la précipitation de la phase β dans la phase α (démixtion à l'état solide) et non la précipitation d'une phase solide (α ou β) dans le liquide (cristallisation).

Se placer dans des conditions thermodynamiques de démixtion n'est cependant pas suffisant pour que la croissance se déclenche. En effet, pour des températures suffisamment basses (c'est le cas d'une trempe par exemple), les déplacements des atomes dans un solide sont quasiment inexistantes : la précipitation est bloquée cinétiquement. Les verres dopés lors de leur fusion par un élément non miscible puis trempés à la fin de leur fusion sont dans cette situation. Un recuit à une température relativement élevée est donc nécessaire afin de favoriser la diffusion, moteur de la croissance. Les atomes de B sont alors progressivement retirés du milieu initial (qui tend vers la composition de la phase α) pour faire croître la phase β . La sursaturation a donc tendance à diminuer avec l'avancement de la croissance, sauf s'il existe des sources extérieures de B.

L'apparition de la phase β dans la phase α (étape de germination) est due à l'existence de fluctuations de composition, toujours présentes dans un système, même à l'équilibre. La formation de fluctuations de composition stables induit, dans la phase initialement homogène, des gradients de potentiel chimique entre les germes de la phase β et le reste du système, riche en A. Ces gradients de potentiel chimique sont le moteur de la séparation de phase pendant l'étape de croissance qui suit celle de germination. Finalement, pour des systèmes fermés, la concentration du soluté diminue à mesure que la croissance progresse et le grossissement des précipités devrait logiquement s'arrêter. Il n'en est rien, car on assiste ensuite (ou simultanément) à un phénomène de croissance compétitive, où chaque précipité ressent l'influence de ses voisins. C'est l'étape dite de mûrissement d'Ostwald. Reprenons successivement ces trois étapes.

1.2.3 La germination (nucleation) :

Les atomes de soluté sont au départ disséminés dans la matrice hôte. Lorsque leur concentration dépasse une certaine concentration critique, soit en raison de fluctuations statistiques locales, soit sous l'action de défauts de structure ou d'impuretés présents au sein de la matrice (défauts d'irradiation, par exemple), la germination commence. Supposons un embryon de n atomes et désignons par Δg la différence d'enthalpie libre moyenne, par atome, entre les phases β et α . Pour qu'il y ait précipitation spontanée, il faut évidemment supposer que les liaisons A-B sont plus coûteuses en énergie au regard des liaisons A-A ou B-B, ce qui correspond au caractère miscible ou non-miscible de l'élément implanté dans la matrice. Cette condition est, en principe, respectée pour les atomes de germanium dans le SiO_2 . Former un embryon conduit donc à une diminution de l'enthalpie libre de la quantité $n\Delta g$, avec, par

convention, $\Delta g < 0$. Cependant, ce gain en énergie s'accompagne aussi d'une dépense en énergie du fait que l'embryon doit s'insérer dans la matrice, en proportion de sa surface et de l'énergie superficielle γ du matériau-hôte. Si l'on suppose un précipité sphérique, on peut facilement relier n au rayon moyen R de l'embryon, en écrivant :

$$n\Omega = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (I.9)$$

Ω étant le volume occupé par un atome B dans la phase β (volume atomique) et finalement, écrire la différence totale d'enthalpie libre du système avant et après la précipitation d'un embryon de rayon R comme la somme de deux termes :

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3\Omega} R^3 \Delta g + 4\pi\gamma R^2 \quad (I.10)$$

ΔG est porté en fonction de R sur la Figure 13. ΔG passe par un maximum lorsque l'embryon atteint un rayon critique R_c :

$$R_c = \frac{2\gamma\Omega}{\Delta g} \quad (I.11)$$

En dessous de cette valeur R_c les précipités seront instables et vont se dissoudre car la variation d'énergie libre pour une augmentation de R est positive. Au dessus, cette variation est négative et les précipités pourront croître. La Figure 13 traduit bien les effets antagonistes liés à l'augmentation de volume (stabilisant) et l'augmentation de surface (déstabilisant).

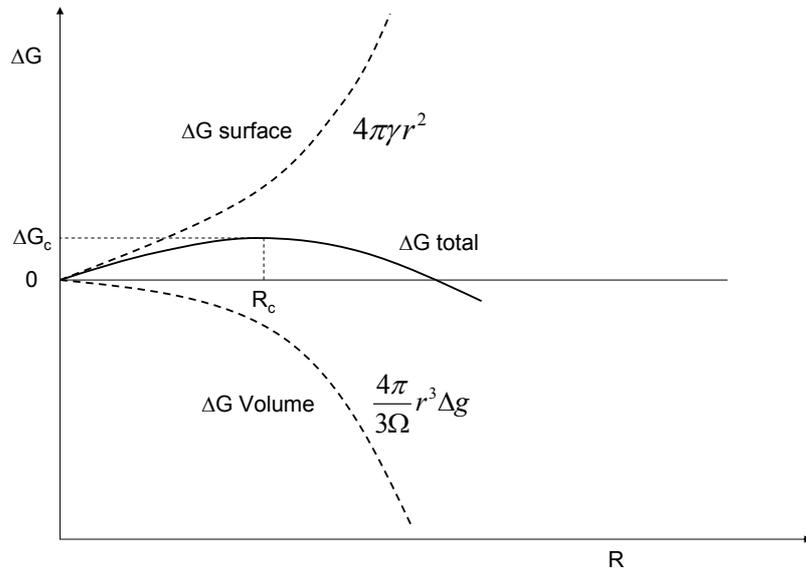


Figure 13 Représentation schématique de l'énergie libre totale décomposée en ses composantes de surface et de volume en fonction du rayon du germe.

Au rayon critique correspond une barrière d'énergie libre critique ΔG_c de germination, barrière qu'il faut franchir pour que le germe soit stable.

$$\Delta G_c(R_c) = \frac{16\pi}{3} \frac{\Omega^2 \gamma^3}{\Delta g^2} \quad (\text{I.12})$$

On peut donc introduire un taux de germination J pouvant être exprimé par :

$$J = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right) \quad (\text{I.13})$$

où K_0 est un facteur cinétique qui, dans le cas d'une implantation, dépendra, entre autres choses, de la dose implantée ou fluence.

1.2.4 La croissance (coarsening) :

Une fois l'étape de germination terminée, les embryons vont croître en capturant les atomes qui se trouvent dans leur voisinage immédiat, à la concentration encore voisine de C_B^0 . La croissance sera donc limitée par le plus lent des deux processus : apport d'atomes par diffusion ou incorporation des atomes au précipité (réaction d'interface). Supposons (c'est presque toujours le cas) que la diffusion soit le processus le plus lent. Il s'établit autour de l'embryon un gradient de concentration. Dans un système de coordonnées sphériques centré sur l'embryon, le bilan matière à l'interface d'un précipité de rayon R, s'écrit, avec les concentrations en nombre d'atomes par unité de volume :

$$4\pi R^2 (C_B^\beta - C_B^\alpha) dR = 4\pi R^2 |J_B|_R dt \quad (\text{I.14})$$

où $|J_B|_R$ est le flux d'atomes B à l'interface précipité/matrice. Il obéit à la première loi de Fick :

$$|J_B|_R = -D \left(\frac{dC_B}{dr} \right)_R \quad (\text{I.15})$$

de sorte que :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{C_B^\beta - C_B^\alpha} \left(\frac{dC_B}{dr} \right)_R \quad (\text{I.16})$$

La difficulté est maintenant d'estimer le gradient de concentration à l'interface (ou en tous cas, au voisinage de l'interface). Pour cela, on utilise un certain nombre d'hypothèses, en particulier que la vitesse de l'interface précipité/matrice est très lente et donc, dans la région proche de l'interface où on a besoin d'une description précise du gradient de concentration, on fait l'approximation : $\frac{dC_B}{dt} \approx 0$, et l'équation de diffusion se réduit à : $\nabla^2 C_B = 0$, ce qui, dans le système de coordonnées sphériques, s'écrit :

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_B}{dr} \right) = 0 \quad (\text{I.17})$$

Ceci entraîne : $r^2 \frac{dC_B}{dr} = Cte$, équation dont la solution est : $C_B = -\frac{a}{r} + b$. Les constantes a et b sont déterminées à partir des conditions aux limites : à $r = \infty$ (loin du précipité), $C_B = C_B^0$ (concentration initiale, au début du processus de croissance); à $r=R$, $C=C_B^\alpha$, ce qui conduit à $a=R(C_B^0 - C_B^\alpha)$ et donc à $\frac{dC_B}{dr} = \frac{R}{r^2}(C_B^0 - C_B^\alpha)$ et à : $\left(\frac{dC_B}{dr}\right)_R = \frac{C_B^0 - C_B^\alpha}{R}$ et finalement :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{C_B^0 - C_B^\alpha}{C_B^\beta - C_B^\alpha} \quad (I.18)$$

Par intégration, on obtient finalement :

$$R^2 - R_C^2 = 2D \frac{C_B^0 - C_B^\alpha}{C_B^\beta - C_B^\alpha} t \quad (I.19)$$

où R_C est la taille du germe initial.

Pour résumer cette étape, rappelons donc, en repassant en revue les hypothèses énoncées dans ce paragraphe, que la loi de croissance de la taille moyenne des précipités en $t^{1/2}$, typique d'un processus limité par la diffusion, est valable au début de la croissance, lorsque chacun draine les impuretés dans son voisinage immédiat et que la concentration moyenne du soluté entre les précipités est voisine de la concentration initiale. Plus tard, celle-ci diminue progressivement et le phénomène de croissance compétitive prend le dessus.

1.2.5 Le mûrissement d'Ostwald (Ostwald ripening) :

À partir du moment où la sursaturation baisse, la croissance des précipités entre dans une phase compétitive. L'énergie motrice à ce stade est l'énergie interfaciale précipité/matrice, énergie que le système va chercher à minimiser. La coalescence conduit en effet à une diminution de l'aire de l'interface. Par exemple, partant de deux précipités de rayon R_1 pour n'en former qu'un seul de rayon R_2 , sachant qu'il y a évidemment conservation du nombre d'atomes, c'est-à-dire, en l'absence de contraintes, conservation du volume, la surface totale passe de $8\pi R_1^2$ à $4\pi R_2^2 = 4\pi \times 2^{2/3} R_1^2$. L'aire de l'interface a donc été réduite d'un facteur $2^{1/3}=1.26$. Cependant, en règle générale, les amas sont très peu mobiles et ne peuvent donc pas coalescer facilement en s'approchant les uns des autres. Les échanges de matière entre précipités sont assurés par la diffusion d'atomes, en raison de la différence de solubilité d'équilibre entre particules de rayon différent. En effet, en comparant un précipité plan ($R=\infty$) et un autre de rayon R et en arguant que, dans les deux cas, le potentiel chimique doit être le même de part et d'autre de l'interface, Gibbs-Thomson établissent une relation qui permet d'exprimer simplement la concentration de soluté au voisinage d'un précipité de rayon R :

$$C_B(R) = C_B^\alpha \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{Rk_B T}\right) \approx C_B^\alpha \left(1 + \frac{2\gamma\Omega}{Rk_B T}\right) \quad (\text{I.20})$$

Cependant, la loi de conservation énoncée plus haut reste vraie, et les mêmes arguments conduisent à estimer la forme du gradient de concentration à proximité du précipité et, finalement, à une équation similaire à la relation (I.18) :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{C_B(t) - C_B(R)}{C_B^\beta - C_B(R)} \quad (\text{I.21})$$

Mais, cette fois, ce sont les concentrations $C_B(t)$ (loin du précipité) et $C_B(R)$ (au voisinage immédiat du précipité) qui apparaissent dans la relation, ce qui la rend difficilement résoluble. Cependant, on fait ici l'hypothèse (raisonnable) que la loi de décroissance de la concentration du soluté loin des précipités est la même que proche du précipité (à l'interface) et on exprime donc la concentration $C_B(t)$ par une équation formellement identique à la relation (I.19) donnant $C_B(R)$. La concentration $C_B(t)$ se retrouve donc assujettie à un rayon critique moyen de coalescence R_m :

$$C_B(t) \approx C_B^\alpha \left(1 + \frac{2\gamma\Omega}{R_m(t)k_B T}\right) \quad (\text{I.22})$$

On vérifiera que C_B vaut bien C_B^0 quand $R_m=R_c$ et qu'il tend vers C_B^α quand le rayon moyen devient très grand. Il est aussi de l'ordre de deux fois C_B^α quand R_m égale la longueur de capillarité l_c ($l_c = \frac{2\gamma\Omega}{k_B T}$). On reviendra plus loin sur cette loi de variation de $C_B(t)$.

En négligeant $C_B(R)$ devant C_B^β au dénominateur, on obtient :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{C_B^\alpha}{C_B^\beta} \frac{2\gamma\Omega}{k_B T} \left(\frac{1}{R_m} - \frac{1}{R}\right) \quad (\text{I.23})$$

Cette relation montre que le précipité va croître si $R > R_m$ et au contraire se dissoudre si $R < R_m$. Ce rayon critique de coalescence (à ne pas confondre avec celui de la germination, qui est d'ailleurs sa valeur initiale) est déterminé par les conditions de sursaturation de la matrice $C_B(t)/C_B^\alpha$. Il est important de comprendre que ce mécanisme de coalescence est régi par un processus de réduction de la surface totale des précipités et qu'il prend fin, à la limite, avec un seul précipité de très grand rayon. Evidemment, le processus ralentit de plus en plus et on n'en arrive jamais jusqu'à cette extrémité, mais, à tout moment de son évolution, il existe un rayon moyen critique dont la valeur augmente avec le temps. Si on représente la vitesse de croissance des précipités (dR/dt) en fonction de R , on constate qu'elle passe par un maximum pour $R = 2R_m$. Les précipités de cette taille grossissent donc plus vite que les autres et les

tailles finissent par s'uniformiser autour de cette valeur moyenne, qui rappelle le, augmente avec le temps, mais de plus en plus lentement. En effet, pour les particules de rayon $\langle R \rangle = 2R_m$, la vitesse maximale est de :

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{R=2R_m} = D \frac{C_B^\alpha}{C_B^\beta} \frac{2\gamma\Omega}{k_B T} \frac{1}{R^2} \quad (I.24)$$

et donc, par intégration, en supposant que le rayon moyen initial des précipités est $R_0 = 2R_c$:

$$\langle R \rangle^3 - R_0^3 = \frac{6D\gamma\Omega}{k_B T} \frac{C_B^\alpha}{C_B^\beta} t \quad (I.25)$$

Cette description très simple nous permet de retrouver un résultat bien connu, obtenu à l'aide de calculs plus élaborés développés par Lifshitz et Slyozov [31], d'une part et par Wagner [32], d'autre part (et qu'on regroupe sous le sigle de théorie LSW) : les particules qui croissent le plus vite obéissent à une cinétique en $t^{1/3}$. Si le processus est conservatif, ces auteurs montrent aussi que le nombre de précipités par unité de volume décroît en $1/t$, ce qu'on vérifie facilement à partir des formules qu'on vient d'établir, et que la sursaturation diminue en $t^{-1/3}$, ce qu'on retrouve bien en reportant un rayon en $t^{1/3}$ dans la relation (I.22). Cette description (relation I.25) et la théorie LSW montrent aussi que le rayon des précipités est indépendant de la sursaturation. Ce résultat correspond à une hypothèse implicite dans ces théories : la concentration du soluté entre les précipités (ce qu'on a appelé $C_B(t)$, ci-dessus) atteint en tout point une même valeur d'équilibre (un champ moyen). Or, en augmentant la sursaturation (la dose), si le rayon moyen ne varie pas, c'est donc la densité des précipités qui va augmenter. On comprend alors intuitivement que les champs d'action (c'est-à-dire les zones de drainage) des agrégats vont finir par se recouvrir et que l'hypothèse du champ moyen ne tient plus. Différents auteurs, en particulier Ardell [33] en 1971, ont proposé une version modifiée des théories LSW pour tenir compte de la densité de précipités (ce qu'Ardell appelle la fraction volumique). Cet auteur prévoit que la cinétique du grossissement reste en $t^{1/3}$, mais que la vitesse de ce grossissement augmente avec la fraction volumique.

Récemment, de nombreux travaux ont porté sur des traitements statistiques numériques (Monte Carlo, Dynamique Moléculaire) de ces phénomènes [34],[35]. Tous confirment les principaux résultats de la théorie LSW et leurs modifications aux fortes fractions volumiques et concluent, finalement, que, pour des durées de recuit relativement longues, le phénomène de mûrissement d'Ostwald est une forme d'auto-organisation qui conduit à un nombre limité de précipités de tailles presque identiques. Certains prédisent aussi des phénomènes de structuration en couches de précipités plus ou moins bien alignés [36].

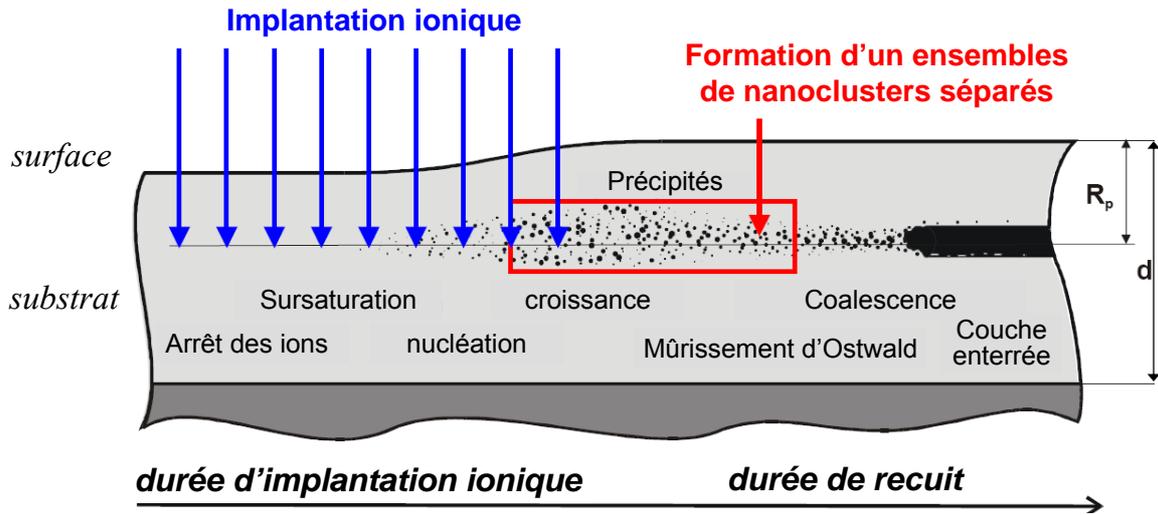


Figure 14 Illustration schématique des différentes étapes de la croissance [34].

La Figure 14 récapitule la séquence des différents processus conduisant à la synthèse de nanoparticules par faisceaux d'ion, c'est-à-dire l'implantation ionique et les différentes étapes de formation des nanoparticules à l'intérieur de la matrice hôte. Si l'on poursuit le recuit, il est alors possible d'obtenir la coalescence des particules formées pour n'obtenir qu'une couche enterrée, procédé utilisé pour réaliser des plaques de silicium sur isolant (SOI) par la technique dite SIMOX [36].

Les processus physiques de formation des ncx ayant maintenant été décrits, le paragraphe suivant traite de l'influence des paramètres d'implantation sur les caractéristiques des ncx obtenus dans une matrice hôte. Les conditions de formation de ncx de Ge par implantation ionique dans le SiO_2 observées dans la littérature sont évoquées. Les défauts provoqués dans la matrice de SiO_2 par l'implantation de Ge puis l'application de cette technique aux mémoires à ncx sont finalement discutés.

I.3 Implantation du germanium dans le SiO_2 : une bibliographie

D'après la littérature, l'équipe d'Atwater et al. [37] est l'une des premières à s'être intéressée à la photoluminescence des couches de SiO_2 implantées Ge. Depuis, cette technique a suscité énormément d'intérêt, notamment par l'institut allemand de physique des faisceaux d'ion et de la recherche sur les matériaux à Dresden (Forschungszentrum Rossendorf). Celui-ci a travaillé sur l'implantation de germanium et les mécanismes de formation des ncx dans le SiO_2 et totalise un nombre important d'articles consacrés au sujet [38]-[45]. Il a de plus collaborés avec des laboratoires français comme le CEMES de Toulouse [46]-[49], spécialisé dans la microscopie électronique. Tous deux étaient par ailleurs

impliqués dans le projet européen NEON (Nanoparticule for ElectrONics), coordonnés par le CEMES.

Cependant, l'implantation dans du SiO_2 pour la formation de nanoparticules dans le but de fabriquer des composants mémoires implique l'utilisation de couches de faible épaisseur, c'est-à-dire entre 10 et 30 nm et il existe très peu de travaux dédiés précisément à ce sujet dans le cas du germanium. La plupart des travaux portent sur le comportement du Ge implanté dans des couches de SiO_2 épaisses. Ce paragraphe décrit quelques un des résultats concernant les propriétés des ncx Ge et leur formation lors des recuits thermiques. Du fait de l'importance donnée aux implantations des ions Si^+ et Ge^+ dans les matrices de silice, la comparaison entre les deux espèces sera aussi évoquée. En premier lieu, nous rappellerons les effets des conditions de synthèse par faisceau d'ion (énergie, dose, température et temps de recuit) sur la précipitation du germanium dans le SiO_2 sous atmosphères inertes (Ar, N_2).

1.3.1 Influence du recuit sur le Ge implanté

Il est important de noter que, contrairement à certaines espèces comme le nickel, le Ge ne précipite pas dans la silice à température ambiante. La précipitation nécessite donc l'utilisation de traitements à haute température. Cependant, il a été observé dans la littérature que la formation des ncx de Ge dans la matrice de silice nécessite une température de recuit relativement basse comparée à celle de la formation des ncx de Si. Ceci peut être expliqué par une mobilité (diffusion) plus grande des atomes de Ge que des atomes de Si dans SiO_2 . Des valeurs très élevées de l'énergie d'activation pour la diffusion « intrinsèque » du Si dans le SiO_2 ont été mesurées, par exemple 5,34 eV [50]. Un excès d'interstitiels de silicium (et/ou de lacunes d'oxygène) semble accélérer cette diffusion [50],[51] mais elle reste toujours très inférieure à celle du germanium, dont l'énergie d'activation a été estimée par calculs ab-initio à 3,5 eV [51]. La distribution des ncx dans les échantillons implantés au silicium (et recuits) suivent donc le profil d'implantation, alors que ce n'est pas toujours le cas du germanium. Nous reviendrons plus loin sur ce point et sur la diffusion du Ge dans le SiO_2 .

La cristallisation des nanoparticules de Ge se passe aussi à plus basse température que pour les ncx de Si, dans un rapport grossièrement identique à celui de leur point de fusion (938°C pour le germanium contre 1414°C pour le silicium). En pratique, la précipitation des nanoparticules de germanium est observée pour des valeurs de température supérieures à 600°C [38],[49] même si des agrégats ont pu être « devinés » à 500 °C [42]. Cependant, la cristallinité des nanoparticules n'est achevée qu'à des températures supérieures à 700°C [49].

En conclusion, la formation des ncx de Ge nécessite une température de recuit au minimum de 700°C.

Les paramètres d'implantation (énergie et dose) permettent de fixer en position et en quantité l'espèce implantée. En ce qui concerne cette dernière, si on la compare à la densité atomique de la matrice ($6,62 \times 10^{22}$ at/cm³ pour SiO₂), on obtient la fraction atomique de Ge dans le SiO₂. Afin de pouvoir observer la précipitation de Ge, il est communément admis que, à température suffisante, une fraction atomique de Ge de 1% est nécessaire. Il faut donc atteindre une concentration atomique de Ge d'environ 7×10^{20} at/cm³ au maximum du profil d'implantation. Les ncx créés par implantation sont donc normalement centrés (sauf dans des cas spécifiques d'irradiations ou de diffusion de l'espèce implantée) autour du parcours moyen projeté des ions implantés. Cependant, il existe la possibilité de réaliser des implantations multi-énergies afin de garder une concentration d'espèces implantées constante sur une épaisseur déterminée. Dans ce cas, après recuit, les couches montrent des nanoparticules réparties uniformément sur toute la zone implantée, comme montré dans la référence [46].

A énergie égale, la taille moyenne des ncx va donc être une fonction de la fraction atomique de Ge. On a vu que cet effet, dû au mécanisme de croissance compétitive, n'apparaît que pour des quantités importantes du soluté, de l'ordre de 5% atomique dans le cas du germanium. La référence [53] montre qu'après une implantation à fraction atomique maximum de 5, 10 et 16 % pour un recuit de 830 °C sous N₂, la taille moyenne des nanoparticules passe respectivement de 4 à 8 et 12 nm de diamètre. L'augmentation de la dose d'implantation peut entraîner également celle de l'épaisseur sur laquelle sont observables les ncx. Le germanium implanté dans des couches de SiO₂ montre, après recuit, une redistribution différente de celle du Si. En effet, comme on l'a dit, le silicium, avec son coefficient de diffusion faible dans SiO₂, précipite sur place et les ncx vont donc se répartir selon le profil d'implantation Figure 15.a et b.

Il a été montré que le germanium implanté dans des couches de SiO₂ relativement épaisses présente une redistribution plus complexe [38]. Par exemple, trois pics de Ge sont clairement visibles sur les profils RBS de la Figure 15.b (les conditions d'implantation et de recuit sont décrites dans la légende). Les pics sont respectivement situés à la surface, au niveau du parcours projeté moyen (R_p) et à l'interface. Les ncx formés à R_p sont clairement visibles sur la photo MET correspondante. Au contraire les deux autres pics ne sont pas associés à des ncx, ce qui implique qu'ils sont sous forme diluée dans le SiO₂. Il a depuis été

montré que le Ge proche de la surface était sous forme oxydée. En effet, des études en XPS ont permis de déceler la présence de la liaison Ge-O dans la première partie de la couche [38].

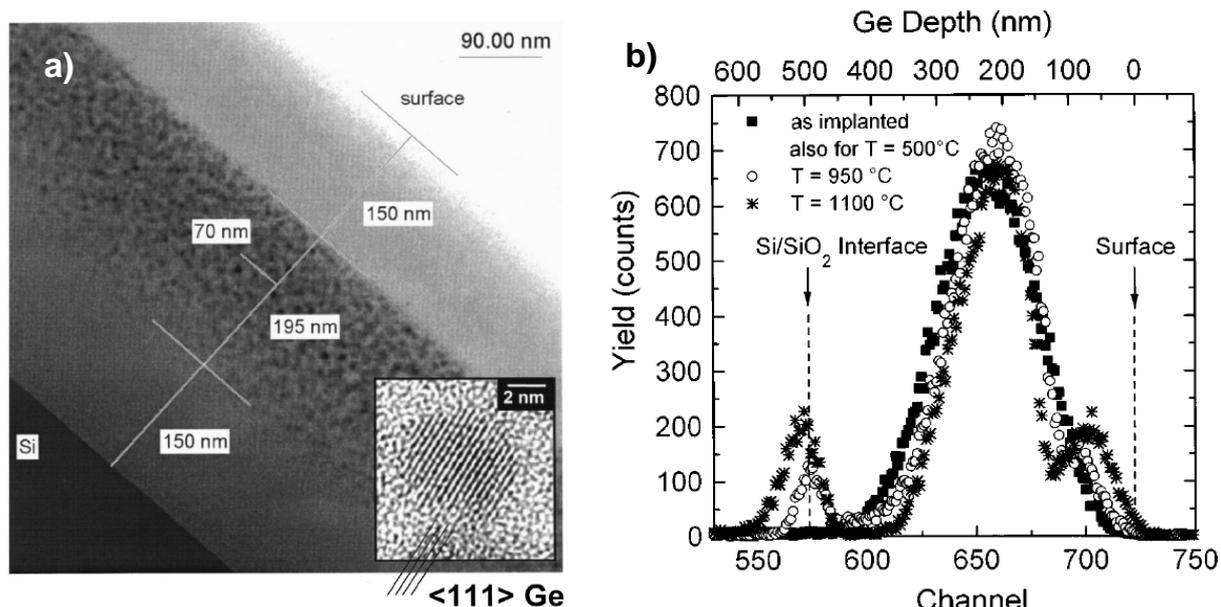


Figure 15 a) Image MET d'une couche de SiO_2 de 500 nm implantée avec des ions Ge^+ à 350 keV avec une dose de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et recuite à 1100 °C sous N_2 durant 1h. b) Spectres RBS associé, ainsi que celui du même échantillon, non recuit et recuit à 950 °C [38].

En ce qui concerne le germanium à l'interface Si/SiO₂, ces auteurs pensent qu'il est situé légèrement sous l'interface sous forme d'alliage Si_{1-x}-Ge_x. Des études plus récentes ont montré que la position du pic de Ge vis-à-vis de l'interface pouvait varier suivant les conditions d'implantation et de recuit. En effet, pour certaines combinaison dose énergie, il est possible que le pic de concentration de Ge se positionne juste avant l'interface et non sur l'interface comme montré sur la figure précédente. L'accumulation de Ge dans le SiO₂ conduit alors à la formation d'une couche de ncx de Ge clairement séparée de l'interface Si/SiO₂. Cette redistribution est représentée sur les Figure 16.a et b dans une couche de 100 nm implantée avec une dose de $1,2 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$, à 75 keV [40].

Les mesures RBS indiquent que la quantité de Ge ayant diffusé vers l'interface est suffisante pour provoquer une précipitation à cet endroit. Cependant, cette couche de ncx ne se crée qu'à 900 °C. A 500 °C, le Ge ne peut pas diffuser suffisamment, et à 1000° C, le Ge ne précipite pas et entre dans le substrat Si. L'arrêt du Ge le long de l'interface a été expliqué par l'endommagement de l'interface Si/SiO₂. Selon ces auteurs, le rôle majeur est joué par les atomes d'oxygène non-liés provenant de la dissociation du SiO₂ due aux collisions lors de l'implantation. Leur diffusion rapide vers l'interface et leur réaction avec le silicium du substrat provoquent un excès de silicium dans la couche de SiO₂, près de l'interface. Ces

agrégats de Si agissent alors comme des centres de germination pour le Ge diffusant, impliquant la formation d'une couche de ncx de Ge le long de l'interface Si/SiO₂.

Il faut bien noter que le phénomène n'a pas été observé que pour le Ge. En effet, le Sn [54], l'As [55] ou encore des composés binaires comme le ZnTe [56] présentent des comportements similaires, prouvant que cet effet est propre à la méthode d'implantation ionique.

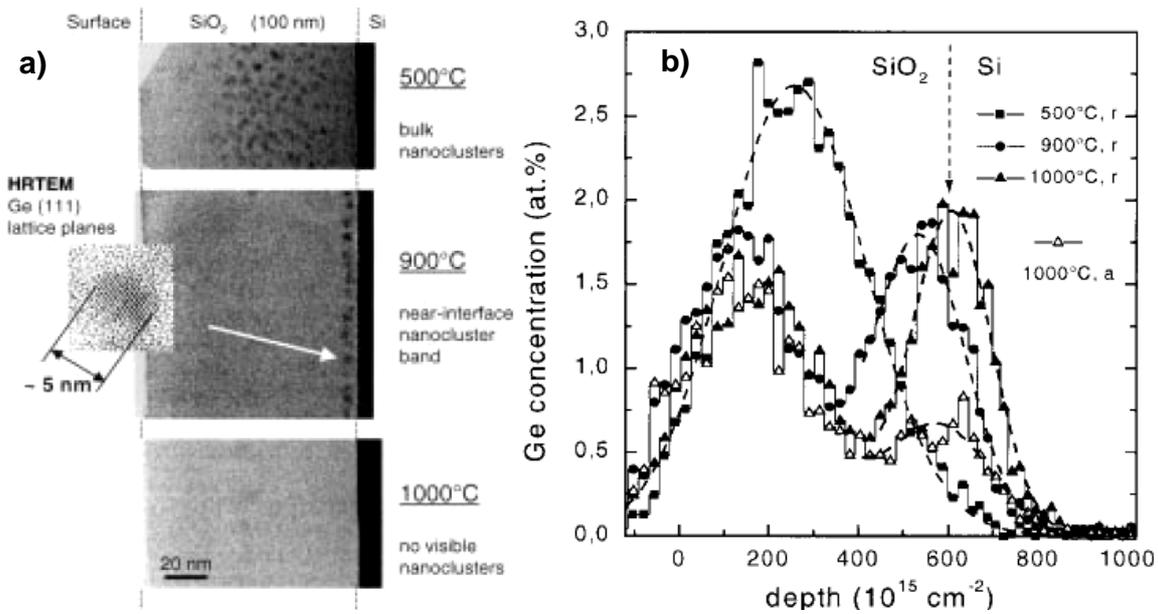


Figure 16 a) Images MET d'échantillons de SiO₂ de 100 nm implantés Ge à 75 keV, $1,2 \times 10^{16}$ at/cm² et recuits de 500 à 1000°C sous N₂. b) Spectres RBS associés [40].

Cependant, le cas du Ge est intéressant car il ne semble pas former d'alliage avec le substrat comme cela a été observé pour d'autres espèces, et parce qu'il ne modifie pas fondamentalement les propriétés électriques du substrat au cas où il y pénétrerait. Outre la diffusion du germanium dans le SiO₂, un paramètre à ne pas négliger est l'endommagement de la couche implantée et sa guérison après recuit.

1.3.2 Implantation de germanium et endommagement de la matrice de SiO₂

L'implantation ionique est une technique hautement perturbante pour la matrice hôte. Les ions incidents dont l'énergie est largement supérieure à celles des liaisons atomiques de la matrice d'implantation, le SiO₂ dans notre cas, crée un nombre important de défauts dans le volume de cette matrice. En ce qui concerne les applications mémoires, un diélectrique de grille de bonne qualité est important afin de pouvoir supporter les tensions mises en jeux lors des processus d'effacement/écriture. Cependant, un recuit thermique permet de revenir à une situation d'équilibre souvent appelée guérison de la matrice. Après avoir rappelé la structure

de base du SiO_2 et les principaux défauts qu'on peut y trouver, on va rapidement évoquer les conséquences d'une implantation de germanium dans la silice relevées dans la littérature.

1.3.2.1 Structure de base du SiO_2

La silice peut se trouver sous différentes formes allotropiques (même composition chimique, mais arrangements atomiques différents) depuis le quartz (ordre cristallographique à longue distance) jusqu'à la silice amorphe (ordre à courte distance). La structure obtenue par oxydation thermique est amorphe. L'unité structurale de base de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène (SiO_4) constituant les sommets d'un tétraèdre (Figure 17).

La silice est constituée d'un arrangement de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par l'intermédiaire d'un sommet oxygène. L'aspect plus ou moins aléatoire de la silice est introduit par la valeur de l'angle entre les liaisons Si-O-Si, qui peut varier de 110° à 180° . Il est de 144° dans le quartz.

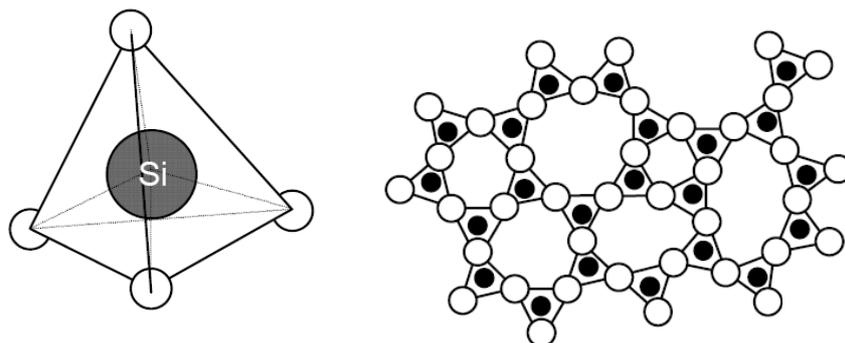


Figure 17 Motif de base de la silice et représentation plane du réseau de la silice amorphe. Les sphères blanches représentent les atomes d'oxygène.

1.3.2.2 Défauts induits par l'implantation de Ge dans le SiO_2

Un oxyde thermique non implanté n'est pas cependant pas exempt de défauts. La Figure 18.1 présente la configuration atomique d'une couche de Si/ SiO_2 et ses défauts intrinsèques avec la configuration des liaisons. Ces défauts se trouvent principalement dans les premières couches atomiques. On peut recenser les défauts suivants (les numéros correspondant à ceux de la Figure 18.1) : (1) Les liaisons pendantes de Si (2) Oxygène non lié (3) Lacune d'oxygène (4) Liaison Si-O contrainte (ou faible) (5) Espèces contenant de l'hydrogène comme les liaisons $-\text{H}$ et $-\text{OH}$. Ces défauts peuvent être électriquement actifs et échanger des charges (piégée) ou non (charges fixes) avec le substrat de Si. Certains défauts, neutres, peuvent cependant redevenir actifs dans certaines conditions. Les défauts précédemment cités peuvent cependant être générés dans le volume de l'oxyde par

irradiations ou, comme dans le cas présent, l'implantation ionique. Les plus fréquents sont le centre E' (réarrangement autour d'une lacune d'oxygène chargée +), l'oxygène non-pontant ($\equiv\text{Si}-\text{O}^\circ$) et le radical peroxyde ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^\circ$).

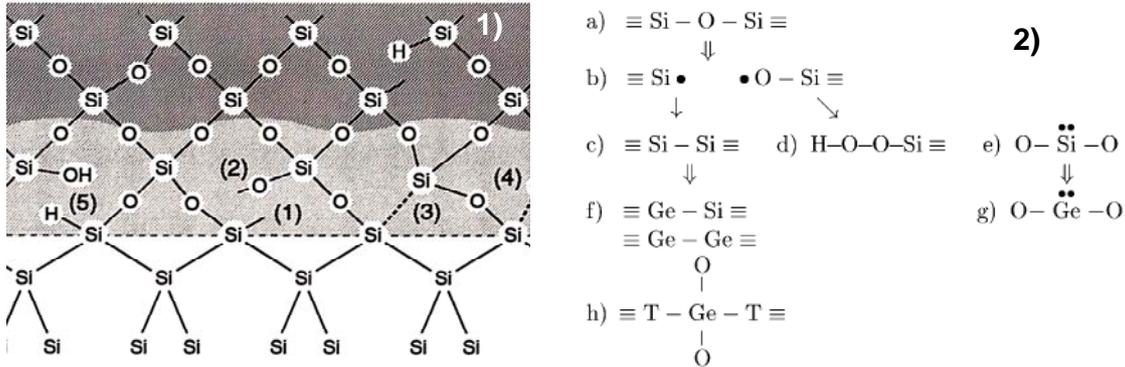


Figure 18 1) Illustration des configurations atomiques possibles et défauts près de l'interface Si/SiO₂ [57], 2) la matrice SiO₂ non perturbée (a) et défauts possibles dans la matrice d'oxyde : le centre E' et celui d'oxygène non lié (b), lacune d'oxygène neutre (NOV) (c), groupes peroxydes (d), atome de Si à deux liaisons libres, (e), lacune d'oxygène associée au Ge (f), atome de Ge à deux liaisons libres, (g) bi-lacune (h), avec T étant soit Si ou Ge [39].

Il peut aussi apparaître des défauts ponctuels extrinsèques, impliquant une espèce autre que le silicium ou l'oxygène, c'est-à-dire dans notre cas, le germanium. La Figure 18.2 résume les différentes configurations atomiques que l'on peut trouver après l'implantation de germanium, en comparaison avec l'oxyde non perturbé [39].

L'implantation de Ge dans les couches de SiO₂ a été majoritairement étudiée pour ses propriétés de photoluminescence. La quasi-totalité des travaux sur la luminescence de la silice implantée en germanium reconnaissent que l'émission lumineuse n'est pas due à une recombinaison radiative dans les ncx. Le maximum d'excitation de la photoluminescence des couches implantées Ge - mais aussi Sn et Si - est généralement trouvé autour de 250 nm (~5 eV). A cette longueur d'onde d'excitation, plusieurs pics de photoluminescence ont été relevés : un pic dans l'UV à 4,2-4,3 eV, (proche de l'énergie d'excitation), un deuxième dans le bleu-violet à 3,1-3,2 eV [39],[52], et un troisième moins souvent observé dans le rouge à 2,3 eV [37].

Ces pics de photoluminescence sont attribués à des systèmes d'entrecroisement entre les niveaux d'énergie et aux recombinaisons radiatives qui s'ensuivent. Le schéma énergétique des centres de luminescence évoqués, consistant des états S₀, S₁, et T₁, est donné sur la Figure 19.a [39]. Un exemple de spectre de photoluminescence pour une excitation à 250 m est donné sur la Figure 19.b.

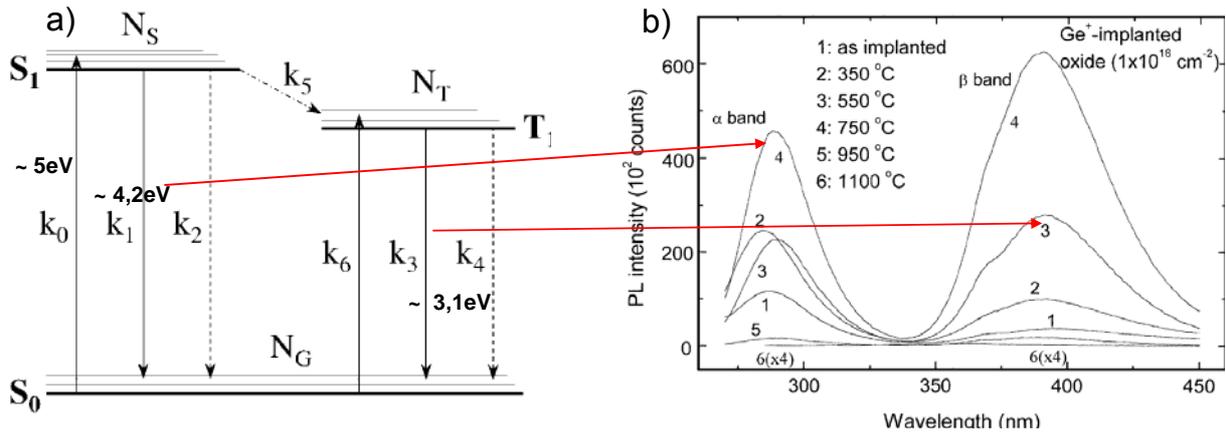


Figure 19 a) Schéma énergétique d'un centre de luminescence constitué des états S_0 , S_1 , et T_1 . Les transitions radiatives sont marquées par des lignes solides, et les transitions non-radiatives par des lignes pointillées [39]. b) exemple de spectre de photoluminescence obtenu après excitation à 250 nm. On observe que l'intensité des pics chute de manière importante après recuit [52].

Un élément intéressant est la disparition progressive de la photoluminescence avec l'augmentation de température de recuit. Cette baisse de l'intensité de photoluminescence implique la guérison des centres de défauts associés dans la matrice de SiO_2 . Cependant, à notre connaissance, aucune étude électrique n'a été réalisée en parallèle pour confirmer la disparition de ces défauts. L'étude de la photoluminescence semble donc donner un aperçu de la reconstruction de l'oxyde implanté. Dans cette optique, nous utiliserons donc cette technique (chapitre III) associée à des mesures électriques (chapitre IV) pour caractériser la guérison de nos oxydes après l'implantation.

1.3.3 La synthèse par faisceau d'ion pour les composants mémoires

L'option technologique de former des ncx à l'intérieur du diélectrique de grille d'une structure MOS à l'aide de faisceaux d'ions a été considérée dès le début des développements des mémoires à ncx [58]. L'effort a été concentré essentiellement sur les ncx de Si et de Ge pour des raisons de compatibilité avec la technologie CMOS [59]-[61]. Notamment, Garrido et al [61]-[62] ont obtenu des mémoires à nanocristaux de Si présentant de bonnes propriétés de rétention (plusieurs années) et des temps d'écriture de l'ordre de 10 ms sur des échantillons implantés Si. Toutefois, la formation d'une couche de nanocristaux est distribuée spatialement dans la couche de SiO_2 (voir Figure 20.a).

Les exigences technologiques imposées pour la fabrication de mémoires à ncx par implantation ionique sont plus contraignantes. En particulier, l'idéal serait que les ncx se situent finalement dans un même plan, à proximité immédiate de l'interface, afin d'éviter des variations de la distance tunnel d'un dispositif à l'autre et donc une variation du nombre de

charges injectées. Pour réaliser cela, deux alternatives sont possibles. La première consiste à implanter à une énergie telle que la largeur à mi hauteur (FWHM) de la distribution des ions implantés soit du même ordre que le diamètre moyen des précipités que l'on va former. Par exemple, si l'on espère former des ncx de 5 nm de diamètre, la simulation TRIM [63] permet d'estimer l'énergie d'implantation à environ 1.5 keV pour le silicium et à 3.5 keV pour le germanium (dans les deux cas $\Delta R_p = 2$ nm et donc FWHM = 4.7 nm).

Mais ces deux énergies correspondent à des parcours très faibles dans SiO₂ (respectivement 4.5 et 6.7 nm pour Si et Ge). Cela signifie que si l'on veut positionner les ncx à 5 nm de l'interface, il faudra utiliser un oxyde de 12 à 14 nm d'épaisseur et que l'implantation devra se situer plus près de la surface que de l'interface. En d'autres termes, l'oxyde de contrôle sera plus mince que l'oxyde tunnel. Cette option oblige donc à redéposer une couche pour augmenter l'épaisseur de l'oxyde de contrôle.

Cette solution a été adoptée par certains groupes et largement étudiée, en particulier par les équipes impliquées dans le programme européen NEON. Normand et col réussissent, pour la première fois en 1998 [64], la fabrication par implantation ionique à basse énergie d'un réseau 2D de nanoparticules de Si placé à une faible distance du substrat. L'implantation d'atomes de silicium est alors réalisée à basse énergie (1keV) et pour des doses comprises entre 10^{16} et 5×10^{16} Si⁺cm⁻² dans un oxyde thermique de 8 nm d'épaisseur. L'implantation à basse énergie (1 keV) permet d'implanter un profil de Si très étroit et donc de former un plan de nanocristaux comme présenté sur la Figure 20.b. L'importance d'un post-recuit légèrement oxydant sur les caractéristiques électriques des couches ainsi formées a également été démontré et permettant notamment d'atteindre des temps de rétention compatibles avec les demandes de l'industrie. Ceci a d'ailleurs été évoqué dans la thèse de Marzia Carrada [65] et plus récemment approfondi dans celle d'Hubert Coffin [66].

Comme précisé plus haut, l'implantation à basse énergie implique une distance tunnel plus importante que l'épaisseur d'oxyde de contrôle nécessitant le dépôt d'une couche de diélectrique supplémentaire après formation des ncx à l'intérieur de l'oxyde implanté et recuit.

La deuxième alternative consiste donc à profiter d'un effet observé par différents auteurs lors de la synthèse de ncx par implantation dans une couche d'oxyde, à savoir la formation spontanée d'une bande de précipités le long de l'interface Si/SiO₂, exactement à la distance qui convient à un passage des électrons par effet tunnel [45]. Elle apparaît sur toute sorte de couche, même très épaisse [40]. Si l'on parvient à contrôler le phénomène, il ne sera donc pas nécessaire de redéposer une épaisseur supplémentaire. Considéré dans un premier temps

comme une curiosité, cet effet a fait l'objet d'études particulières [45]. Néanmoins, les explications quant à l'origine du phénomène sont encore contradictoires et les tentatives pour l'optimiser et en contrôler les résultats peu nombreuses. C'est néanmoins cette solution que nous avons choisie et que nous allons approfondir dans ce travail. En effet, la formation de cette couche le long de l'interface est potentiellement intéressante pour les applications mémoires, car elle se situe à une distance qui pourrait permettre d'envisager le chargement par effet tunnel direct (et donc à basses tensions) des ncx.

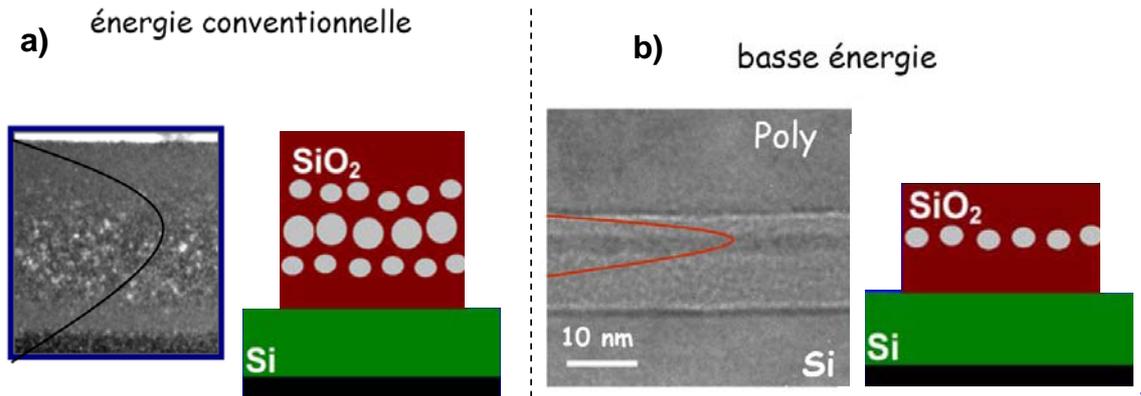


Figure 20 Effet de l'énergie d'implantation sur la population de nanoparticules et évolution des profils d'implantation. (a) énergie conventionnelle (10 keV) et (b) basse énergie (1 keV) [66].

I.4 Conclusion

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, l'intérêt économique qui entoure les mémoires Flash est grandissant avec l'arrivée de nouveaux appareils mobiles. Afin d'augmenter les capacités de ces mémoires et répondre aux exigences de l'ITRS, des solutions technologiques sont à trouver afin d'améliorer l'architecture actuelle. Parmi les solutions envisagées, l'utilisation d'un plan de ncx, pour remplacer la grille flottante actuelle afin de s'immuniser contre les défauts se créant dans l'oxyde tunnel avec le temps, fait l'objet de nombreuses recherches.

Du fait de sa compatibilité avec l'industrie microélectronique, la synthèse par faisceau d'ions est une des techniques de fabrication proposées pour fabriquer les mémoires à ncx. L'utilisation courante du silicium et du germanium dans les procédés actuels en font des candidats sérieux comme espèce implantée. L'implantation de silicium dans de fines couches de silice pour application mémoires a été largement étudiée au cours des ces dernières années mais peu d'études ont concerné le germanium.

Ce travail de thèse a pour objectif l'étude des différents paramètres d'implantation et de recuit du germanium implanté dans des fines couches de silice sur la formation de

nanocristallites ainsi que celle des propriétés électriques des dispositifs MOS contenant ces nanocristaux dans leur oxyde de grille. Ce travail nécessite une bonne connaissance des paramètres structuraux des nanocristaux enterrés dans la couche de silice. Les dimensions nanométriques mises en jeu exigent des techniques de fabrication et d'analyse spécifiques. Le chapitre suivant a pour but de décrire ces techniques et leurs limites.

Références :

- [1] D.C. Guterman, I.H.Riwani et al, IEEE Trans. Electron Devices, n°. 4, pp. 576-586, 1979.
- [2] P. Masson et al, Proceedings of 3rd European Workshop on ultimate integration of Silicon (ULIS), Munich, 2002.
- [3] SM Sze, Physics of Semiconductor Devices, publié par Wiley(New York), 1981.
- [4] R.H. Fowler, L. Nordheim, Proc. Soc. London Ser. A, Vol. 119, pp. 173, 1928.
- [5] D. J. Di Maria, Microelectronic Engineering, vol. 28, pp. 63-66, 1995.
- [6] K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto,, IEDM : Technical Digest, New York – USA ; IEEE, pp. 541-544, 1993.
- [7] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan et al, IEDM : Technical Digest, Washington ; IEEE, pp. 521-524, 1995.
- [8] R.A. Rao, R. F. Steimle, M. Sadd, C. T. Swift, B. Hradsky, S. Straub, T. Merchant, M. Stoker, S. G. H. Anderson, M. Rossow et al., vol. 48, pp.1463-1473, 2004.
- [9] R. C. Ashoori, Nature 379, 413 – 419, 1996
- [10] U. Serincan, *Formation of semiconductor nanocrystals in SiO₂ by ion implantation*, thèse, Middle East Technical University, Ankara, Turquie, 2004.
- [11] J. Gautier, *Beyond CMOS: quantum devices*, Microelectronic Engineering 39, 263-272, 1997.
- [12] Johann Sée, *théorie du blocage de coulomb appliquée aux nanostructures semi-conductrices : modélisation des dispositifs à nanocristaux de silicium*, Thèse, Université de Paris-Sud, 2003.
- [13] A.S. Cordan, Y. Leroy, B. Leriche, European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Materials Science and Device Issues for Future Si-based Technologies, Strasbourg (France), 2005.
- [14] A.S. Cordan, Y. Leroy, European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Current Trends in Nanoscience, Strasbourg, 2004.
- [15] L.E. Brus, J. Chem. Phys. 80, pp. 4403, (1984).
- [16] Christoph Bostedt, *Electronic Structure of Germanium Nanocrystal Films Probed with Synchrotron Radiation*, thèse, Université d’Hambourg, Allemagne, 2002.
- [17] T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon, M. Dupuy, C. Busseret, A. Souifi, G. Guillot, Appl. Surf. Sci. Vol. 164, pp. 29, 2000.

- [18] G. Nicotra, R.A. Puglisi, S. Lombardo, C. Spinella, M. Vulpio, G. Ammendola, M. Bileci, C. Gerardi, *J. Appl. Phys.* Vol. 95, pp 2049, 2004.
- [19] R.A. Puglisi, G. Nicotra, S. Lombardo, B. De Salvo, C. Gerardi, in : A. Claverie, D. Tsoukalas, T.-J. King, J.M. Slaughter (Eds.), *Materials and Processes for Nonvolatile Memories*, MRS, vol. 830, p. 235, 2005.
- [20] L. Perniola, B. De Salvo, G. Ghibauda, A.F. Para, G. Pananakakis, T. Baron, S. Lombardo, *Solid-State Electron.* Vol. 47, pp. 1637, 2003.
- [21] F. Mazen, *Etude de la nucléation et de la croissance de nanocristaux de silicium élaborés par dépôt chimique en phase vapeur pour dispositifs nanoélectronique*, thèse, INSA, Lyon, France, 2003.
- [22] T. Baron, B. Pelissier, L. Perniola, F. Mazen, J.M. Hartmann, G. Rolland, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1444.
- [23] M. Ostraat, J. De Blauwe, *MRS proceedings* 686, A5.2 (2002).
- [24] E. Boer, Thèse de doctorat, California institute of Technology (2000).
- [25] N. Buffet, P. Mur, B. De Salvo, M.N. Séméria, *IEEE-NANO, proceedings*, 269 (2002)
- [26] W.K. Choi, *Applied Physics Letters*, Volume 80, pp. 2014, 2002 et références.
- [27] Ziegler J.F., *Handbook of Ion Implantation Technology*, North Holland, Amsterdam, 1992
- [28] G.W. Arnold, *J. Appl. Phys.* Vol. 46, pp. 4466, 1975.
- [29] Céline d'Orléans, *Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie*, thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2003.
- [30] Roch Espiau De Lamaestre, *Synthèse assistée par faisceau d'ions d'agrégats dans les verres*, Thèse, Université de Pais-Sud, France, 2005.
- [31] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1/2), 35, 1961.
- [32] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* 65, 581, 1961.
- [33] A.J. Ardell, *Acta. Meta.* 20, pp. 61, 1972.
- [34] K.-H. Heinig, T. Müller, B. Schmidt, M. Strobel, and W. Möller, *Applied- Physics A, Materials-Science-Processing.*; A77, pp. 17, 2003.
- [35] J.P. Stoquert, R. Cerruti, *PIANO, summer school proceedings*, 2005.
- [36] S. Reiss, K.H. Heinig, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 112, 969, 1996.
- [37] H. A. Atwater, K. V. Shcheglov, S. S. Wong, K. J. Vahala, R. C. Flagan, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 316, 409, 1994.

- [38] J. von Borany, R. Grötzschel, K. H. Heinig, A. Markwitz, W. Matz, B. Schmidt, and W. Skorupa, *Appl. Phys. Lett.* 71 (22), 1 December 1997.
- [39] L. Rebohle, J. von Borany, H. Fröb, W. Skorupa, *Appl. Phys. B* 71, pp. 131, (2000).
- [40] V.A. Borodin, K.-H. Heinig, B. Schmidt, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 147 (1999) 286.
- [41] J. von Borany,, R. Grötzschel, K.-H. Heinig, A. Markwitz, B. Schmidt, W. Skorupaa, H.-J. Theesb, *Solid-State Electronics* 43 (1999) 1159.
- [42] A. Markwitz, L. Rebohle, H. Hofmeister, W. Skorupa, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 147 (1999) 361.
- [43] M. Strobel, K.-H. Heinig and W. Möller, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 647*, 2001.
- [44] K.-H. Heinig, B. Schmidt, M. Strobel, and H. Bernas, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 647*, 2001.
- [45] M. Klimenkov, J. von Borany, W. Matz, R. Grötzschel, and F. Herrmann, *journal of applied physics volume 91*, 10062, 2002.
- [46] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, and J. R. Morante, Y. Kihn, G. Ben Assayag, and A. Claverie,, *applied physics letters volume 76*, pp. 3962, 2000.
- [47] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante a, Y. Kihn, G. Ben Assayag, A. Claverie, *Materials Science and Engineering B*69–70 (2000) 380–385.
- [48] C. Bonafos, B .Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben Assayag, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, et A. Claverie, *Nucl. Inst. Meth. B*, vol. 78, pp 17, 2001.
- [49] A. Wellner, V. Paillard, C. Bonafos, H. coffin, A. Claverie, B. Schmidt, K. H. Heinig, *j. of applied physics*, vol. 94, 5639, 2003.
- [50] D. Mathiot, J. P. Schunck, M. Perego, M. Fanciulli, P. Normand, C. Tsamis, and D. Tsoukalas,, *journal. of applied physics vol. 94*, 2003.
- [51] Decai Yu, *Multiscale Modeling of Formation and Structure of Oxide Embedded Silicon and Germanium Nanocrystals*, University of Texas at Austin, USA, 2005.
- [52] S.H Choi, S.C. Hana, S.Hwang, *Thin Solid Films* 413, 177, 2002.
- [53] S. Guha, Mark Wall, et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 147, pp. 367, 1999.
- [54] A. Markwitz, R. Grötzschel, K.H. Heinig, L. Rebohle, and W. Skorupa, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 152, 319 (1999).
- [55] A. Nakajima, H. Nakao, H. Uneo, T. Futatsugi, and N. yokoma, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1071 (1998).

- [56] R. Chemam, A. Bouabellou, J.J. Grob, D. Muller, and G. Schmerber, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B 216, 116 (2004).
- [57] T. Hori, Gate Dielectrics and MOS ULSI's, Springer, New York, 1997
- [58] H. I. Hanafi, S. Tiwari and I. Khan, IEEE Trans. Elec. Dev. 43, 1553, 1996.
- [59] J. Von Borany, R. Grotzschel, K. H. Heinig, A. Markwitz, B. Schmidt, W. Skorupa, H. J. Thees, Solid. State. Electronics., 43 1159 (1999).
- [60] J. G. Zhu, C. W. White, J. D. Budai, S. P. Withrow, Y. Chen, J. Appl. Phys. 78 4386 (1995).
- [61] B. Garrido, S. Cheylan, O. Gonzalez-Varona, A. Perez-Rodriguez, and J. Morante, Appl. Phys. Lett., 82 4818 (2003).
- [62] J. Carreras, B. Garrido, J. Arbiol, J. R. Morante, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 830, D5.5, p. 229-234 (2005).
- [63] J. F. Ziegler and J. P. Biersach, SRIM - The Stopping Range of Ions in Matter, (IBM Research, Yorktown Heights, NY, 1998).
- [64] P. Normand, D. Tsoukalas, E. Kapetanakis, J. van den Berg, D. G. Armour, J. Stoemenos and C. Vieu, Electrochem. and Solid State Lett. 1, 88 (1998).
- [65] Marzia Carrada, *Manipulation de nanoparticules de Si élaborées par implantation ionique à basse énergie dans des couches minces de SiO₂ pour la fabrication de mémoires MOS non volatiles*, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2003.
- [66] Hubert Coffin, *Etude de l'oxydation de nanocristaux de Si fabriqués par implantation ionique à basse énergie dans des couches minces de SiO₂*, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2005.

Chapitre II

Techniques de préparation et d'analyse des couches implantées

La synthèse et la caractérisation de nanocristaux enterrés nécessitent des techniques appropriées. La constante diminution des ordres de grandeur des dimensions des composants de la microélectronique ont conduit à la création et au développement de techniques d'analyses de plus en plus poussées. Des dimensions nanométriques sont en effet maintenant courantes dans les transistors MOS, tant au niveau de la longueur de grille (<100 nm) que pour l'épaisseur du diélectrique de grille (couches de l'ordre du nanomètre). En plus des caractérisations des dimensions, des techniques d'analyses permettant de connaître la composition chimique des éléments étudiés sont nécessaires.

Le but de ce chapitre est la description de techniques utilisées pour la fabrication et la caractérisation structurale et chimique des échantillons étudiés au cours de cette thèse. Dans un premier temps nous nous intéresserons à la préparation des couches (couche de SiO₂, implantation ionique, recuits). Dans une deuxième partie, les techniques d'analyses utilisées durant cette thèse seront abordées. Enfin, l'application visée étant des structures mémoires, les caractéristiques électriques de la capacité MOS et les techniques de mesures associées seront rappelées de manière approfondie dans la dernière partie du chapitre.

II.1 Préparation des échantillons

II.1.1 La matrice hôte

La matrice d'implantation utilisée dans cette étude est l'oxyde de silicium. Les échantillons ont été réalisés dans la salle blanche de STMicroelectronics à Tours. L'oxyde de grille a été obtenu par oxydation thermique du silicium. C'est la technique la plus couramment utilisée depuis les années 50, car c'est elle qui donne les oxydes de meilleure qualité, à l'origine du succès de la microélectronique à base de silicium. L'oxydation thermique du silicium a été effectuée à haute température (1000 °C) à l'intérieur d'un four parcouru par un courant gazeux d'oxygène sec ($\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$). Les couches étudiées dans ce travail sont des couches d'épaisseur 28, 30 et 32 nm oxydées à partir de substrats de Si préalablement nettoyés. Pour des raisons pratiques, deux substrats de type et d'orientations différents ont été utilisés :

1) Pour les couches de SiO₂ de 28 nm : substrat de type n, orientation <111>, résistivité $\rho = 20-30 \Omega \cdot \text{cm}$ (dopage d'environ $10^{14} / \text{cm}^3$).

2) Pour les couches de SiO₂ de 30 et 32 nm : substrat de type p, orientation <100>, résistivité $\rho = 20-30 \Omega \cdot \text{cm}$ (dopage d'environ $3 \times 10^{14} / \text{cm}^3$).

II.1.2 Implantation du germanium

L'implantation ionique est une technique très utilisée en microélectronique principalement pour le dopage des semiconducteurs. Plus récemment, cette technique a été utilisée pour synthétiser des nanostructures enfouies dans une matrice hôte. Un implantateur Eaton 200MC a été utilisé dans cette étude.

II.1.2.1 Avantages et inconvénients de l'implantation ionique

L'avantage essentiel de l'implantation est le contrôle précis du nombre et de la profondeur de pénétration des ions. La dose (le terme est impropre, on devrait dire la fluence), c'est à dire le nombre d'ions implantés par unité de surface de la cible (souvent donnée en atomes/cm²) et l'énergie des ions (généralement en keV) sont les paramètres qui permettent de contrôler la répartition spatiale des atomes. Dans notre cas, ces paramètres vont déterminer la densité et la distribution en profondeur des nanoparticules.

Un autre avantage de l'implantation réside dans le fait que c'est un processus athermique : la quantité d'atomes que l'on peut introduire dans une cible n'est pas soumise aux lois de la thermodynamique. En d'autres termes, la solubilité limite peut être largement dépassée, la seule limite provenant, éventuellement, du phénomène d'érosion superficielle. Néanmoins, au cours du recuit, l'équilibre thermodynamique reprend ses droits, provoquant souvent la précipitation d'une bonne partie des espèces implantées. C'est ce phénomène qui rentre en jeu dans le cas de la formation des nanocristaux.

L'inconvénient majeur de la technique est indéniablement l'endommagement inévitable de la cible durant le ralentissement des ions. Les dommages créés par l'implantation doivent être réparés (on parle alors de guérison) par un traitement thermique (recuit) qui suit l'implantation.

II.1.2.2 Extraction du germanium

Dans notre procédé d'implantation, du germane (GeH₄) a été utilisé comme gaz d'extraction. Le Germanium a 5 isotopes naturels donnés dans le Tableau 2. Comme le ⁷⁴Ge est l'isotope le plus répandu, c'est celui qui a été retenu pour l'implantation.

Isotope	⁷⁰ Ge	⁷² Ge	⁷³ Ge	⁷⁴ Ge	⁷⁶ Ge
Pourcentage %	20,5	27,4	7,8	36,5	7,8

Tableau 2 Isotopes du germanium avec leur abondance

Il faut cependant noter qu'il est possible d'implanter de l'hydrogène avec les ions ayant les mêmes masses (⁷³GeH⁺, ⁷²GeH₂⁺ ...).

II.1.2.3 Estimation des profils d'implantation.

Les profils d'implantation sont généralement estimés par le code TRIM (TRAnsport of Ion in Matter) [67]. Ce logiciel permet à priori de simuler l'implantation de n'importe quel élément dans un substrat quelconque, dont on connaît avec précision les propriétés (densité, taux d'érosion,...). TRIM calcule les différents paramètres liés à l'interaction d'un faisceau d'ion avec un solide en utilisant un algorithme Monte-Carlo. Il calcule à la fois la distribution 3D finale des ions et aussi les phénomènes cinétiques associés à la perte d'énergie : endommagement de la cible, pulvérisation, ionisation et production de phonons.

Toutefois, TRIM ne peut faire des statistiques que sur un petit nombre d'évènements, ce qui signifie qu'il ne peut pas prendre en compte des effets liés à l'accumulation des atomes implantés dans la cible qui, dans le cadre de ce travail peuvent avoir un rôle déterminant (modifications du pouvoir d'arrêt, gonflements, érosion). Pour inclure ces effets, il existe une variante de TRIM, nommée TRIDYN (TRIM Dynamique) qui a été développée par Moller et al. [68]. Par exemple, la Figure 21 présente deux simulations réalisées avec les codes TRIM et TRIDYN représentant la fraction atomique de Ge dans une couche de SiO₂ sur substrat Si après implantation à 13 keV. On peut noter que les spectres sont relativement différents du fait de la non-prise en compte des effets précédemment cités. TRIM reste cependant une solution rapide et efficace pour estimer les profils d'implantation.

II.1.2.4 Implantation à moyenne et basse énergie

Les énergies nécessaires à la fabrication des composants mémoires s'échelonnent entre 0 et 20 keV. Afin d'atteindre des valeurs de cet ordre sur l'appareil utilisé durant cette thèse, il a été nécessaire de descendre la tension d'extraction. Malheureusement, on ne peut pas descendre en dessous d'une certaine valeur (13 keV) sans détériorer les qualités optiques du faisceau et perdre ainsi beaucoup de courant.

Pour pouvoir descendre en dessous de cette valeur, il est nécessaire d'installer un « ralentisseur » d'ions dans la chambre d'implantation. La première partie de cette thèse a été

consacré à la réalisation d'un système de ralentissement qui s'est montré efficace pour l'instant jusqu'à 3 keV pour l'implantation de germanium. Il s'agit, par exemple, pour un faisceau extrait à 20 kV, de porter la cible à un potentiel de 17 kV tout en maintenant un balayage et en empêchant le faisceau d'« éclater » au moment d'arriver sur la cible. Pour simuler la géométrie des électrodes à placer, nous avons utilisé le logiciel SIMION [69]. Toutefois, l'implantation de Ge à basse énergie ne s'est pas révélée efficace pour la production de nanocristaux de Ge dans de fines couches de SiO₂, la quasi-totalité du germanium exo-diffusant lors du recuit thermique.

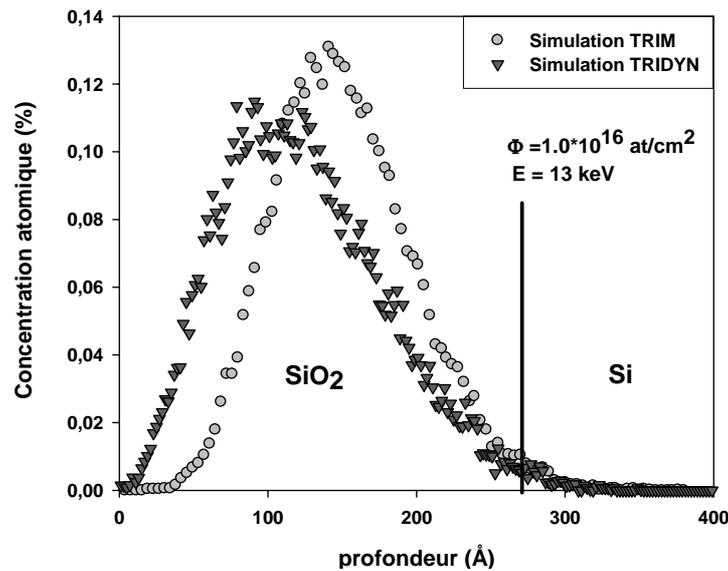


Figure 21 Simulations réalisées avec les codes TRIM et TRIDYN pour l'implantation de germanium à 13 keV dans une couche de SiO₂ sur substrat Si.

II.1.3 Systèmes de recuits

Au laboratoire InESS, il existe différents systèmes disponibles pour recuire les échantillons implantés :

1) Four tubulaire Carbolite : Ce four trois zones traditionnel chauffé par des résistances est programmable jusqu'à 1100°C. Les échantillons y sont placés dans un tube de quartz sous un flux de gaz (N₂, Ar/H₂, O₂...). L'introduction et l'extraction rapides des zones chaudes permettent de définir un temps de recuit relativement précis. Les temps de montée en température sont de l'ordre de quelques minutes

2) Four à recuit rapide (RTA) JIPELEC : La gamme de température du four RTA varie de quelques centaines de degrés à 1300°C et ceci sous balayage gazeux (N₂ ou N₂/H₂). Le chauffage est effectué par des lampes halogènes et la température est contrôlée par thermocouple. Les recuits peuvent durer de plusieurs secondes à quelques minutes (<10 min.).

Le cycle thermique est très bien défini, avec, en particulier, des temps de montée programmables de quelques secondes à quelques minutes.

3) Four à recuit sous vide : un tube de quartz est connecté à un bâti dans lequel un vide secondaire ($< 10^{-6}$ Torr) est réalisé. Les températures ne peuvent dépasser 1000°C et le temps de montée est relativement long, du fait de l'introduction d'une masse froide plus importante (tube + nacelle + échantillon).

II.1.4 Echantillons réalisés

Les paramètres contrôlables pour la technique de synthèse par faisceau d'ions sont les conditions d'implantation (dose, énergie) et celles de recuit (température, durée, ambiance de recuit).

II.1.4.1 Influence de la température de recuit

La première série d'échantillon réalisée a pour objectif de déterminer le meilleur budget thermique. Dans le Chapitre I, les températures de formation des nanoparticules cristallines de germanium ont été trouvées dans les littératures proches de 700°C . Le Tableau 3 résume les conditions de préparation de cette première série d'échantillons dont la température de recuit varie de 700 à 1050°C . Les autres paramètres d'implantation ont été maintenus constants, c'est à dire une épaisseur de SiO_2 de 28 nm , implantée à une dose de $1 \times 10^{16}\text{ at/cm}^2$, à 13 keV et un recuit sous atmosphère ultra-pure de N_2 durant 30 min .

Désignation	Couche implantée		Conditions d'implantation		Condition de recuit		
	Epaisseur SiO_2 (nm)	type substrat	Energie (keV)	Dose ($\times 10^{16}\text{ at/cm}^2$)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Temps (min)	Atmosphère
GE13	28	n	13	1	NR	NR	NR
GE13T1	28	n	13	1	700	30	N_2
GE13T2	28	n	13	1	800	30	N_2
GE13T3	28	n	13	1	900	30	N_2
GE13T4	28	n	13	1	950	30	N_2
GE13T5	28	n	13	1	1000	30	N_2
GE13T6	28	n	13	1	1050	30	N_2

Tableau 3 Récapitulatif des conditions d'implantation pour l'étude en température.

Le budget thermique utilisé pour les série suivantes est le budget correspondant à l'échantillon GE13T4, c'est-à-dire 950°C , 30 min sous N_2 . La justification de ce budget sera donnée tout au long de ce manuscrit. Il faut noter que les paramètres d'implantation ainsi définis représentent une concentration atomique de germanium avant recuit d'environ 10% comme le montre la simulation de la Figure 21.

II.1.4.2 Influence de l'énergie d'implantation

Une deuxième série d'expérience est réalisée afin d'évaluer l'impact des paramètres d'implantation sur le comportement du Ge dans les couches de SiO₂ après recuit et les paramètres structuraux des nanocristaux formés. Pour cela l'énergie d'implantation a été variée entre 13 et 17 keV, sur des échantillons dont l'épaisseur d'oxyde est de 30 nm. Afin de compléter l'expérience, nous avons également choisi deux doses d'implantation, 1×10^{16} at/cm² et 2×10^{16} at/cm². Le Tableau 4 résume les conditions de préparation des échantillons.

Désignation	Couche implantée		Conditions d'implantation		Condition de recuit		
	Épaisseur SiO ₂ (nm)	type substrat	Énergie (keV)	Dose ($\times 10^{16}$ at/cm ²)	Température (°C)	Temps (min)	Atmosphère
GE13	30	p	13	1	NR	NR	NR
GE15	30	p	15	1	NR	NR	NR
GE17	30	p	17	1	NR	NR	NR
GE13D1	30	p	13	1	950	30	N ₂
GE15D1	30	p	13	1	950	30	N ₂
GE17D1	30	p	13	1	950	30	N ₂
GE13D2	30	p	13	2	950	30	N ₂
GE15D2	30	p	13	2	950	30	N ₂
GE17D2	30	p	13	2	950	30	N ₂

Tableau 4 Propriétés des échantillons étudiés pour l'étude en fonction de l'énergie d'implantation : noms, énergie et dose d'implantation, épaisseur d'oxyde initiale et type de substrat. NR signifie non-recuit.

II.1.4.3 Influence de la dose d'implantation

La dose d'implantation, bien que partiellement étudiée dans la série précédente, est balayée de manière plus fine dans celle-ci, c'est-à-dire de $0,2 \times 10^{16}$ Ge/cm² à 2×10^{16} at/cm², correspondant approximativement à une concentration maximale de germanium allant de 2 at.% à 20 at.%. Le Tableau 5 résume les paramètres de ces échantillons.

Désignation	Couche implantée		Conditions d'implantation		Condition de recuit		
	Épaisseur SiO ₂ (nm)	type substrat	Énergie (keV)	Dose ($\times 10^{16}$ at/cm ²)	Température (°C)	Temps (min)	Atmosphère
GE15D1	30	p	15	0,2	950	30	N ₂
GE15D2	30	p	15	0,5	950	30	N ₂
GE15D3	30	p	15	1	950	30	N ₂
GE15D4	30	p	15	2	950	30	N ₂
GE15D5	32	p	15	1	950	30	N ₂

Tableau 5 Propriétés des échantillons étudiés pour l'étude en fonction de la dose d'implantation.

II.1.4.4 Influence de l'ambiance de recuit

Les échantillons précédemment décrits ont été recuits sous ambiance neutre d'azote (N₂). Il est également intéressant d'étudier le comportement du germanium dans le SiO₂ après

implantation. Pour cela, des recuits sous vide (de 10^{-1} à 10^{-6} Torr) ainsi que sous atmosphère hydrogénée (Ar+H₂) ont été réalisés. Le budget thermique est identique à celui du Tableau 5. Des échantillons ont également été recuits sous RTP. Bien qu'intéressantes, leur caractéristiques ne seront que brièvement évoqués.

II.2 Techniques d'analyses structurales

Afin d'analyser les couches précédemment décrites et les paramètres des nanocristaux de germanium incorporés, nous avons utilisé les outils disponibles au sein du laboratoire, et dans certains cas des mesures ont été réalisées dans d'autres laboratoires dans le cadre de collaborations. Le chapitre suivant est un bref passage en revue de ces techniques et de leur intérêt pour l'étude de nanocristaux enfouis dans du SiO₂.

II.2.1 Microscopie électronique à transmission

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) est un outil très performant de caractérisation structurale des matériaux à l'échelle nanométrique. Son principe de fonctionnement est analogue à celui d'un microscope optique, mais dans ce cas le rayonnement utilisé est constitué d'électrons au lieu de photons. Durant cette thèse, nous avons effectué nos observations à l'aide d'un microscope Topcon EM002B HRTEM.

II.2.1.1 Description

Dans un MET, un faisceau d'électrons est émis par un canon à électrons et accéléré par une tension de quelques centaines de kilovolts. La focalisation de ce faisceau est obtenue par des lentilles électromagnétiques, et son observation se fait grâce à un écran fluorescent (camera analogique, camera CCD...).

Du point de vue historique la MET a été développée pour pousser les limites de résolution imposées par la longueur d'onde de la lumière visible, néanmoins son succès est en grande partie lié au fait que cette technique permet d'accéder en même temps à l'espace réel (image) et à l'espace réciproque (diffraction). Ceci est d'une part lié à la nature ondulatoire des électrons, et d'autre part possible grâce à l'existence de lentilles magnétiques analogues aux lentilles optiques pour les photons. En effet, une lentille magnétique, tout comme une lentille optique, a la propriété de fournir la transformé de Fourier d'une onde entrante dans son plan focal, et une deuxième transformé de Fourier dans le plan image.

Le faisceau d'électrons est focalisé par des lentilles condenseurs sur l'objet. Pour la raison que l'on vient de décrire plus haut, la lentille objectif donne, à partir du faisceau d'électrons

qui a traversé l'objet, un diagramme de diffraction dans son plan focal et une image dans son plan image. De cette manière, lorsque la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan image de la lentille objectif, on obtient sur l'écran l'image de l'objet (réseau direct) : c'est le mode image. Si la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal image de la lentille objectif, on obtient alors l'image du diagramme de diffraction correspondant (réseau réciproque) : c'est le mode diffraction.

Dans le cas d'un objet cristallin, le faisceau cohérent d'électrons incidents est diffracté par les plans cristallographiques du cristal dans des directions θ données par la loi de Bragg : $\lambda = 2d \sin(\theta)$, avec λ longueur d'onde des électrons, d distance interréticulaire d'une famille de plans et θ angle de Bragg. Le diagramme de diffraction correspond à une coupe du réseau réciproque de l'objet. Si l'objet est amorphe, les électrons sont diffusés dans toutes les directions et on obtient un diagramme d'anneaux diffus, comme dans le cas de la silice (SiO_2).

Une conséquence importante de ce mode de fonctionnement du TEM est la possibilité d'effectuer un "filtrage" dans l'un de deux espaces afin d'obtenir des informations dans l'autre. Par exemple, on effectue en filtrage dans l'espace réel en plaçant un diaphragme (ou ouverture) dans un des plans conjugués du plan objet, afin d'observer la diffraction d'une aire sélectionnée de l'objet. Ceci rend possible l'étude des conditions de diffraction des nanostructures ou des défauts.

Au contraire, le filtrage dans l'espace réciproque est utilisé dans les techniques d'imagerie en MET. Pour former l'image dans ce cas on sélectionne, grâce à un diaphragme objectif, dans le diagramme de diffraction un faisceau (transmis ou diffracté) dans le cas de la microscopie conventionnelle, ou plusieurs faisceaux dans le cas de la microscopie en haute résolution.

II.2.1.2 Techniques d'imagerie

Les images réalisées en microscopie électronique à transmission résultent soit d'un contraste de phase, soit d'un contraste d'amplitude.

Le contraste de phase est à la base de la microscopie en haute résolution (MEHR). En effet dans ce cas on utilise un diaphragme objectif assez large de façon à pouvoir sélectionner dans le diagramme de diffraction le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'image est alors obtenue à partir de l'interférence de ces faisceaux. Cela nous permet d'obtenir des franges qui ont la même périodicité que la distance inter réticulaire des plans diffractants.

Le contraste d'amplitude est dans la grande majorité des cas (objets cristallins), un contraste de diffraction. Le contraste de l'image est en effet dû à la variation, en chaque point de la face de sortie de l'échantillon, de l'intensité des faisceaux transmis et diffractés.

Une image en "champ clair" est alors obtenue en ne sélectionnant que le faisceau transmis.

Pour obtenir une image en "champ sombre" au contraire, on fait l'image avec un faisceau diffracté par l'échantillon au lieu du faisceau transmis. Dans ce cas, les régions cristallines dont les plans diffractent dans la direction du faisceau choisi apparaissent claires sur un fond continu sombre qui est dû à la contribution des régions cristallines ou amorphes (comme le SiO_2), qui ne diffractent pas. Les nanocristaux de Si dans la silice sont couramment observés en champ sombre.

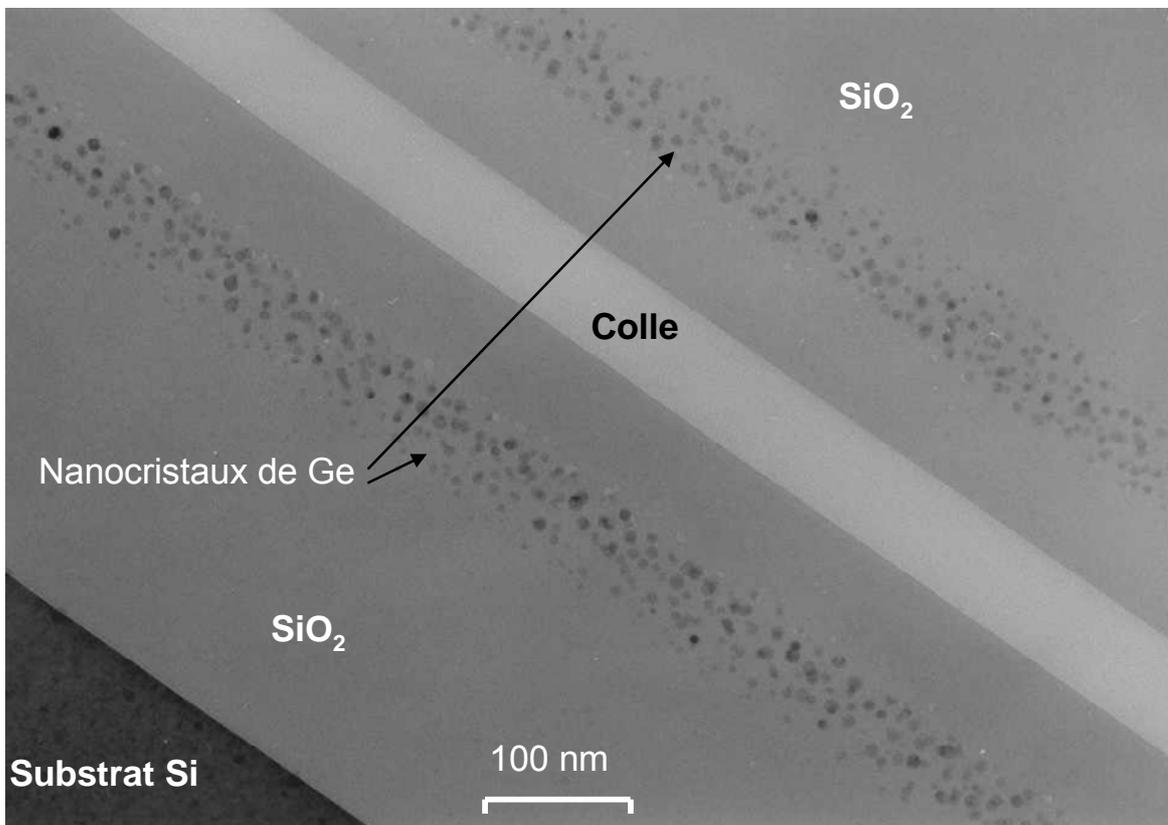


Figure 22 Image MET typique de précipités de Ge en champ clair et défocalisée dans une couche de SiO_2 de 380 nm créés par implantation ionique.

Un cas particulier est constitué par le champ clair "défocalisé" ou en "contraste de Fresnel", que nous avons utilisé ici pour imager les nanocristaux de Ge dans la silice. Dans ce cas, en défocalisant la lentille objectif par rapport à la mise au point, on obtient un contraste de phase à travers la formation des franges de Fresnel, qui se superpose au contraste

d'amplitude. Un exemple d'image MET montrant des nanocristaux synthétisés par faisceau d'ions est présentée sur la Figure 22.

II.2.1.3 Préparation des échantillons pour l'imagerie

Afin de pouvoir obtenir ces images, les échantillons doivent au préalable être amincis mécaniquement par des techniques longues et minutieuses. En effet, pour que le faisceau d'électrons puisse être transmis à travers la couche de SiO₂, celle-ci doit être très mince (dizaines de nanomètre). La méthode d'amincissement par un polissage mécanique très doux sur un système dit "tripode" est de plus en plus utilisée. Cette technique permet de réaliser des lames très minces avec des angles de biseau très faibles en bordure de la lame mince. Pour préparer nos échantillons, nous nous sommes donc basés sur cette dernière méthode, conventionnellement utilisée pour préparer les substrats en silicium [70]. Un exemple de préparation est présenté sur la Figure 22 où l'on peut clairement apercevoir deux faces implantées d'un même échantillon, collées l'une sur l'autre.

II.2.2 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Outre son système d'implantation, le laboratoire InESS possède un accélérateur 4 MeV de type Van de Graaf. Cet accélérateur permet d'une part d'irradier des échantillons mais offre aussi la possibilité d'accéder à des méthodes originales d'analyse de couches minces.

L'analyse par faisceau d'ions est un terme générique qui reprend toutes les méthodes qui sont basées sur les interactions, aux niveaux nucléaire et atomique, d'un faisceau de particules chargées avec un échantillon-cible. Lorsqu'une particule chargée énergétique (de l'ordre du MeV) pénètre dans un matériau, elle interagit avec les électrons et les noyaux des atomes constitutifs de la cible. Il en résulte un ralentissement et une éventuelle modification de sa trajectoire, mais aussi une émission secondaire de rayonnements X, γ ou corpusculaire caractéristique des éléments contenus dans l'échantillon.

La rétrodiffusion Rutherford d'ions légers est une méthode d'analyse quantitative basée sur les interactions coulombiennes entre les noyaux du projectile et ceux des atomes de la cible. Elle est non destructive et indépendante des liaisons chimiques. Elle permet de déterminer la composition chimique des régions proches de la surface ($\sim 1 \mu\text{m}$) d'un matériau. La RBS consiste à mesurer le nombre et l'énergie d'ions rétrodiffusés selon un angle donné après interaction avec les atomes de la cible. Ces informations permettent d'accéder aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires des constituants de la cible en fonction de la profondeur [71].

En RBS, l'énergie des ions rétrodiffusés est mesurée par un détecteur solide au silicium (une jonction p-n polarisée à quelques dizaines de volts) placé, dans notre cas, à 160° du faisceau incident. Des charges sont créées par chaque particule dans la zone de charge d'espace du détecteur en quantité proportionnelle à son énergie. A l'aide du champ électrique intense qui règne dans cette région, elles sont rapidement collectées, créant une impulsion de tension aux bornes de la résistance de charge du préamplificateur. Ces impulsions sont encore amplifiées et mises en forme pour finalement être classées en fonction de leur importance (c'est-à-dire en fonction de l'énergie des particules), constituant un « spectre » - nombre d'évènements en ordonnée, énergie en abscisse. La résolution en énergie de nos détecteurs est de l'ordre de 18 keV et elle se dégrade rapidement si on utilise des projectiles de masse élevée. Un bon compromis consiste à utiliser l'hélium.

Le cas le plus favorable est celui d'une impureté lourde dans une matrice légère. C'est le cas du germanium ($M=74$ (implanté), $Z=32$) dans une matrice de SiO_2 . L'exemple de la Figure 23 (gauche) illustre le type de spectres obtenus pour une fine couche de SiO_2 implantée avec du germanium. Il s'agit de l'échantillon GE13. Les profils en profondeur des atomes de Ge dans le SiO_2 ont été mesurés en utilisant un faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ à 1.5 MeV incliné à une incidence de 65° par rapport à la normale et avec un angle de diffusion de 160°. L'angle de sortie résultant de 85° par rapport à la normale conduit à un ralentissement important et donc à une résolution en profondeur suffisante pour analyser les couches très minces utilisées dans ce travail.

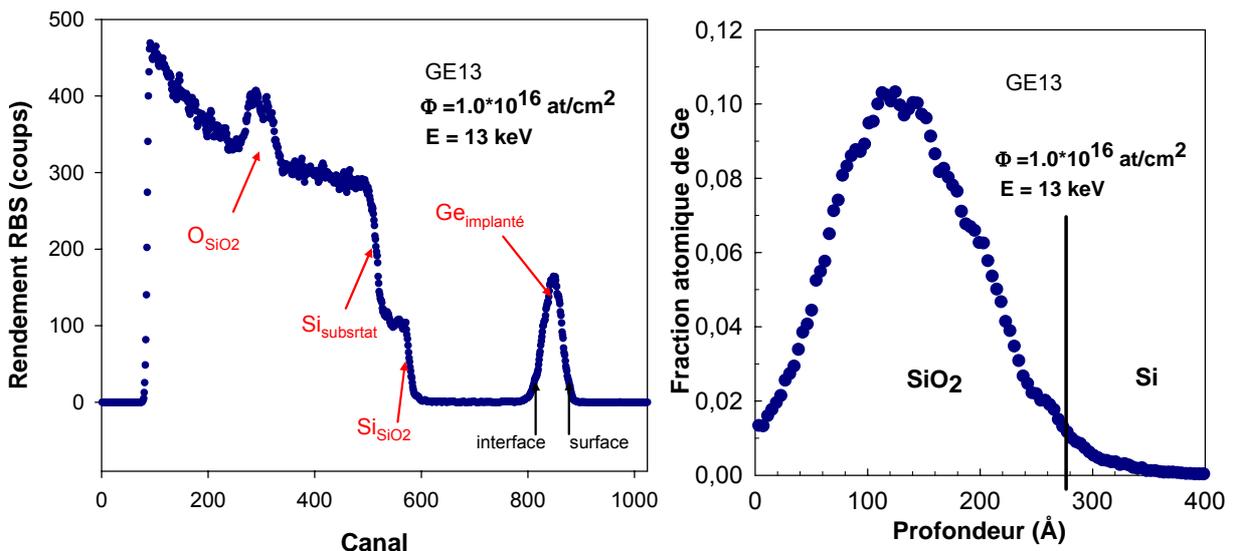


Figure 23 Exemple de profil RBS (gauche) après acquisition pour l'échantillon GE13 (cf. Tableau 3). Une fois les données traitées, on obtient la distribution en profondeur du germanium (droite) dans la couche de SiO_2 .

Un spectre RBS contient en effet une information sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs de la cible, comme montré dans l'exemple de la Figure 23. Lorsqu'une rétrodiffusion se produit à la profondeur x dans la cible, la particule a perdu de l'énergie pour arriver jusqu'à x , puis elle devra encore en perdre pour revenir vers le détecteur. Connaissant les pouvoirs d'arrêt et autres facteurs cinématiques (ils sont connus et référencés dans les logiciels de traitement de spectres), on peut convertir le spectre, initialement représenté en énergie de particules rétrodiffusées, en un profil de concentration en profondeur pour chaque élément présent dans l'échantillon, comme sur la Figure 23 (droite) correspondant au cas d'une implantation de Ge dans une fine couche de SiO_2 (échantillon GE13).

L'analyse des spectres RBS est faite de façon itérative en prenant une composition initiale supposée de l'échantillon puis en ajustant spectre expérimental et calculé. Les logiciels (RUMP, SIMNRA, ou SAM développé à InESS par exemple) procèdent par superposition de couches d'épaisseur et de composition données. La résolution en profondeur de cette technique est de l'ordre de 30 nm pour un faisceau d'hélium de 2 MeV en incidence normale, et peut descendre en dessous de 3 nm en utilisant une géométrie rasante.

II.2.3 Spectroscopie de photoluminescence

Durant cette thèse, l'intensité de photoluminescence des échantillons implantés germanium a été enregistrée avec un spectrofluorimètre SPEX FLUOROLOG-2. Ce spectromètre de photoluminescence mesure les spectres d'émission et d'excitation d'échantillons. Le spectromètre de photoluminescence permet de compter les photons dans le visible et l'ultra-violet, avec un rendement maximum entre 200 nm et 700 nm. Deux méthodes d'excitation sont possibles, soit par laser (longueur d'onde fixe) soit par lampe (longueur d'onde variable).

Un matériau est dit photoluminescent lorsqu'il est susceptible d'émettre des photons après avoir été excité par des photons incidents suffisamment énergétiques émis par une source extérieure. L'observation de la recombinaison radiative des paires électron-trou dans les semiconducteurs nécessite d'abord l'absorption d'un photon d'énergie hc/λ supérieure à la largeur de la bande interdite E_g . Cette absorption fait transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction avec création d'un trou dans la bande de valence. Les porteurs de charges perdent une partie de leur énergie (représentant l'excès de hc/λ par rapport à E_g) par thermalisation (création de phonons) qui ramène l'électron vers le bas de la bande de conduction et le trou vers le haut de la bande de valence. Ce processus de thermalisation est quasi-instantané et donc plus rapide que le processus de recombinaison.

La recombinaison de paires électron-trou peut suivre deux voies différentes : radiative ou non radiative. Cette dernière est induite par la présence de défauts de toute nature qui piègent l'un des porteurs. Certains défauts, par contre, peuvent jouer le rôle de centre de recombinaison radiative. La photoluminescence des couches implantées germanium, si elle existe, peut donc nous renseigner, suivant la longueur d'onde observée, sur son origine (cf. Chapitre I). En effet, elle peut provenir soit des défauts créés durant l'implantation, soit de la recombinaison dans les nanocristaux, ou être un mélange des deux, comme cela peut être le cas pour les nanocristaux de silicium.

II.2.4 Ellipsométrie spectroscopique (SE)

L'appareil utilisé pour ce travail est un ellipsomètre UVISEL HORIBA Jobin Ivon à modulation de phase dont l'intervalle de mesure spectrale s'étend de 1,5 à 6,5 eV. Les mesures et les simulations ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Milieux Denses de Metz.

L'ellipsométrie spectroscopique (SE) est en effet une technique puissante pour étudier et caractériser les propriétés optiques et explorer les structures de bande des nanostructures semi-conductrices à travers la détermination de la fonction diélectrique complexe. Cette technique, basée sur la polarisation de la lumière, est aussi très sensible. L'ellipsométrie spectroscopique est de plus une technique non destructive, non perturbatrice et non contaminante.

Le principe de la SE consiste à analyser la variation de la polarisation du faisceau lumineux incident après sa réflexion à la surface de l'échantillon. Le spectromètre à modulation de phase envoie sur l'échantillon un faisceau de polarisation elliptique connue. La différence entre les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire entraîne une modification de l'ellipse de polarisation dont l'analyse permet de remonter aux propriétés optiques de la couche [72],[73]. Après un rappel des définitions des paramètres optiques d'un solide, nous donnerons une description succincte de l'ellipsométrie et de la modélisation de ses spectres. L'ellipsométrie spectroscopique permet d'obtenir en premier lieu les spectres en fonction de l'énergie E des grandeurs optiques des matériaux : la fonction diélectrique complexe $\underline{\epsilon}(E)$, l'indice complexe $\underline{N}(E)$, le coefficient d'absorption $\alpha(E)$, ou encore le coefficient de réflexion $R(E)$, de transmission $T(E)$, etc..., des grandeurs non indépendantes les unes des autres.

L'ellipsométrie permet de déterminer le rapport ρ entre les coefficients complexes de réflexion parallèle r_p et perpendiculaire r_s au plan d'incidence du faisceau sur le matériau, qui dépend de la longueur d'onde du faisceau incident. La connaissance de cette grandeur

complexe permet de remonter, soit en utilisant des spectres de références et l'approximation du milieu effectif de Bruggemann, soit en s'appuyant sur des modèles de dispersion, à différents paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, et les autres quantités qui en découlent. A côté de l'épaisseur, le rapport ρ permet également la détermination de certaines caractéristiques structurales telles que la porosité, le degré de cristallisation ou la fraction amorphe. Le principe de l'ellipsométrie et ses applications sont détaillés par B. Drévilon qui rappelle certaines applications types [74]. Le coefficient ρ est habituellement écrit sous la forme suivante :

$$\rho = r_p / r_s = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (\text{II.1})$$

où Ψ et Δ sont appelés angles ellipsométriques.

Contrairement aux milieux semi-infinis, les films minces sont semi-transparents et ont une épaisseur comparable à la longueur d'onde du faisceau incident, ce qui entraîne l'apparition d'oscillations dans les spectres (Ψ - Δ). A cause de trop nombreux paramètres en jeu, il n'est pas possible de déterminer directement le spectre de l'indice complexe $N(E)$ du film à partir des seuls spectres de Ψ et Δ . Pour y parvenir, il faut procéder à une modélisation des spectres qui passe par l'ajustement de paramètres structuraux par minimisation de l'écart selon la méthode des moindres carrés (algorithme de Marquadt- Levenberg).

Ce type de modélisation permet de déterminer la composition de l'échantillon en utilisant une bibliothèque de spectres (Ψ - Δ) de référence. L'approximation du milieu effectif (ou Effective Medium Approximation : EMA) initiée par Bruggemann [75] est basée sur la relation de Clausius-Mossoti traduisant l'additivité des polarisabilités des composants d'un matériau. Il est possible de déduire l'indice du milieu composite constitué du matériau hôte et des inclusions à partir de l'équation fondamentale suivante :

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e - 2\varepsilon_m} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_m} \quad (\text{II.2})$$

où ε_e est la permittivité diélectrique du milieu effectif, ε_m est la permittivité diélectrique du milieu hôte sans les inclusions sphériques, ε_i est la permittivité diélectrique des inclusions de matériau i , f_i est la fraction atomique de chaque matériau i .

Comparée à d'autres variantes de ce modèle (Lorentz-Lorenz, Maxwell-Garnett), on a constaté expérimentalement que l'approche de Bruggemann est la plus adaptée à la modélisation de nos échantillons. En choisissant $\varepsilon_m = \varepsilon_e$, le modèle devient auto-cohérent et admet pour hypothèse un milieu effectif constitué du mélange de tous les matériaux i . L'équation décrivant l'EMA se simplifie donc et devient :

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_m} = 0 \quad (\text{II.3})$$

Parmi les composantes du film on fait souvent intervenir la fraction de vide. Le vide est alors représenté de la même façon que toutes les autres composantes matérielles mais son spectre de référence consiste en un couple de valeurs $(\varepsilon_0, 0)$. La reproduction des spectres expérimentaux est obtenue par l'ajustement des paramètres représentant les fractions de chaque composante ainsi que l'épaisseur de la ou des couches composant le film via un calcul itératif.

La seule contrainte pour l'application de cette méthode réside dans le fait qu'au départ, il faut avoir une bonne idée de la composition de l'échantillon. Par ailleurs, l'utilisation de l'approximation du milieu effectif suppose remplie la condition suivante : la dimension des inclusions doit être plus grande que la distance interatomique, mais plus petite que la longueur d'onde du faisceau sonde. Cette taille doit être donc inférieure à environ 100 nm, afin de ne pas avoir à prendre en considération des phénomènes tels que la diffusion de l'onde incidente. Elle nécessite en outre que les lois de dispersion de référence de chacune des composantes soient invariantes avec la taille des inclusions. Enfin, aucune réaction chimique n'est supposée avoir eu lieu entre les composantes. Les nanocristaux de germanium implanté dans la silice peuvent donc être étudié par ellipsométrie spectroscopique en subdivisant la couche implantée et recuite, en différentes zone (SiO_2 , $\text{SiO}_2 + \text{Ge}$).

II.3 Techniques d'analyses électriques

Cette partie a pour objectif, dans un premier temps, de rappeler les bases théoriques de la capacité MOS. Celles-ci sont nécessaires à la compréhension des caractéristiques électriques de nos couches. Ces rappels théoriques serviront de point de départ pour, d'une part, interpréter les phénomènes électriques pouvant intervenir dans un oxyde implanté et donc endommagé, et d'autre part, pour décrire les phénomènes de charge et décharge des nanocristaux incorporés dans la matrice de SiO_2 . Dans un deuxième temps, la microscopie en champs proche et son mode de sonde Kelvin, utilisés pour étudier le comportement électrique des échantillons à l'échelle nanométrique, seront présentés.

II.3.1 Rappel sur la théorie des capacités MOS

La capacité MOS (métal-oxyde-semiconducteur) est la brique de base du transistor MOS et de la technologie CMOS associée. Dans ce paragraphe, nous allons présenter les éléments théoriques sur cette capacité et son comportement sous une tension externe appliquée. La

capacité MOS a été largement étudiée et a été décrite dans de nombreux ouvrages de référence [76]-[78].

II.3.1.1 Capacité MOS idéale

Considérons pour commencer une capacité MOS idéale, c'est-à-dire comportant un oxyde exempt de charges et une interface diélectrique/semiconducteur parfaite (sans états d'interface). La grille sera une grille de type métallique sur un substrat de type p (dopage de $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$). On se placera à température ambiante, c.a.d. 300K. Une fois le métal, l'oxyde et le semiconducteur mis en contact, leurs niveaux de Fermi s'alignent. Du fait que la différence de travail de sortie entre le semiconducteur et le métal n'est pas nulle, les bandes d'énergie du silicium ne sont pas plates au niveau de l'interface. Il faut donc appliquer une tension V_{fb} dite de bande-plate (ou flat-band voltage) pour aligner les bandes du silicium. Le schéma du diagramme de bande de la structure MOS à tension nulle évoquée ci-dessus est représenté sur la Figure 24.

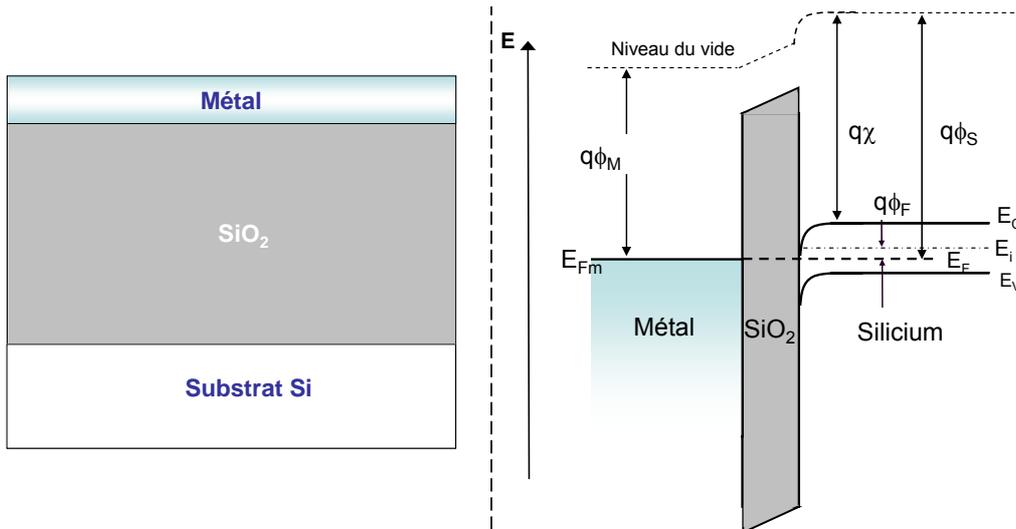


Figure 24 Représentation du diagramme de bande d'une structure MOS avec une grille métallique et un substrat dopé P à tension nulle appliquée entre la grille et le substrat.

La tension de bande-plate est importante d'un point de vue technologique car elle est directement reliée à la tension de seuil du transistor MOS (Equation I.1), paramètre clé la technologie CMOS. La tension de bande-plate peut s'exprimer de la manière suivante :

$$V_{fb} = \phi_M - \phi_S = \phi_M - \left[\left(\chi + \frac{E_G}{q} \right) - \frac{E_i - E_V}{q} + \phi_F \right] \quad (\text{II.4})$$

où ϕ_M et ϕ_S sont respectivement les travaux de sortie du métal et du substrat. ϕ_S s'exprime alors en fonction de l'affinité électronique du semiconducteur χ , de la hauteur de la bande interdite du silicium $E_G = E_C - E_V$ (1,12 eV à 300K), de la différence entre les niveaux d'énergie intrinsèque et de la bande de valence $E_i - E_V$ (qui peut être approximé à $E_G/2$) et de ϕ_F le potentiel de Fermi que l'on peut également écrire :

$$\phi_F = E_i - E_F = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_A}{n_i} \right) \quad (\text{II.5})$$

où N_A est le dopage du substrat et n_i la densité de porteurs intrinsèque. ϕ_F vaut dans notre cas 0,23 V. Les différentes propriétés des semiconducteurs et isolants (hauteur de barrière, densité de porteurs intrinsèques, etc...) peuvent être trouvées par exemple dans le référence [76]. Nous trouvons, dans le cas présent, une tension de bande-plate de $V_{fb} = -0,82$ V. Pour un matériau de type N de même niveau de dopage, la valeur du V_{fb} est -0,36 V. L'importance de la tension de bande-plate vient du fait que celle-ci est directement reliée à la tension de seuil de la capacité permettant de passer en régime d'inversion.

Dans la caractéristique C-V d'une capacité MOS, on peut distinguer trois régimes de fonctionnement : l'accumulation, la désertion, et l'inversion. La Figure 25 montre ces différents modes de fonctionnement et les charges associées.

Régime d'accumulation : Lorsqu'on applique une tension négative sur la grille ($V_g < V_{fb} < 0$), les bandes d'énergies du silicium se courbent vers le haut et les porteurs majoritaires du semiconducteur sont attirés vers la grille. Les trous s'accumulent alors à l'interface Si/SiO₂. Dans ce cas, les charges le long de l'interface « écrantent » celles du volume et la capacité mesurée est la capacité C_{ox} de la couche d'oxyde déposée donnée par la

relation $C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox} A}{d_{ox}}$, où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_{ox} la permittivité relative du SiO₂, A

la surface de la capacité et d_{ox} son épaisseur.

Régime de déplétion : Lorsque la tension appliquée est supérieure à V_{fb} les porteurs majoritaires (trous dans notre cas), sont repoussés de l'interface vers le volume du substrat. Par conséquent, une zone négative de charge d'espace (ZCE) se forme dans la région proche de l'interface ; elle est due à la présence des atomes dopants ionisés et non compensés. Cette ZCE induit une capacité C_s qui, placées en série avec celle de l'oxyde, fait baisser sa valeur.

La capacité totale est donnée par la relation : $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} \sqrt{1 + \frac{2C_{ox}^2 V_G}{\epsilon_{sc} q N_A}}$. Cette relation peut

d'ailleurs permettre de retrouver aisément de manière graphique le dopage du substrat.

Régime d'inversion : Lorsque la tension devient très grande ($V_g \gg V_{fb}$), les bandes se courbent suffisamment pour que les porteurs minoritaires (électrons dans notre cas) soient attirés vers l'interface Si/SiO₂ où leur concentration croît exponentiellement avec V_G . La structure est dite en régime d'inversion forte lorsque les porteurs majoritaires compensent les charges positives dans le volume. La capacité mesurée devrait alors normalement valoir C_{ox} , or nous verrons par la suite que cela n'est pas forcément le cas. Il faut préciser que la capacité différentielle, la plus importante dans la technologie des semiconducteurs, sera différente de la capacité statique dû à la non-linéarité de la variation de la charge avec la tension.

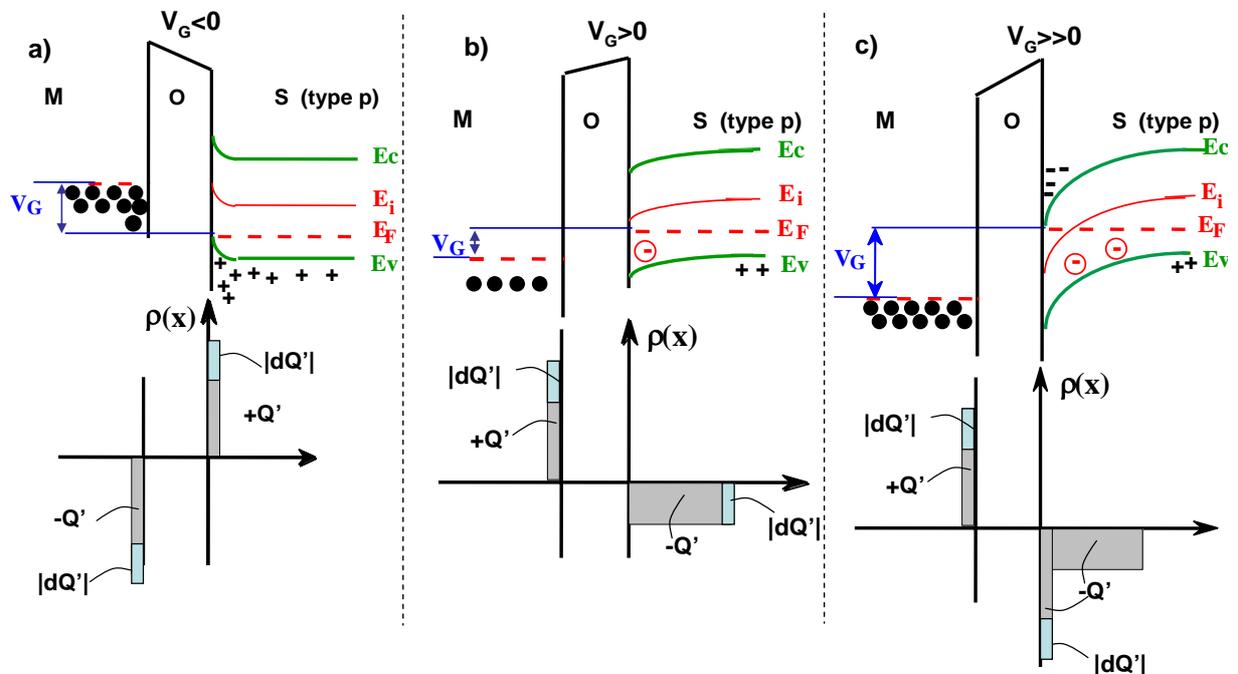


Figure 25 Les différents régimes pour une structure MOS avec un substrat de type p sous polarisation : a) l'accumulation, b) la déplétion et c) l'inversion. Les diagrammes de bande et localisation des densités de charges sont indiquées. Les charges jouant un rôle pour la mesure de la capacité différentielle sont indiquées en bleu.

Pour mesurer la capacité différentielle, une tension sinusoïdale d'amplitude faible (de l'ordre de kT/q) et de fréquence f est superposée à un signal continu de valeur V_G . La variation de la capacité d'une structure MOS en fonction de la fréquence est montrée sur la Figure 26. En comparant ces courbes, on peut noter que l'augmentation de la capacité en inversion ne se produit que si f est assez basse pour que la génération des porteurs minoritaires puisse suivre les variations alternatives du signal. A des fréquences plus élevées,

les porteurs minoritaires ne suivent plus du fait d'un temps de réponse élevé (entre 0,01 et 1 s pour un substrat de bonne qualité électronique). La capacité différentielle à haute fréquence atteint alors une valeur minimale, directement reliée à la valeur du dopage du substrat. Durant cette thèse nous avons effectué nos mesures à hautes fréquences (> 100 kHz), les mesures basses fréquences nécessitant un autre type d'appareillage (mesures quasi-statiques).

Nous venons de décrire une structure MOS idéale et son comportement avec la fréquence de mesure. Cependant, lors de la formation de l'oxyde ou par des contraintes extérieures, des défauts électriquement actifs peuvent se créer à l'intérieur de l'oxyde induisant plusieurs sortes de charges parasites décrites dans le prochain paragraphe.

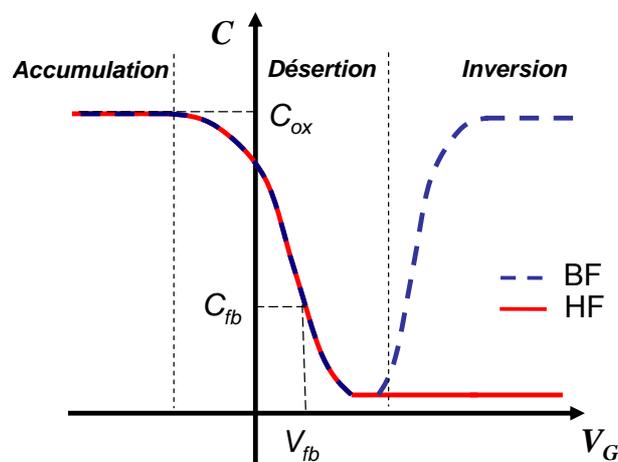


Figure 26 Représentation de la capacité d'une structure MOS en fonction de la tension appliquée et de la fréquence (haute fréquence HF et basse fréquence BF). Le substrat est de type P.

II.3.1.2 Les charges dans l'oxyde

La Figure 27 présente les différents types de défauts de charges que l'on peut trouver à l'intérieur d'une couche de SiO_2 créée thermiquement et leurs effets sur les courbes C-V appliqué au cas des mesures à haute fréquence. Une liste des configurations atomiques des défauts pouvant exister dans un oxyde thermique a été commentées dans le Chapitre I. Trois types de charges ayant des influences diverses sur les caractéristiques sont généralement recensées :

1) *Les charges d'interface Q_{it}* : Cette densité de charges est piégée par les défauts qui résultent de la discontinuité de réseau à l'interface Si-SiO₂. Ces défauts appelés états d'interface jouent un rôle primordial dans le fonctionnement du transistor MOS, car contrairement aux défauts de volume de l'oxyde, ils sont en contact électrique direct avec le semiconducteur. Le signe de cette charge dépend des conditions de polarisation appliqués au dispositif, qui font que selon sa nature (donneur ou accepteur) et sa position par rapport au

niveau de Fermi, un état d'interface est chargé négativement, positivement ou est neutre. Cependant, pour des oxydes formés thermiquement sous atmosphère contrôlée, la densité de charges d'interface peut descendre à des niveaux très bas (10^{10} /cm²/eV). Ces charges n'étant pas fixes avec la tension de polarisation, elles induisent une déformation de la courbe C-V dépendant de la densité des charges et de leurs distributions en énergie (Figure 27.c).

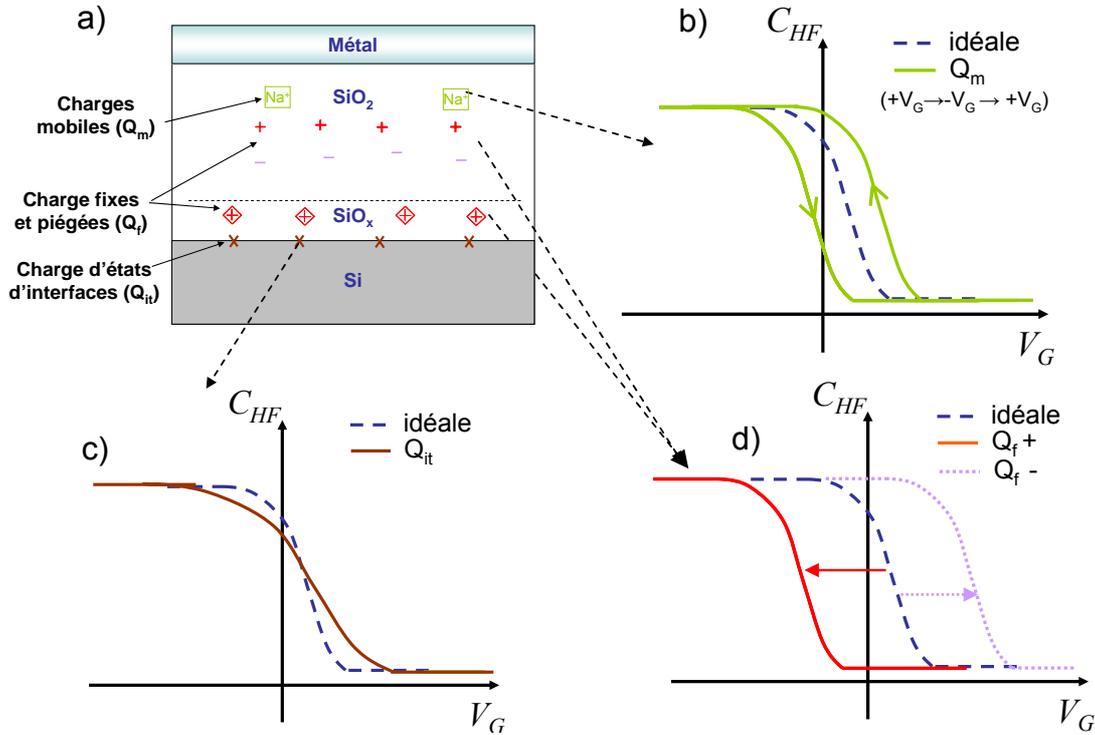


Figure 27 a) Représentation schématique des charges présentes dans le SiO₂ et leurs effets sur la courbe C-V comparée à la courbe C-V idéale dans le cas de b) charges mobiles Q_m, c) les charges d'interface Q_{it} et d) les charges fixes et piégées Q_f et ρ_f.

2) Les charges fixes Q_f : ce sont des charges localisées très près des interfaces Si-SiO₂ et grille-SiO₂ qui n'évoluent pas, sauf si des conditions thermiques ou électriques particulières dégradent le dispositif (radiations ionisantes, contraintes électriques). Ces charges sont attribuées à un excès de silicium formé en fin du processus d'oxydation. La densité de charges fixe dans un oxyde thermique humide est plus élevée que celle d'un oxyde sec. En effet, la vitesse de réaction étant plus grande dans le cas d'un oxyde humide, la réaction d'oxydation à l'interface est plus incomplète. La présence éventuelle d'une charge fixe à l'interface Si-SiO₂ est un fait important puisqu'elle va induire à la surface du silicium une charge image négative qui modifie le potentiel de surface du semiconducteur et donc les tensions de seuil et de bandes plates du dispositif (Figure 27.d). On peut également classer dans cette catégorie les charges piégées (positives ou négatives), qui sont stockées par les pièges du volume ρ_f de

l'oxyde (interfaces non comprises). Cette charge n'est pas permanente au même titre que la charge fixe, puisqu'un apport thermique ou un champ électrique approprié peuvent favoriser sa diminution (dépiégeage des charges stockées). La tension de bande-plate de l'oxyde s'écrit alors en assumant une densité de charges d'interface nulle :

$$V_{fb} = \phi_{MS} - \frac{Q_f}{C_{ox}} - \frac{q}{\epsilon_{ox}} \int_0^{t_{ox}} \rho_f(x) x dx \quad (\text{II.6})$$

3) *Les charges mobiles* Q_m : elles ont pour origine la contamination de l'oxyde par des impuretés ioniques (métaux alcalins : K^+ , Li^+ , Na^+ ...). Ces impuretés, localisées à l'interface Si-SiO₂, peuvent migrer d'une interface à une autre sous l'effet d'un champ électrique ou de la température. Elles vont induire un effet d'hystérésis dans la courbe C-V (Figure 27.b).

II.3.1.3 Réalisation des échantillons pour les mesures C-V

Des capacités MOS de 1 mm² ont été réalisées sur les échantillons implantés Ge dans des oxydes SiO₂ et recuit thermique. Les oxydes utilisés ont été décrits précédemment dans le chapitre II. Les contacts arrières (ohmiques) ont été réalisés par évaporation d'aluminium (échantillon de type n) ou d'or (échantillon de type p) sur la totalité de la surface arrière préalablement grattée au diamant. Les contacts avant ont été formés par évaporation d'or (Si type n) ou d'aluminium (Si type p) à travers une grille métallique. Les échantillons ont ensuite été recuits sous mélange gazeux N₂/H₂ (couramment appelé « forming gas ») à 450°C afin de passiver les interfaces.

II.3.1.4 Système de mesure utilisé

Pour nos mesures, nous avons utilisé un impédancemètre modèle HP4192A. Cet appareil mesure l'amplitude et le déphasage du signal de sortie appliqué. Ces deux valeurs peuvent ensuite être transformées en termes de résistance et de conductance. Le modèle utilisé pour une capacité MOS est une capacité en parallèle avec une conductance, bien que d'autres modèles soient disponibles sur l'appareil (modèle série par exemple). Cependant, ce modèle a ses limites du fait de la résistance série due au substrat Si et au contact arrière qui fausse le modèle. Grâce à des mesures à différentes fréquences, des corrections sont ensuite possibles pour remonter à une valeur exacte de la capacité. Cependant, nous avons trouvé cette résistance négligeable devant le terme capacitif pour des valeurs de fréquence de 10 kHz, fréquence que nous avons choisie tout au long du travail pour les mesures sur nos échantillons.

II.3.2 Microscopie en champ proche : microscopie à sonde Kelvin

La microscopie en champ proche (Scanning Probe Microscopy - SPM) est une des techniques de recherches moderne qui permet d'examiner la morphologie et les propriétés locales de la surface des corps solides avec une haute résolution spatiale. Durant ces dix dernières années, la microscopie en champ proche est passée de technique exotique limitée à un petit nombre de chercheurs, à une technique accessible et répandue. Maintenant, pratiquement toutes les recherches dans le domaine de la physique des surfaces et des couches minces utilisent cette technique. La SPM est aussi pionnière dans le développement de nouvelles méthodes en nanotechnologies, c.a.d. la technologie de création de structures à l'échelle atomique.

Le microscope à effet tunnel est le premier de cette famille et a été inventé en 1981 par des scientifiques suisses Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, qui reçurent d'ailleurs le prix Nobel pour cette invention [79]. Après la création du microscope à effet tunnel, le microscope à force atomique (« Atomic Force Microscope » en anglais, AFM [80]), le microscope à force électrostatique (EFM) magnétiques (MFM) et d'autres dispositifs fonctionnant sur le même principe ont été développés sur une courte période. Récemment, ces techniques ont été employées pour caractériser les nanostructures organisées. Notamment le développement des techniques électrostatiques a permis d'étudier les propriétés électriques de ces nanostructures même si elles étaient enterrées [81].

L'équipement AFM utilisé ici est le modèle SOLVER P47H-PRO commercialisé par la compagnie russe NT-MDT. Son avantage est indéniablement sa polyvalence car il possède de nombreux modes de mesures. On peut recenser, l'AFM en mode contact et semi-contact, imagerie de phase, un mode modulation de force, mesures MFM, EFM, SCM (Scanning Capacitance Microscopy) ou encore SKM (Scanning Kelvin Microscopy)...[82]. Un logiciel interactif fonctionnant sous Windows est également fourni ainsi qu'un logiciel de traitement d'image, indispensable aux techniques de microscopie en champ proche.

II.3.2.1 La microscopie à sonde de Kelvin (SKM)

Pour cartographier le potentiel de surface nous avons utilisé le mode en microscopie à sonde de Kelvin de l'appareil. Le SKM a été inventée pour mesurer la différence de potentiel de contact entre la sonde et l'échantillon. Le mode Kelvin est basé sur une technique de passage en deux temps. Au premier passage, la topographie de l'échantillon est enregistrée en utilisant le mode semi-contact (levier mécaniquement excité) évoqué plus haut. Au deuxième

passage, on se sert de cette topographie pour relever le levier d'une certaine hauteur (ici 10 nm) et détecter le potentiel électrique de surface $\Phi(x)$.

Pendant ce deuxième passage, le levier n'est plus excité mécaniquement mais électriquement en appliquant une tension V_{tip} (contenant une composante continue V_{dc} et alternative V_{ac}) à la pointe métallisée :

$$V_{tip} = V_{dc} + V_{ac} \sin(\omega t) \quad (II.7)$$

La force F_{cap} capacitive résultante entre la pointe et la surface est :

$$F_{cap} = \frac{1}{2} (V_{tip} - \Phi(x))^2 \frac{dC}{dz} \quad (II.8)$$

où $C(z)$ est la capacité pointe/surface. La première force harmonique s'exprime alors :

$$F_{cap} = \left[\frac{dC}{dz} (V_{dc} - \phi(x)) \right] V_{ac} \sin(\omega t) \quad (II.9)$$

et mène à des oscillation convenables. La contre-réaction change alors le potentiel V_{dc} jusqu'à ce que la composante ω du levier (et de même la composante ω de la force) devienne nulle, c.a.d. devienne égale à $\Phi(x)$. La cartographie de $V_{dc}(x)$ représente donc la distribution du potentiel de la surface de l'échantillon.

II.3.2.2 Méthode d'injection de charges et extraction des informations

L'injection se produit grâce à la mise au contact de la pointe polarisée avec la surface. La tension est appliquée à la pointe métallisée et la face arrière de l'échantillon est mise à la masse. La méthode que nous avons utilisée est de se placer en mode contact avec la pointe et de scanner l'échantillon sur une surface définie. La résolution a été choisie à 256x256 points de mesures.

Une surface de chargement plus importante permet de mieux observer l'évolution temporelle de la zone chargée. En effet, une fois l'échantillon chargé, l'échantillon est balayé en mode SKM pour observer l'évolution temporelle de la zone chargée. Les images sont ensuite traitées afin d'extraire les paramètres principaux des pics (amplitude, largeur à mi-hauteur, volume) de chargement et afin de tracer leurs évolutions avec le temps. Pour faciliter la procédure, un programme a été réalisé sous Mathcad pour extraire les informations des images. Cependant un important travail manuel est nécessaire pour rendre les images exploitables par ce programme (traitement d'image).

L'avantage de ce type de mesures est d'avoir une information sur la dynamique des charges stockées dans les nanocristaux. En effet, outre le fait de pouvoir mesurer la rétention globale, comme dans le paragraphe précédent, il y a également l'étalement (passage de

charges d'un nanocristal à un autre). De plus, la pointe isolée n'est pas en contact direct avec l'échantillon, et donc ne perturbe pas la mesure.

II.3.2.3 Inconvénients de la technique

L'inconvénient de ce type de chargement est que le balayage est effectué avec une pointe normalement réservée au mode semi-contact, risquant d'endommager l'échantillon. Cependant dans notre cas, la dureté du SiO₂ nous permet d'appliquer cette méthode sans endommager l'échantillon. Le deuxième inconvénient est que le balayage ne permet pas de définir correctement un temps de chargement pour l'échantillon car du fait du rayon de courbure de la pointe, le temps de chargement par unité de surface est difficile à définir. D'autre part, des problèmes d'humidité de surface peuvent intervenir lors du chargement (formation de gouttes). Afin d'éviter cette humidité, toutes les mesures ont été réalisées sous ambiance d'azote pur. En effet, Le SOLVER P47H-PRO permet d'isoler l'échantillon étudié sous un couvercle et d'injecter dans l'espace de mesure un flux d'azote. Ce flux est bien évidemment assez faible pour ne pas perturber les oscillations de la pointe.

De plus, le passage du mode contact au mode dynamique peut entraîner un décalage de la surface étudiée. De ce fait, un chargement trop localisé peut ne pas être détecté. D'autre part, une certaine dérive de la zone étudiée est aussi possible. Ainsi, une surface de chargement trop importante par rapport à la surface balayée peut induire une perte d'information avec le temps si la dérive est importante. Avec l'expérience, un compromis surface chargée, surface balayée de respectivement 500x500 nm² et 5x5 μm² a été trouvé. Cependant, des surfaces chargées jusqu'à 100x100 nm² ont pu être détectées.

II.4 Conclusion

Les différentes techniques d'analyse utilisées durant cette thèse ont été décrites. Le Chapitre III expose les résultats et les conclusions des analyses structurales réalisées grâce à ces techniques sur les échantillons implantés au germanium. Certaines méthodes ne permettent la déduction des caractéristiques des couches que de manière indirecte, comme l'ellipsométrie spectroscopique et la photoluminescence. La microscopie électronique à transmission (MET) permet quant à elle de visualiser les nanoparticules enfouies et d'en déduire leurs paramètres (densité, taille, structure). Alliée à la technique RBS, elle permet une analyse structurale correcte des couches étudiées. Enfin, le Chapitre IV sera consacré à l'étude des caractéristiques électriques des couches implantées, ce qui permettra d'en déduire les

propriétés de chargement et déchargement, donc de la rétention des charges dans les nanocristaux pour les applications mémoires.

Références :

- [67] SRIM : *The Stopping and Range of Ions in Matter*, Program Manual J. F. Ziegler, 1996.
- [68] W. Möller, W. Eckstein, Nucl. Inst. Meth. B, vol. 2, pp. 814, 1984
- [69] Voir site web : <http://www.simion.com/>
- [70] J. Benedict, R. Anderson and S.J. Klepeis, Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials III, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 254, 121, 1991.
- [71] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, London, 1978.
- [72] N. Layadi, *Croissance de couches minces de silicium amorphe et microcristallin préparées par méthodes plasma et traitement laser : étude in-situ par ellipsométrie spectroscopique*, Thèse, Ecole Polytechnique, 1994.
- [73] Stéphane Charvet, *Croissance et propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice : analyse par ellipsométrie spectroscopique*, Thèse, Université de Caen, 1999.
- [74] B. Drévilon, Prog. Cryst. Growth Charact. Mat. Vol. 27, pp. 1, 1993.
- [75] A.G. Bruggemann, Ann. Phys. (Leipzig) 24, 636, 1935
- [76] E.H. Nicollian, J.R. Brews, MOS (metal oxide semiconductor) - physics and technology, Wiley-Interscience, New York, 1982.
- [77] T. Hori, Gate Dielectrics and MOS ULSI's, Springer, New York, 1997.
- [78] G. Barbotin, A. Vapaille, instabilities in silicon devices, North-Holland Publishing Co, Amsterdam, 1986.
- [79] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber et E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).
- [80] G. Binnig, C. Quate et C. Gerber. Atomic Force Microscope. Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
- [81] Raphaëlle Dianoux, *Injection et détection de charges dans des nanostructures semiconductrices par Microscopie à Force Atomique*, Thèse, Université J. Fourier, Grenoble, France, 2004.
- [82] http://www.ntmdt.ru/Products/Scanning_Probe_Microscopes/product13.html

Chapitre III

Synthèse de nanocristaux de germanium par faisceau d'ions dans du SiO₂ : étude structurale

Ce chapitre est consacré à l'optimisation des paramètres de la méthode de synthèse par faisceau d'ions dans le but d'obtenir une structure adaptée à l'effet mémoire recherché. Dans un premier temps, le germanium est implanté et recuit dans des couches de SiO₂ épaisses afin d'observer le phénomène de redistribution de cet élément et son piégeage à l'interface. Dans un deuxième temps, nous appliquerons le phénomène à des couches de SiO₂ d'épaisseur adaptées aux composants mémoires (~ 30 nm). L'influence précise des paramètres d'implantation (dose, énergie) et de recuits (température, atmosphère) sur les caractéristiques des nanocristaux formés (position, taille, densité) sera évaluée.

III.1 Etudes préliminaires : redistribution du germanium dans le SiO₂

Dans une première expérience, une couche de SiO₂ de 380 nm a été implantée avec des ions ⁷⁴Ge⁺ de 150keV à une dose de 3.0x10¹⁶ at/cm². Il faut noter que cette implantation ne crée aucun endommagement à l'interface, comme on a pu le vérifier par une simulation TRIM : ni les ions, ni les atomes de recul ne sont assez énergétiques pour atteindre et donc pour endommager l'interface. Les échantillons ont été ensuite recuits sous atmosphère de N₂ de haute pureté à une température de 1100 °C pendant 1 heure. Les profils de Ge en profondeur sont mesurés par RBS en utilisant un faisceau d'ions ⁴He⁺ à une géométrie permettant une résolution satisfaisante. Simultanément, des coupes transverses ont été préparées et les images MET ont été réalisées avec l'appareil décrit dans le chapitre précédent.

III.1.1 Analyse MET et RBS

Le profil RBS de la couche implantés et recuite superposée à l'image MET correspondante est présenté sur la Figure 28. Sur l'image MET, on observe la formation d'une couche de ncx dont le centre correspond au parcours projeté des ions Ge de 150 keV dans une matrice de SiO₂ (environ 100 nm). Cette couche s'étend sur une profondeur située entre 80 nm et 120 nm de la surface. D'autre part, on observe sur le profil RBS un pic de Ge proche de la surface, qui ne s'accompagne pas de nano-agrégats correspondants sur l'image MET. On peut donc en déduire que le Ge à cet endroit se trouve sous forme atomique, sans doute

associé à l'oxygène. Enfin, une quantité non-négligeable de Ge est observée par RBS à l'interface. Contrairement au pic en surface, des nanoparticules sont bien observées par MET au niveau de l'interface. Elles se placent exactement sur l'interface. Une analyse RBS réalisée après le décapage de la couche d'oxyde montre que le germanium ne pénètre pas dans le silicium. Le germanium qui diffuse dans l'oxyde s'arrête donc à l'interface, s'y accumule et finit par former des précipités.

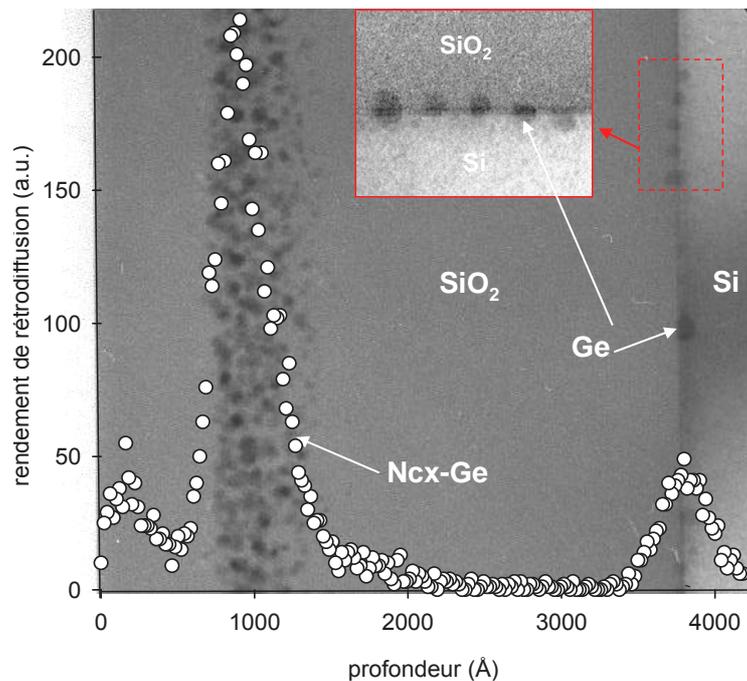


Figure 28 Image MET d'une couche de SiO₂ de 380 nm implantée Ge avec une dose de 3×10^{16} at/cm² à 150 keV et recuite à 1100 °C, 1h. Le spectre RBS associé est superposé à l'image MET pour une meilleure compréhension.

Dans un deuxième temps, la même couche de SiO₂ a été préalablement irradiée à une énergie de 2 MeV avec des ions Kr⁺ afin de créer des dommages à peu près uniformément dans la couche, en particulier au niveau de l'interface. Elle est ensuite implantée de la même manière que précédemment (Ge⁺, 150 keV, 3×10^{16} at/cm²) et recuite (1100°C, 1 heure).

Les profils RBS des couches irradiées et non irradiées sont montrés sur la Figure 29. Au premier abord, les deux profils semblent identiques. On peut toutefois noter certaines différences. D'une part, la diffusion a été plus importante dans l'échantillon irradié que dans la couche non irradiée (le germanium à R_p diminue alors qu'il augmente à l'interface). D'autre part, après avoir correctement calibré et simulé les spectres, si l'on regarde plus attentivement au niveau de l'interface, on s'aperçoit que le maximum de concentration du germanium a été déplacé d'environ 10 nm.

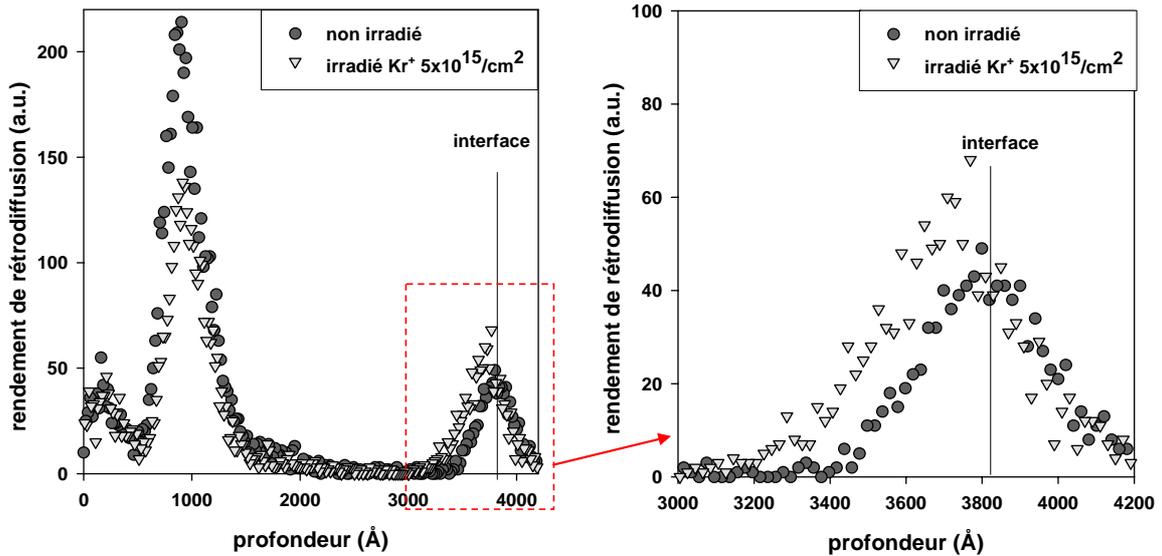


Figure 29 Profils RBS de deux couche de SiO_2 de 380 nm implantée Ge avec une dose de $3 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ à 150 keV et recuite à 1100 °C, 1h dont une a été préalablement irradiée Kr^+ 2MeV avec une dose de $5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$, et l'autre non irradiée. Un agrandissement est réalisé sur le spectre de droite pour montrer de manière plus claire les profils au niveau de l'interface.

Ceci prouve que le Ge s'accumule un peu avant l'interface et non pas sur l'interface Si/SiO₂. Pourtant, les mesures MET n'ont pas révélé dans ce cas la présence de nanoparticules de Ge, que cela soit sur l'interface ou avant l'interface. Nous avons aussi irradié la couche de SiO₂ avec une dose de Kr plus faible ($5 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$) et montré que dans ce cas le décalage du pic de germanium à l'interface n'existe pas. La simulation de la Figure 30 montre qu'un endommagement de l'ordre de 1 déplacement par atome pour une dose de $10^{15} \text{ ions/cm}^2$.

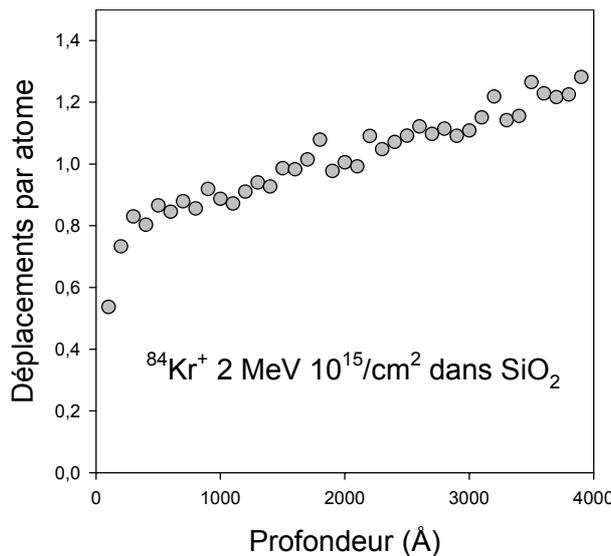


Figure 30 Endommagement (en dpa) de la couche de SiO₂ par des ions Kr de 2 MeV à la dose de 10^{15} par cm^2 .

En résumé, cette série d'expériences nous a permis de retrouver cet effet de piégeage du germanium à quelques nanomètres avant l'interface et de montrer qu'il se produit à condition que l'interface ait subi un endommagement suffisant. Nous reviendrons plus loin sur cette condition dans le cas de couches beaucoup plus minces. Notons enfin qu'une expérience similaire, mais avec un traitement thermique à 950°C au lieu de 1100°C, a donné exactement le même résultat, à savoir une accumulation de germanium le long de l'interface (et pas à l'interface) dans le cas d'un échantillon préalablement endommagé.

III.1.2 Mesures en ellipsométrie spectroscopique

Parallèlement à ces expériences de caractérisation physico-chimiques des couches épaisses de silice implantée en germanium, nous cherchions un moyen, plus simple que la microscopie électronique, pour estimer la taille des nanoparticules en fonction des différents paramètres d'implantation et de recuit. Notre choix s'est porté sur l'ellipsométrie spectroscopique, une technique qui permet de mesurer le gap optique du germanium et, grâce à la formule de Brus (équation I.3), de le relier à la taille moyenne des nanocristaux. Les mesures et les simulations ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Milieux Denses de Metz et ont donné lieu à une publication commune [83].

L'ellipsométrie spectroscopique (SE), décrite au chapitre II, est en effet une technique puissante pour étudier et caractériser les propriétés optiques et explorer les structures de bande des nanostructures semi-conductrices à travers la détermination de la fonction diélectrique complexe. Cette technique, basée sur la polarisation de la lumière, est aussi très sensible. Dans les cas des ncx de Ge synthétisés par la technique de faisceau d'ion, la fonction diélectrique des nanoparticules de Ge, ϵ_{nc-Ge} , est déterminée par la méthode numérique d'inversion par longueur d'onde. La discussion de ces résultats est menée en termes de points critiques [84]. Ces points correspondent à des transitions près du point Γ de la zone de Brillouin (E_0 , E_0'), le long de la direction Λ (E_1 , $E_1+\Delta$) et près du point X (E_2). La comparaison avec les caractéristiques du Ge massif est aussi montrée.

Pour réaliser les études en ellipsométrie spectroscopique, une couche de SiO₂ de 250 nm a été implantée à 150 keV avec des ions $^{74}\text{Ge}^+$ à une fluence de 10^{17} at/cm² en gardant le substrat à température ambiante. Selon la simulation TRIM, confirmée par des mesures RBS, la distribution de germanium est une gaussienne avec une concentration atomique à approximativement 80 nm de la surface. Les couches ont ensuite été recuites à 950°C durant 1 h sous flux de N₂ de haute pureté. Comme mesuré sur l'image MET (Figure 31.a), la région à partir de laquelle commence la précipitation se situe à 25 nm de la surface, pour terminer à

environ 150 nm. Les différences de parcours et de répartition du germanium par rapport à la couche précédente sont dues à l'érosion superficielle, plus importante à 10^{17} qu'à 3×10^{16} ions/cm². On remarquera que les ncx sont aussi plus gros, ce qui, là encore, est à attribuer à une dose plus importante.

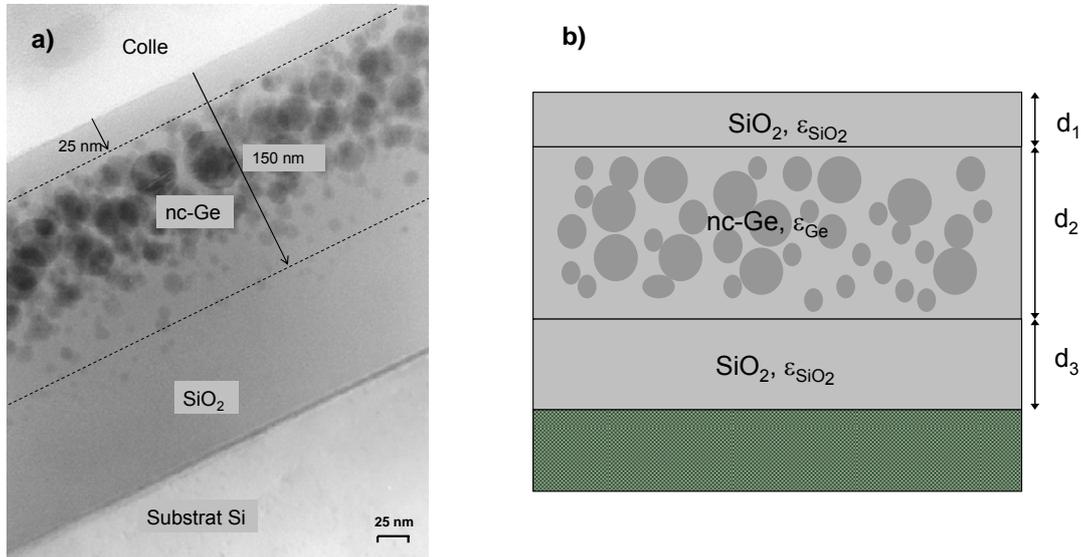


Figure 31 a) Image MET d'une couche de SiO₂ de 250 nm implantée avec une dose de Ge de 10¹⁷ at/cm² et recuite sous N₂ pendant 1 h à 950°C. b) Le modèle optique utilisé dans l'analyse ellipsométrique des multicouches. L'analyse par régression des multicouches a été faite en utilisant un modèle à 5 phases (air/couche implantée/Substrat). La couche implantée a été divisée en 3 sous-couches.

Les mesures spectroscopiques ont été réalisées à l'air et à température ambiante avec un angle d'incidence de 70°, en utilisant l'ellipsomètre UVISEL HORIBA de Jobin Ivon. Pour analyser les mesures ellipsométriques, un modèle physique est nécessaire pour extraire les informations concernant les propriétés optiques des ncx de Ge. Dans le cas d'un système multicouches avec des ncx synthétisés par implantation, l'inversion analytique des équations ellipsométriques est impossible. Un modèle spécifique a donc été développé qui prend en compte la structure de l'échantillon. Le modèle physique est déduit des images MET. Le modèle est présenté sur la Figure 31.b et a été vu comme un système trois couches. Les premières et dernières couches sont considérées comme du SiO₂ pur caractérisées par des épaisseurs d₁ et d₃. La deuxième couche consiste en un mélange entre la silice et les ncx de germanium, caractérisé par une épaisseur d₂ et respectivement les fractions volumiques f_{SiO_2} et f_{nc-Ge} . Les inconnues du modèle sont donc la fonction diélectrique ϵ_{nc-Ge} , les valeurs des épaisseurs d_i (i=1..3), et les fractions volumiques f_{SiO_2} et f_{nc-Ge} .

La première étape consiste à utiliser temporairement la fonction diélectrique du germanium massif ϵ_{Ge} à la place de celle des ncx. Lors de cette étape, les épaisseurs des couches d_i et les fractions volumiques ϵ_{nc-Ge} de la deuxième couche ont été déterminées en utilisant l'approximation du milieu effectif de Bruggeman (Equation II.3) donné par les équations :

$$\begin{cases} f_{nc-Ge} \frac{\epsilon_{nc-Ge} - \epsilon}{\epsilon_{nc-Ge} + 2\epsilon} + f_{SiO_2} \frac{\epsilon_{SiO_2} - \epsilon}{\epsilon_{SiO_2} + 2\epsilon} = 0 \\ f_{nc-Ge} + f_{SiO_2} = 1 \end{cases} \quad (III.1)$$

où $\epsilon_{nc-Ge}, \epsilon_{SiO_2}$ sont les fonctions diélectriques des ncx de Ge et du SiO_2 respectivement, et ϵ est la fonction diélectrique efficace composite. La validité de cette approximation est largement discutée dans la référence [85].

Les meilleures simulations (lignes pleines) sont montrées dans la Figure 32.a et b. On peut noter un bon accord entre les simulations dans la gamme 0,6 à 3 eV. Cependant, ce n'est pas le cas dans la gamme des ultra-violets. Ceci est certainement dû au fait que nous introduisons ϵ_{Ge} à la place de ϵ_{nc-Ge} . Les valeurs d'épaisseur obtenues par ellipsométrie sont $d_1 = 63,3$ nm, $d_2 = 137$ nm, $d_3 = 42,3$ nm et la fraction volumique f_{nc-Ge} égale à 30%. L'épaisseur totale obtenue par ellipsométrie est proche de celle obtenue par MET (250 nm). Ce résultat indique que le modèle décrit ci-dessus est approprié pour extraire la fonction diélectrique de ϵ_{nc-Ge} .

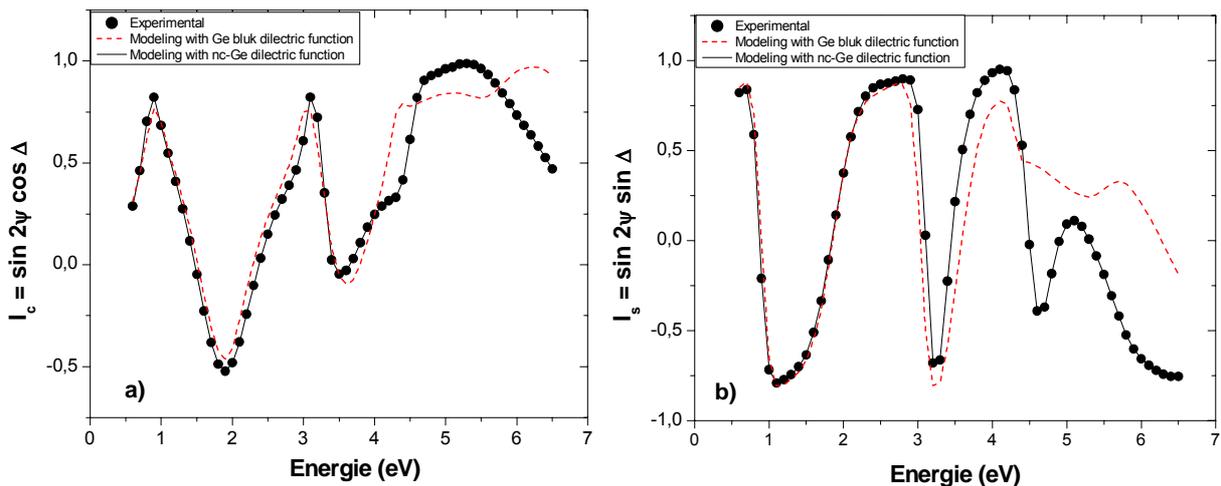


Figure 32 Meilleures simulations des spectres des mesures I_c (a) et I_s (b) : (lignes pointillées) utilisant la fonction diélectrique du Ge massif; (ligne pleine) utilisant fonction diélectrique des ncx de Ge calculés par la méthode de la longueur d'onde ; (symboles) Spectre de mesure de l'échantillon de SiO_2 implanté Ge avec un angle d'incidence de 70° .

A ce stade de l'étude, le modèle a permis de déterminer les valeurs pour toutes les couches et la fraction atomique de la couche centrale contenant des ncx de Ge. La prochaine étape est l'extraction de la fonction diélectrique ϵ_{nc-Ge} en utilisant la méthode numérique d'inversion par longueur d'onde sans loi de dispersion ou de paramètres d'ajustement. Cette méthode est basée sur la technique Levenberg–Marquardt et consiste à minimiser la quantité χ^2 définie par la relation :

$$\chi^2 \approx \left(I_{C_{th}} - I_{C_{exp}}\right)^2 + \left(I_{S_{th}} - I_{S_{exp}}\right)^2 \quad (III.2)$$

où $I_{C_{th}}$, $I_{S_{th}}$ et $I_{C_{exp}}$, $I_{S_{exp}}$ sont respectivement les valeurs théoriques et expérimentales de I_C et I_S . Cette inversion numérique est sensible aux valeurs initiales des paramètres inconnus. Nous supposons que la deuxième couche est homogène et que les particules sont sphériques.

Le spectre des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ϵ_{nc-Ge} sont présentés dans la Figure 33 :

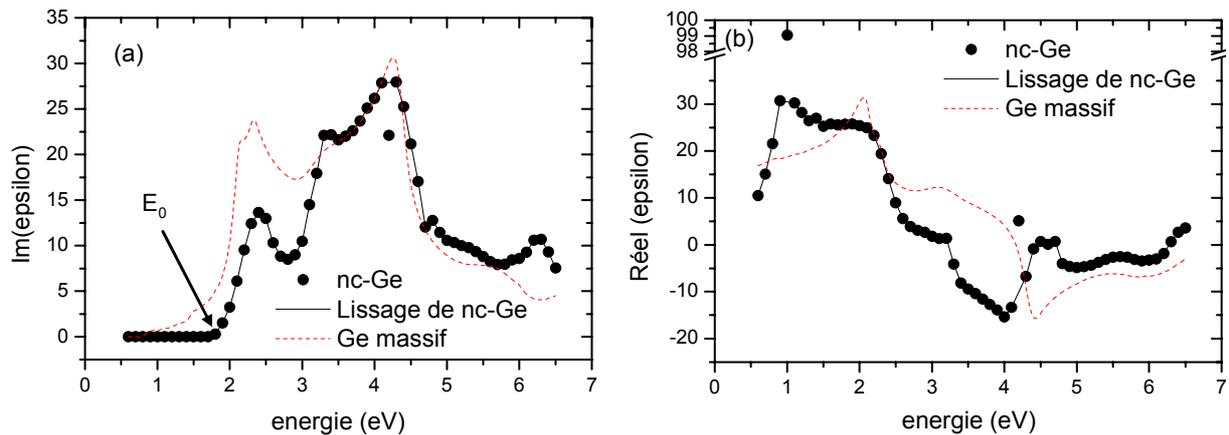


Figure 33 Partie imaginaire (a) et réelle (b) de la fonction diélectrique des ncx de germanium (symboles) extraits par la méthode d'inversion par longueur d'onde et la courbe après avoir enlevé les points à 1 et 4,2 eV (trait plein). Pour comparaison, la fonction diélectrique du germanium massif est tracée (pointillés).

La comparaison avec la fonction diélectrique du germanium massif est aussi ajoutée sur les graphiques. Comme attendu ces fonctions diélectriques sont différentes. Entre 0,6 et 3,5 eV, le premier pic de la partie imaginaire $I_m(\epsilon_{nc-Ge})$ est considérablement réduit comparé au cristal de Ge massif. Ici, la réduction des propriétés optiques peut être attribuée à des effets de taille nanométrique, et à l'augmentation de la hauteur de bande interdite des ncx. Nous avons trouvé que l'énergie fondamentale de la bande interdite E_0 (voir Figure 33.a) est décalée vers les hautes énergies (1,7 eV). L'origine de cet élargissement est la forte interaction entre électrons et trous pour les particules nanométriques, résultant du confinement quantique [86],[87]. Les points observés sur le spectre de ϵ_{nc-Ge} aux énergies de 1 et 4,2 eV sont

probablement dus aux problèmes d'inversion numérique et n'ont pas de signification physique.

Pour déterminer les transitions d'énergie des points critiques d'inter-bande, la dérivée seconde de la fonction diélectrique par rapport à l'énergie des photons a été calculée. La Figure 34 montre la dérivée seconde de ϵ_{nc-Ge} calculée de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_{nc-Ge} .

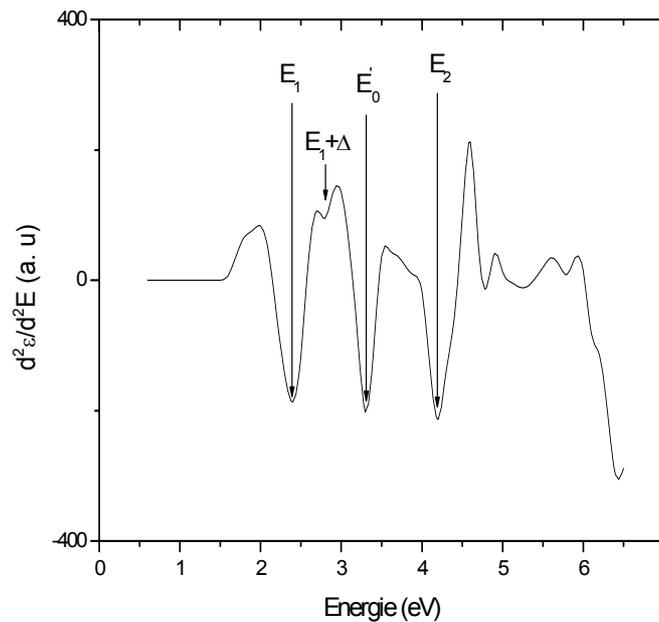


Figure 34 Dérivée seconde extraite de la partie imaginaire de ϵ_{nc-Ge} , qui permet une identification claire des points critiques.

Les minimums à 2,4 eV, 2,79 eV, 3,31 eV et 4,19 eV ont été clairement observés et attribués respectivement aux points critiques E_1 , $E_1 + \Delta$, E'_0 et E_2 dans ϵ_{nc-Ge} . Ces valeurs sont en accord avec ce qui a été observé dans la littérature [87]-[88]. Les transitions E_1 , $E_1 + \Delta$, et E'_0 ont été décalés vers les hautes énergies par rapport au Ge massif comme indiqué dans le Tableau 6.

	nc-Ge	Bulk Ge
E_0 (eV)	1.700	0.66
E_1 (eV)	2.40	2.22
$E_1 + \Delta$ (eV)	2.79	2.41
E'_0 (eV)	3.31	3.20
E_2 (eV)	4.19	4.49

Tableau 6 Points critiques obtenus de la dérivée seconde de la partie imaginaire de la fonction diélectrique des ncx de germanium.

A noter que le point critique E_2 a été mesuré à 4,49 eV [84], alors qu'une autre valeur (4,36 eV) a été trouvée dans la référence [86]. Pour les n_{cx} de Ge, la valeur obtenue dans cette étude est de 4,19 eV et 4,25 eV dans la référence [86]. Cette différence vient probablement du fait qu'à cette énergie (4,2 eV), ϵ_{nc-Ge} présente un artefact comme nous l'avons souligné plus haut.

Tous les points ont montré un décalage vers les hautes énergies excepté E_2 . Ces décalages, et en particulier celui du point critique E_0 semblent importants au vu de la taille moyenne des nanocristaux (une valeur de 1.7 eV correspondrait plutôt à des particules d'environ 8 à 10 nm de diamètre – équation I.3). Néanmoins, l'effet de confinement est clairement démontré.

L'étude va maintenant se porter sur les couches de SiO_2 d'épaisseur plus faibles, de 28 à 32 nm, avec comme objectif l'alignement d'une bande de nanocristaux le long de l'interface. On a vu que l'endommagement, ou plus précisément le mélange ionique, de l'interface est nécessaire pour obtenir cet effet de piégeage du germanium un peu avant celle-ci. L'idée est donc, en implantant plus près de l'interface, de provoquer en une seule étape à la fois son endommagement et la sursaturation en germanium.

On a vu aussi, sur les couches plus épaisses, que la fraction de germanium piégée à proximité de l'interface était plutôt faible. Nous espérons cette fois, en nous rapprochant de l'interface, que la majorité, voire la totalité du germanium va précipiter à cet endroit. Des simulations préliminaires nous ont montré que, si l'épaisseur de matière est réduite grossièrement d'un facteur 10, l'énergie pour introduire les ions environ au milieu de nos couches devra, elle aussi, être réduite dans le même rapport, ainsi que la dose nécessaire pour atteindre une sursaturation de l'ordre de 10% atomique. La gamme d'énergie se situe donc cette fois entre 10 et 20 keV et la dose de l'ordre de 10^{16} ions/cm². Ces énergies et cette dose seront-elles alors suffisantes pour bien mélanger l'interface ? Quel recuit devra-t-on appliquer ? Autant de questions auxquelles nous allons tenter de répondre.

III.2 Couches minces : Evolution avec la température de recuit

La première série d'échantillon réalisée a pour objectif de déterminer le meilleur budget thermique. Comme nous l'avons cité dans le Chapitre I, la température de formation des nanoparticules cristallines de germanium ont été trouvées dans la littérature proche de 700°C. Le Tableau 7 résume les conditions de préparation de cette première série d'échantillons dont la température de recuit variant de 700 à 1050 °C.

Désignation	Couche implantée		Conditions d'implantation		Condition de recuit		
	Epaisseur SiO ₂ (nm)	type substrat	Energie (keV)	Dose (x10 ¹⁶ at/cm ²)	Température (°C)	Temps (min)	Atmosphère
GE13	28	n	13	1	NR	NR	NR
GE13T1	28	n	13	1	700	30	N ₂
GE13T2	28	n	13	1	800	30	N ₂
GE13T3	28	n	13	1	900	30	N ₂
GE13T4	28	n	13	1	950	30	N ₂
GE13T5	28	n	13	1	1000	30	N ₂
GE13T6	28	n	13	1	1050	30	N ₂

Tableau 7 Rappel des conditions d'implantation pour l'étude en température

Les profils en profondeur des atomes de Ge dans le SiO₂ ont été mesurés en utilisant un faisceau d'ions ⁴He⁺ à 1.5 MeV incliné à une incidence de 65° par rapport à la normale et avec un angle de diffusion de 160°. L'angle de sortie résultant de 85° par rapport à la normale conduit à une résolution suffisante. Le parcours moyen projeté (R_p) du Ge est mesuré à 120 Å (voir Figure 35.a) contre 100 Å pour la simulation TRIDYN associée. Néanmoins, la correspondance est très bonne entre le profil expérimental et le calcul, qui, rappelons le, prend en compte les processus dynamiques de l'implantation ionique (érosion, encombrement, modifications de composition). On note toutefois un élargissement plus important du profil expérimental, probablement lié à la résolution du détecteur dans la mesure RBS. La mesure confirme la dose implantée de 1.0x10¹⁶ at/cm². La fraction atomique de Ge est trouvée, conformément aux prévisions, à 10 % au maximum d'implantation ce qui est largement suffisant à la formation des ncx de Ge.

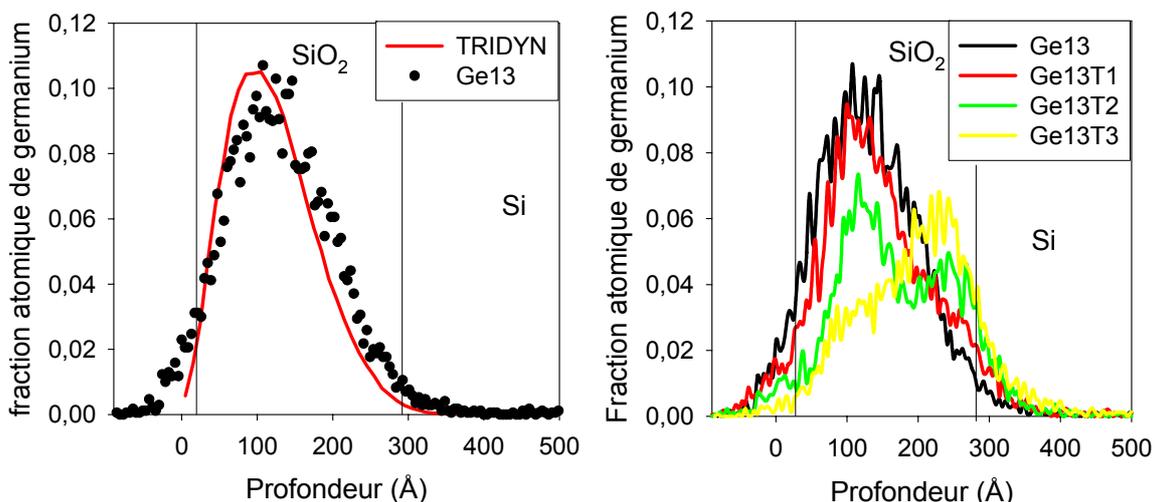


Figure 35 a) Comparaison du spectre RBS de l'échantillon implanté Ge et la simulation TRIM associée. b) Profils RBS montrant la redistribution du Ge implanté en fonction de la température de recuit. Le profil tel qu'implanté (GE13) est tracé pour comparaison.

Nous tenons à insister sur le fait que la résolution du détecteur dans l'analyse RBS ne permet pas de se rendre compte de la réelle largeur à mi-hauteur de la courbe. Le germanium

est en réalité moins dispersé qu'il n'apparaît dans ces spectres. En particulier, au niveau de l'interface, la concentration du germanium semble importante et on a même l'impression qu'il se trouve dans le silicium. On sait, par des expériences de décapage, qu'il n'en est rien : jusqu'à 900 ou 950°C, le germanium ne pénètre pas dans le silicium.

III.2.1 Analyse structurale

La Figure 35.b montre les profils de Ge mesurés par RBS en fonction de la température de recuit (GE13T1 à GE13T3). Ces profils montrent clairement une redistribution du Ge sous forme de deux distributions gaussiennes pour tous les échantillons recuits. La première distribution se situe au niveau du parcours moyen d'implantation (environ 100 Å). La seconde apparaît très près de l'interface Si/SiO₂ avec un pic de concentration à une profondeur de 220 Å. A mesure que la température de recuit augmente, la quantité de germanium de la première diminue alors que celle de la seconde s'accroît.

Le phénomène est donc identique à celui décrit dans les paragraphes précédents pour des couches de SiO₂ épaisses. On assiste à une ségrégation du Ge vers l'interface, mais cette fois, c'est bien une majorité du germanium qui est transféré à cet endroit. La Figure 36 montre les images MET réalisées sur cette série d'échantillons (non recuit et recuits de 700 à 900 °C).

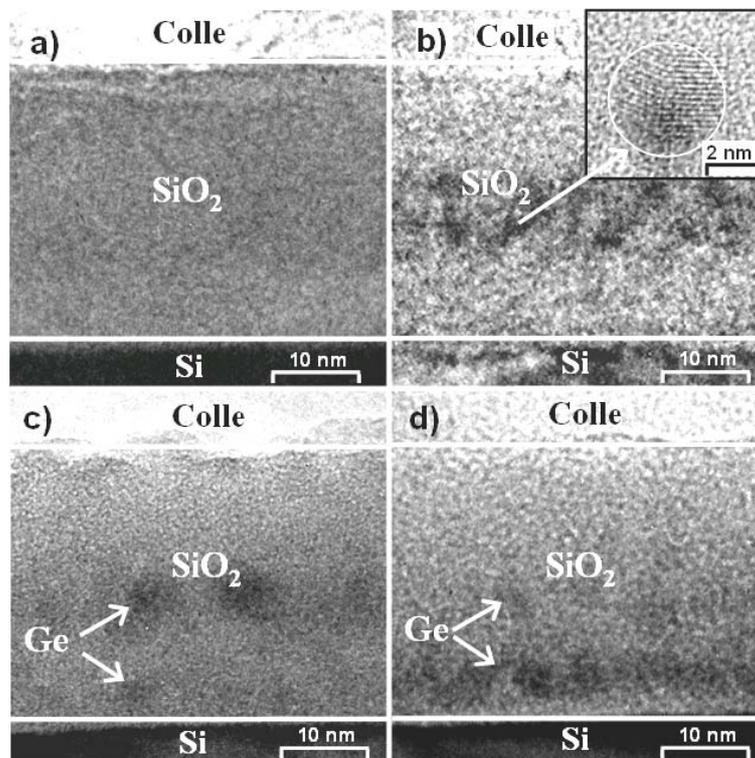


Figure 36 Images MET montrant l'évolution de la position des npx de Ge dans la matrice de SiO₂ pour les échantillons : a) GE13 (pas de npx), b) GE13T1; c) GE13T2, d) GE13T3.

Comme précisé dans le chapitre II, l'observation des couches en MET en mode champ clair légèrement défocalisé permet d'observer aisément les ncx de germanium. On n'observe pas de nanoparticules de germanium sur l'image MET après implantation (voir Figure 36.a), mais seulement une zone plus sombre au centre de la couche, ce qui est révélateur de la présence de l'élément sous forme atomique. Après recuit à 700 °C, les nanoprecipités de Ge sont observés autour du maximum de concentration après implantation. La structure cristalline de ces précipités est confirmée par l'encadré de l'image de la Figure 36.b. Après recuit à 700 °C, on ne peut pas distinguer de ncx le long de l'interface. Au contraire, pour des températures de recuit plus élevées, les images MET (Figure 36.c et d) montrent clairement l'apparition d'une deuxième bande sombre le long de l'interface. En comparant ces images avec les spectres RBS, on peut dire avec certitude qu'il s'agit d'une couche de ncx de Ge qui vient se placer, par le processus décrit ci-dessus, au voisinage de l'interface Si/SiO₂. On peut aussi remarquer que, alors que la quantité de Ge proche de l'interface augmente, la dose totale du Ge dans le SiO₂ diminue progressivement. En effet, nous montrons que l'on perd environ 50% du Ge implanté dans la couche après recuit à une température égale ou supérieure à 950 °C, soit 5×10^{15} at/cm².

La Figure 37.a représente la superposition d'une image MET et d'un spectre RBS mesurés sur l'échantillon GE13T4 (950°C) :

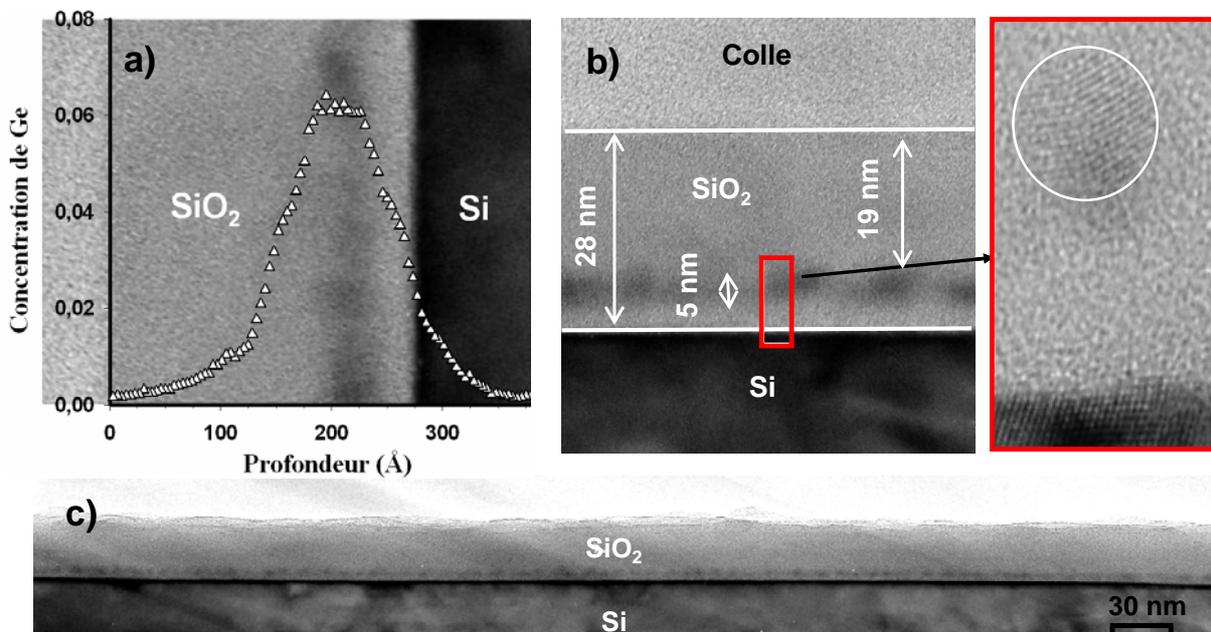


Figure 37 a) Superposition d'une Images MET et d'un spectre RBS réalisés sur un échantillon recuit à 950 °C montrant une monocouche de Ge le long de l'interface Si/SiO₂ sans ncx résiduels dans le SiO₂ massif. b) Dimensions caractéristiques de la couche associée et caractère cristallin des nanoparticules c) Vue globale du film de SiO₂ montrant l'uniformité de la couche de ncx.

On observe cette fois la présence d'une seule couche proche de l'interface Si/SiO₂, sans ncx visibles dans le reste du SiO₂. De plus amples investigations sur les images MET à haute résolution nous permettent d'évaluer les caractéristiques de ces ncx.

Sur les clichés, il a été déterminé que la distribution du diamètre des ncx, de forme sphérique, est une gaussienne centrée sur un diamètre de 4,5 nm avec une largeur à mi-hauteur de 0,8 nm (Figure 38.a). La distribution de la distance au substrat, appelée distance tunnel, est également une gaussienne centrée à 4 nm avec une largeur à mi-hauteur, là aussi, inférieure au nanomètre (Figure 38.b). Cette distance tunnel est suffisamment faible pour être considérée comme « tunnel directe » pour les échanges de charges potentiels avec le substrat. La Figure 37.c montre également la répartition régulière des ncx le long de l'interface.

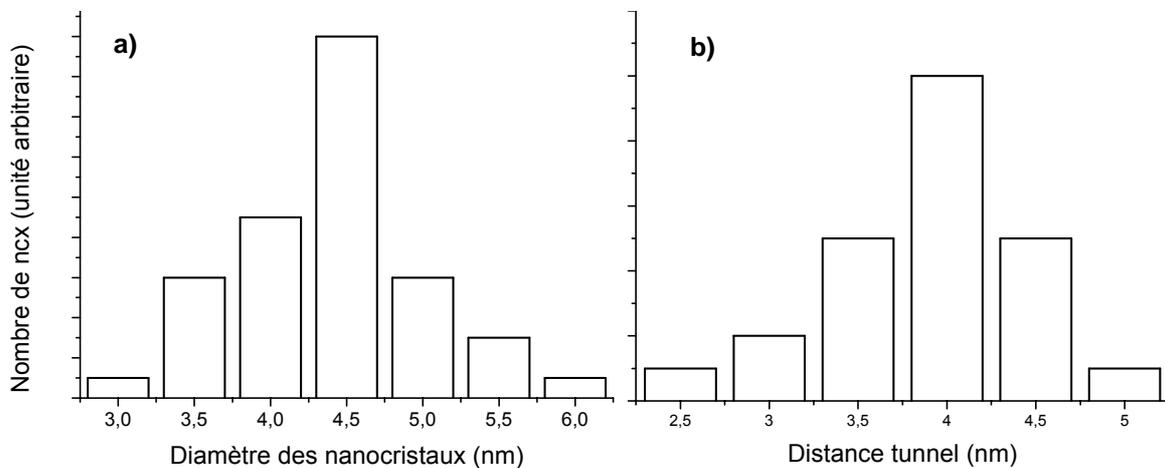


Figure 38 a) Distribution en diamètre des ncx de Ge de la couche située le long de l'interface pour l'échantillon GE13T4 b) Distribution de la distance tunnel des ncx pour le même échantillon.

La densité a été déduite en préparant un échantillon en vue dite plane montrée et dont l'image MET est montrée sur la Figure 39. Pour cette technique, l'échantillon est collé du côté de la couche implantée directement sur le tripode. Le silicium face arrière est alors érodé pour obtenir un biseau. Les particules peuvent alors être vues tout le long de la partie érodée et non au centre comme pour la préparation transversale.

Cependant, cette technique n'est applicable que pour un échantillon ne possédant que des nanoparticules réparties sur un plan comme pour l'échantillon présenté. Cette méthode permet de compter directement les ncx en s'affranchissant de l'erreur induite par l'épaisseur de l'échantillon lorsqu'il est préparé en coupe transversale. La taille moyenne des échantillons a aussi été confirmée. Cette taille associée à la densité mesurée ($1,1 \times 10^{12} / \text{cm}^2$) nous permet de déduire une distance moyenne entre particules d'environ 6 nm.

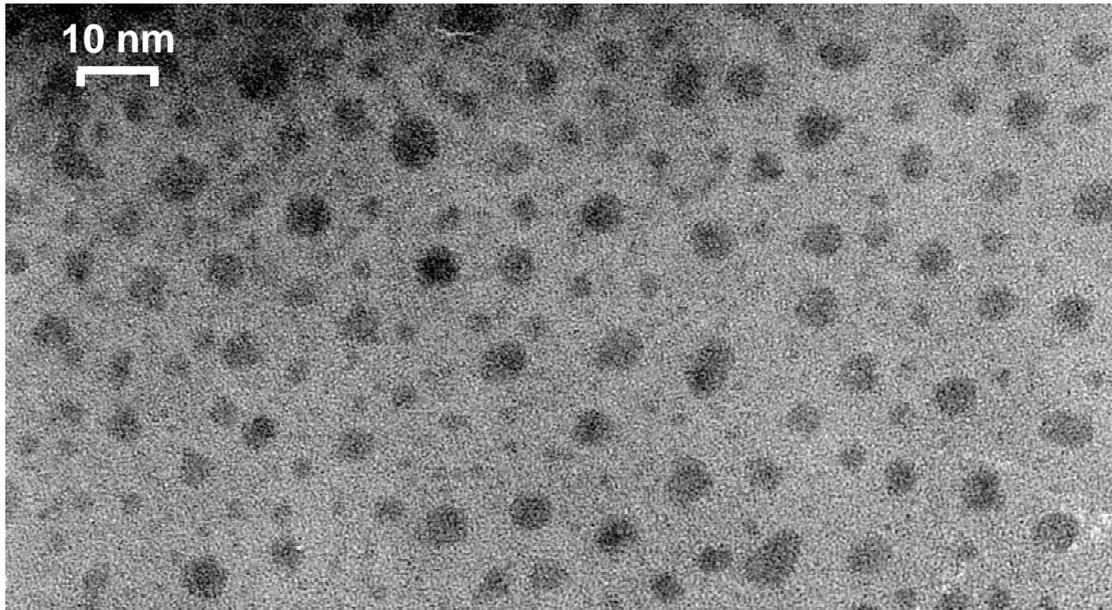


Figure 39 Vue plane en MET de l'échantillon GE13T4 montrant une densité de ncx situé le long de l'interface de $1,1 \times 10^{12} / \text{cm}^2$. Le diamètre moyen des nanoparticules est mesuré à 4,5 nm.

Finalement, une densité de valeur comparable a encore été obtenue en supposant des ncx sphériques et à partir de la concentration de Ge mesurés (par RBS) près de l'interface :

$$d_{nc} = \frac{3\Phi_{Ge}}{4\pi r_{nc}^3 N_{Ge}} \quad (\text{III.3})$$

où Φ_{Ge} est la dose résiduelle de Ge près de l'interface, r_{nc} le rayon moyen des ncx, et N_{Ge} la densité atomique de Ge ($4,42 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$).

Les propriétés structurales de cette couche (Figure 37.b et c) semblent quasi-idéales pour les applications mémoires visées (faible épaisseur tunnel, grande densité de ncx). Remarquons encore que l'épaisseur de la couche n'a pas changée avant et après implantation plus recuit. Ceci est principalement dû au fait que le coefficient de pulvérisation du SiO_2 sous faisceau de Ge est proche de 1 (dans cette gamme d'énergie), signifiant que pour un atome de Ge implanté, un atome de la matrice est éjecté, et donc, en supposant que le volume atomique de tous ces éléments sont similaires, qu'il n'y a pas ou peu d'amincissement (ni de gonflement) de la couche.

Les profils RBS des échantillons recuits de 950°C à 1050°C en comparaison avec l'échantillon non-recuit sont présentés sur la Figure 40.a. Dans cette gamme de température, on constate que tout le germanium résiduel est piégé le long de l'interface Si/ SiO_2 . On peut noter cependant un élargissement de ce pic d'interface ou, en d'autres termes, une redistribution du germanium sur l'interface et même à l'intérieur du substrat de silicium.

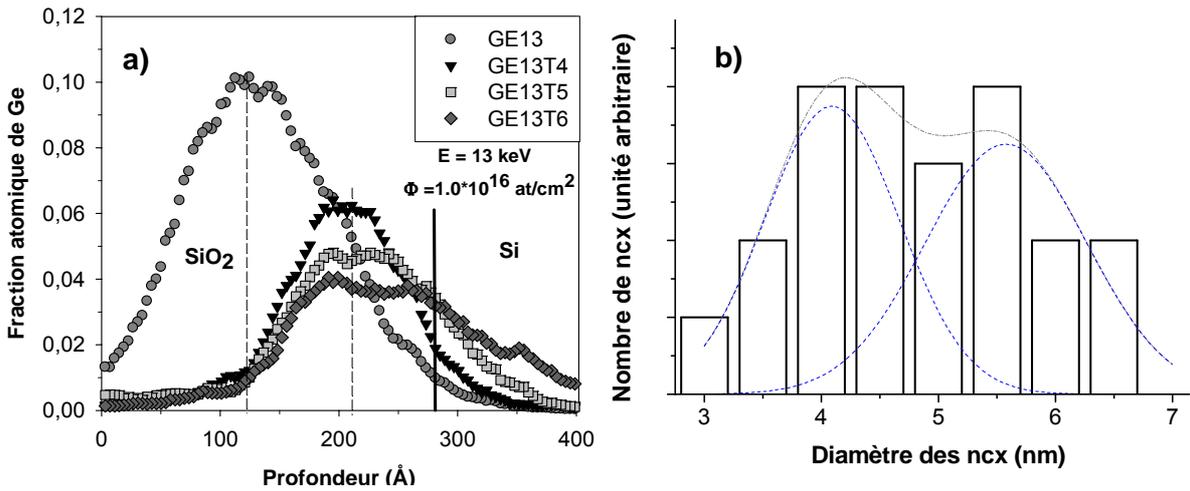


Figure 40 a) Profils RBS montrant la redistribution du Ge implanté en fonction de la température de recuit une fois la couche d'interface formée. b) Distribution en diamètre des ncx de Ge de la couche située le long de l'interface pour l'échantillon GE13T6

Les images MET (non montrées ici) de ces échantillons sont similaires à la Figure 37, c'est-à-dire qu'on y observe uniquement une couche de ncx le long de l'interface Si/SiO₂. Le Ge diffusant vers le silicium n'est pas visible en MET, ce qui signifie qu'il se présente sous forme atomique. Outre le fait que le germanium migre vers le Si, on constate également un étalement de la distribution en taille des ncx comme cela est montré pour l'échantillon GE13T6 sur la Figure 40.b, qui peut être vue comme deux distributions gaussiennes centrées respectivement sur 4 et 5,5 nm. La tendance est donc aussi au grossissement des ncx, ce qui est conforme au phénomène de croissance par maturation d'Ostwald dans le cas des fortes densités. Dans le même temps, la densité des ncx diminue proportionnellement à la concentration de Ge à l'interface. Elle est de 9×10^{15} ncx/cm² et 7×10^{15} ncx/cm² pour les échantillons GE13T5 et GE13T6 respectivement.

Les profils RBS des figures précédentes permettent d'estimer la perte de Ge dans la couche de SiO₂ avec l'augmentation de température. La Figure 41 montre l'évolution du rapport de la dose résiduelle de Ge sur la dose initiale en fonction de la température de recuit. Alors que la perte du Ge implanté n'est pas significative à 700 °C (5 %), elle devient très importante dès 800°C (35 %) pour se stabiliser à partir de 950 °C à 50 %. La perte du Ge est due au phénomène d'exo-diffusion : le Ge diffuse vers la surface de l'échantillon et s'évapore. La diffusion du germanium est donc relativement symétrique : 50% migre vers la surface et disparaît et 50% diffuse vers l'interface. Des études complémentaires ont montré que le temps idéal de recuit à 950°C était de l'ordre de la demi-heure. Un temps de recuit plus court (15 min) ne permet pas à tout le germanium présent au centre de la couche de migrer vers l'interface et un temps plus long tend à le faire diffuser dans le substrat de silicium. De plus

des études en RTP ont montré que le pic du germanium au niveau du parcours projeté moyen était toujours présent après 5 min mais commençait à diminuer après 10 min de recuit sous N₂ à 950°C.

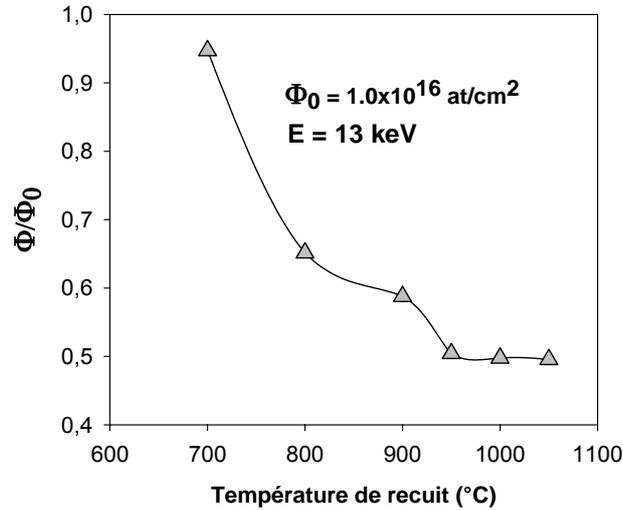


Figure 41 Evolution du rapport de la dose de Ge contenue dans la couche de SiO₂ sur la dose implantée en fonction de la température de recuit.

Cette première étude structurale des échantillons de SiO₂ implantés, en fonction de la température de recuit sous atmosphère neutre, nous a permis d'évaluer les conditions de recuit optimales pour la formation d'une monocouche de ncx de Ge auto-organisée le long de l'interface Si/SiO₂. Une température de recuit de 950°C semble donc être optimale. En dessous de cette valeur, la migration du germanium vers l'interface n'est pas complète, au dessus une partie des précipités se dissout et pénètre dans le substrat. A cette température, les ncx ont, en moyenne, une taille et une distance à l'interface respectivement de 4,5 nm et 4 nm. Leur densité est de l'ordre de $1.1 \times 10^{12} \text{ ncx/cm}^2$. Nous n'avons pas cependant d'information sur la guérison des défauts (non-visibles en MET ou en RBS) induits par l'implantation ionique dans le SiO₂. Les mesures en photoluminescence exposées dans le paragraphe suivant ont pour objectif de tenter de répondre à cette interrogation.

III.2.2 Spectroscopie en photoluminescence.

Comme décrit dans le chapitre I, la quasi-totalité des travaux sur la luminescence de la silice implantée en germanium reconnaissent que l'émission lumineuse n'est pas due à l'existence des nanocristaux mais à la présence de défauts radiatifs dans l'oxyde, en particulier ceux qui sont liés à un déficit en oxygène (lacunes, centres E', etc). Nous avons donc utilisé cette technique pour caractériser la réorganisation (guérison) de nos oxydes après l'implantation. Les échantillons du paragraphe précédent ont donc été analysés en

spectroscopie de photoluminescence. Les spectres d'excitation et d'émissions associés à ces échantillons sont présentés sur les Figure 42.a et b.

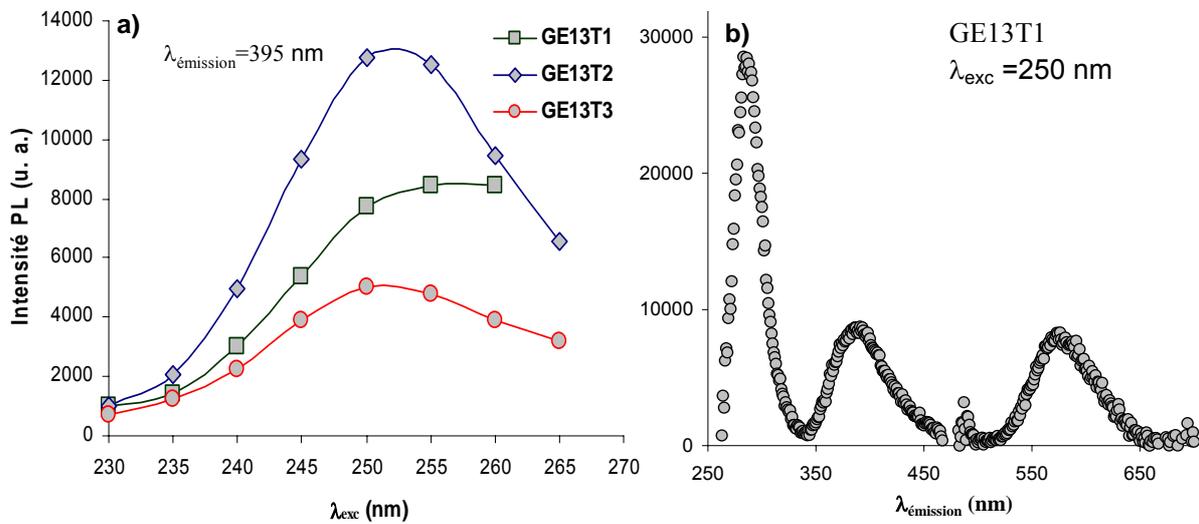


Figure 42 a) Spectre d'excitation obtenu pour trois températures de recuits. b) Exemple de spectres de PL à $\lambda_{exc} = 250$ nm montrant clairement trois pics distincts à 280 nm (4,6 eV), 395 nm (3,2 eV) et 580 nm (2,2 eV) pour l'échantillon GE13T1 (700°C).

Le maximum d'excitation ne dépend pas de la température de recuit et il est situé entre 250 et 255 nm pour les échantillons GE13T1 à 3. Alors que l'échantillon implanté (mais non recuit) ne montre pas d'émission lumineuse détectable, les échantillons recuits présentent trois pics de luminescence caractéristiques situés à 280 nm (4,6 eV), 395 nm (3,2 eV) et 580 nm (2,2 eV) comme le montre la Figure 42.b pour l'échantillon GE13T1. La longueur d'onde d'excitation maximum est identique pour ces trois longueurs d'onde d'émission. Elle est aussi indépendante de la température de recuit des échantillons.

La Figure 43.a montre l'évolution de l'intensité des pics observés en fonction de la température de recuit. Après être passé par un maximum à 800 °C, l'intensité de photoluminescence s'effondre pour s'éteindre à une température de recuit de 1000° C. On pourrait relier cette baisse de photoluminescence à la perte de Ge montrée sur la Figure 41. Cependant, une perte de germanium de 50 % ne peut expliquer la quasi-extinction du signal de photoluminescence à 1000 °C.

Comme rappelé dans le chapitre I, la photoluminescence des couches de SiO₂ implantées est principalement attribuée à des recombinaisons radiatives associées à des défauts dans la matrice de SiO₂ implantée et non à une émission radiative des ncx de Ge. La luminescence des défauts dans le la gamme du violet (3,1-3,2 eV) et l'UV (4,2-4,3 eV) est généralement attribuée à des défauts de type lacune d'oxygène. Le troisième pic de photoluminescence à

580 nm n'est pas souvent cité, mais, avec son maximum d'excitation à 250 nm et son évolution identique avec la température, cette photoluminescence a clairement la même origine, à savoir une recombinaison radiative assistée par défauts.

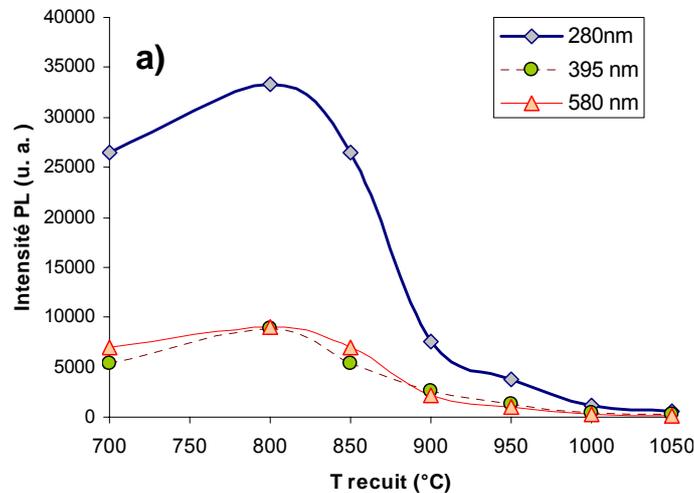


Figure 43 a) Intensité de PL des pics observés en fonction de la température de recuit des échantillons implantés Ge.

Ces observations mènent à la conclusion que la matrice de SiO₂ est progressivement guérie des défauts dus à l'implantation ionique et responsables de la photoluminescence avec l'augmentation de la température de recuit. Des mesures C-V sont cependant nécessaires pour valider cette étude. Elles seront effectuées dans le chapitre IV.

Finalement, le budget thermique nécessaire à la formation d'une bande de nanocristaux de germanium le long de l'interface a été déterminé comme étant {950°C, 30 min} sous N₂. C'est donc ce budget thermique qui a été utilisé dans la suite de ce travail.

III.3 Influence de l'énergie d'implantation

Dans le paragraphe précédent, le budget thermique nécessaire d'une part à la guérison des défauts de l'oxyde et d'autre part à la formation d'une monocouche de ncx de Ge le long de l'interface Si/SiO₂ a été déterminée à une énergie d'implantation constante (13 keV) dans une couche initiale de SiO₂ d'épaisseur 28 nm. L'objectif de cette deuxième série d'expériences est d'évaluer l'impact de la proximité de l'interface sur la redistribution du Ge dans les couches de SiO₂ après recuit. Pour cela l'énergie d'implantation a été variée entre 13 et 17 keV, sur des échantillons dont l'épaisseur d'oxyde est de 30 nm. Afin de compléter l'expérience, nous avons également choisi deux doses d'implantation, 1x10¹⁶ at/cm² et 2x10¹⁶ at/cm². Le Tableau 4 résume les conditions de préparation des échantillons étudiés.

Désignation	Couche implantée		Conditions d'implantation		Condition de recuit		
	Epaisseur SiO ₂ (nm)	type substrat	Energie (keV)	Dose (x10 ¹⁶ at/cm ²)	Température (°C)	Temps (min)	Atmosphère
GE13	28	n	13	1	NR	NR	NR
GE15	28	n	15	1	NR	NR	NR
GE17	28	n	17	1	NR	NR	NR
GE13D1	30	p	13	1	950	30	N ₂
GE15D1	30	p	13	1	950	30	N ₂
GE17D1	30	p	13	1	950	30	N ₂
GE13D2	30	p	13	2	950	30	N ₂
GE15D2	30	p	13	2	950	30	N ₂
GE17D2	30	p	13	2	950	30	N ₂

Tableau 8 Propriétés des échantillons étudiés : noms, énergie et dose d'implantation, épaisseur d'oxyde initiale et type de substrat.

Les profils obtenus par RBS pour les échantillons non recuits en fonction des paramètres d'implantation sont montrés sur la Figure 44 pour les échantillons implantés à GE13, GE15 et GE17. Conformément à la simulation TRIM, le parcours moyen projeté est situé vers le milieu de la couche de SiO₂ et le parcours projeté et l'élargissement de pics augmentent légèrement avec l'énergie d'implantation. Les profils pour les échantillons implantés avec une dose de 2x10¹⁶ at/cm² ne sont pas montrés car ils sont identiques à ceux de la Figure 44, au facteur de dose près.

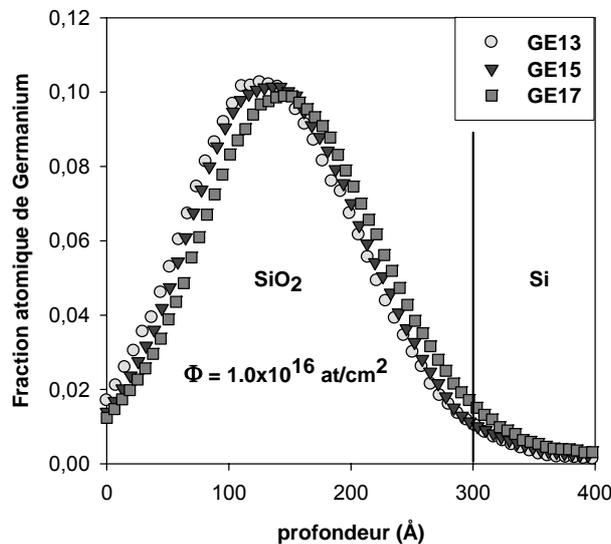


Figure 44 Profils RBS montrant la distribution du Ge en profondeur après implantation dans une couche de SiO₂ de 30 nm pour les échantillons GE13, GE15 et GE17.

Les spectres après recuit des échantillons GE13D1, GE15D1 et GE17D1 sont présentés dans la Figure 45.a. Le spectre de l'échantillon GE13D1 montre 3 pics correspondant à la surface, au parcours moyen projeté, et à l'interface. Cette distribution de Ge dans l'oxyde n'est évidemment pas adaptée à des applications mémoire. Au contraire, les échantillons GE15D1 et GE17D1 montrent un seul pic de Ge indiquant la présence d'une couche de ncx le

long de l'interface Si/SiO₂. Cependant, l'implantation à 15 keV mène à une plus grande concentration de Ge dans l'oxyde et à une concentration près de l'interface plus faible. Les images MET de ces échantillons (non montrées ici) confirment la présence d'une couche de ncx de Ge le long de l'interface pour les trois énergies d'implantation. Mais la distance tunnel de l'échantillon GE13D1 est mesurée à 2 nm, contre 4 nm pour les deux autres échantillons. Une bande de ncx située au centre de la couche de SiO₂ est aussi visible ainsi qu'une zone sombre au niveau de la surface. Cette zone est associée à la formation de GeO_x à proximité de la surface. Son origine n'est cependant pas claire. En effet, cette oxydation est supposée venir de l'humidité résiduelle contenue dans les gaz de recuit, même ultra-purs. Les autres échantillons n'en montrent cependant pas la trace.

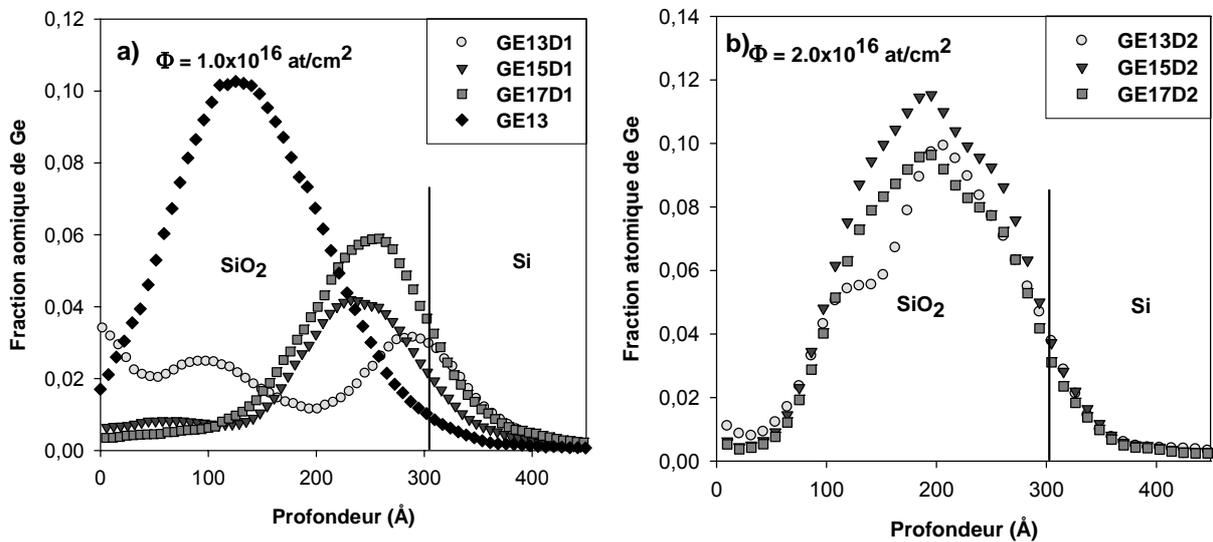


Figure 45 a) Profil RBS montrant la distribution du Ge en profondeur après recuit pour les échantillons GE13D1, GE15D1 et GE17D1, b) Profil RBS montrant la distribution du Ge en profondeur après recuit pour les échantillons GE13D2, GE15D2 et GE17D2.

Pour retrouver la redistribution idéale obtenue précédemment avec une implantation à 13 keV dans une épaisseur d'oxyde de 28 nm (spectre GE13T4), il faut, cette fois, dans une épaisseur de 30 nm, implanter à 17 keV (spectre GE17D1). La redistribution du Ge est donc très sensible à l'épaisseur initiale de la couche de SiO₂. On a vu qu'elle dépend de l'endommagement de l'interface et donc à la dose, à l'énergie d'implantation et à l'épaisseur initiale de l'oxyde.

Les profils RBS du Ge pour les échantillons GE13D2, GE15D2 and GE17D2 sont tracés dans la Figure 45.b. Même si cela n'est pas clair à première vue, le Ge est organisé en deux distributions gaussiennes. Les images réalisées par MET sont plus convaincantes : elles montrent très clairement la formation de deux couches de ncx (Figure 46.a, b et c,

respectivement). Comme comparaison, on montre (Figure 46.d) une image de l'échantillon GE13T4 ne contenant qu'une seule couche de ncx.

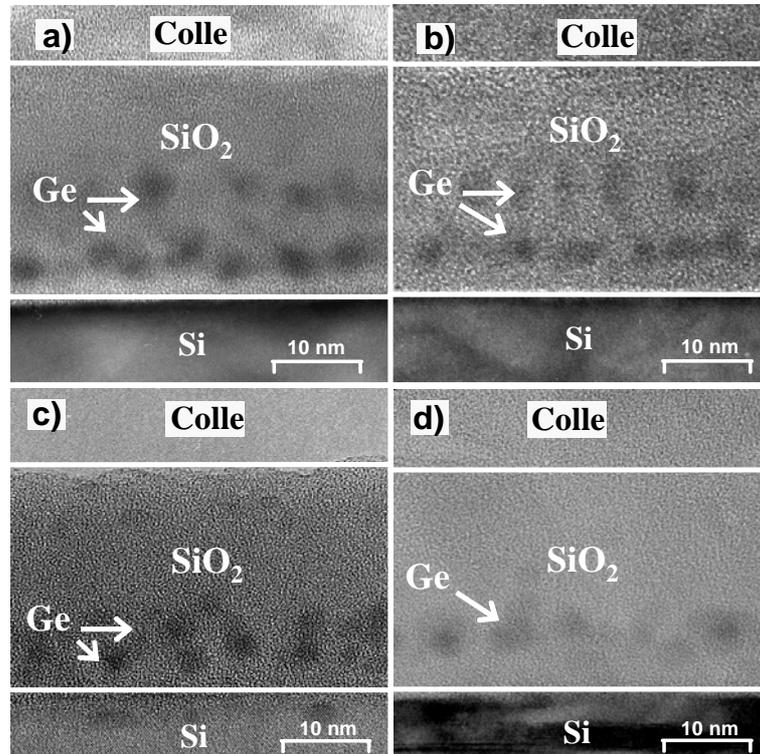


Figure 46 Images MET montrant l'évolution de la position du Ge dans la matrice de SiO₂ en fonction de l'énergie d'implantation pour les échantillons : a) GE13D2, b) GE15D2, c) GE17D2, d) GE13T4.

Les paramètres des couches extraits des images MET, comme leur rayon moyen (r_{nc}), l'épaisseur d'oxyde tunnel (t_{tun}) et celle de l'oxyde de contrôle (t_{ct}) sont résumés dans le Tableau 9. La densité de ncx d_{nc} ne peut cette fois-ci pas être déduite de la vue plane. Nous utilisons donc la concentration de germanium le long de l'interface déduite des courbes RBS pour l'estimer. La couche de ncx dans le SiO₂ massif est appelé couche 1 alors que la couche d'interface est notée 2. La distance entre les deux ($d_{1 \rightarrow 2}$) est aussi indiquée. De ces résultats, on a pu déduire que la couche du milieu se déplace vers l'interface avec l'augmentation de l'énergie d'implantation. Les deux couches sont presque mélangées pour l'échantillon GE17D2. Ce positionnement pourrait néanmoins être intéressant pour le chargement des ncx comme le suggèrent Ohba et al. [89]. En effet, la rétention pourrait être améliorée ou bien des mémoires à multi-niveaux pourraient être envisagées. De plus, la densité de ncx à l'interface est trouvée plus grande pour les échantillons GE13D2 et GE15D2 que celle de l'échantillon de référence GE13T4. Ceci s'explique par un effet de dose qui d'une part amène une quantité de Ge plus importante vers l'interface et d'autre part augmente le nombre de sites de

germination du fait d'un endommagement de l'interface plus important. On peut aussi noter une diminution de l'épaisseur d'oxyde tunnel avec l'augmentation d'énergie d'implantation.

paramètres	GE13D2		GE15D2		GE17D2		GE13T4
	1	2	1	2	1	2	
d_{nc} ($\times 10^{12}$ at/cm ²)	0,95	1,5	1,1	1,7	1,0	1,1	1,1
r_{nc} (nm)	2,6	2,2	2,5	2,1	2,6	2,2	2,5
t_{tun} (nm)	-	3,2	-	3,6	-	3,5	4,0
t_{ct} (nm)	-	2,4	-	2,2	-	2,2	1,9
$t_{1 \rightarrow 2}$ (nm)	4,9		4,0		1,5		-

Tableau 9 Les paramètres des couches extraits des images MET pour les échantillons GE13D2, GE15D2 et GE17D2 en comparaison avec celui de l'échantillon GE13T4.

Pour résumer, la redistribution du Ge implanté dans des couches minces de SiO₂ est fortement dépendante de l'énergie, de la dose d'implantation mais aussi de l'épaisseur de silice initiale. Les conditions requises pour la formation d'une seule monocouche de Ge sont critiques. Un changement mineur dans l'énergie d'implantation peut donc complètement modifier la redistribution de Ge. Afin de déterminer plus précisément les conditions de formation de la couche de ncx le long de l'interface, la dose d'implantation a été variée de façon précise, à épaisseur de SiO₂, dose d'implantation et budget thermique constants.

III.4 Influence de la dose d'implantation

La dose d'implantation même si elle été partiellement étudiée dans le paragraphe précédent est variée de manière plus fine dans cette partie. Elle s'étend de $0,2 \times 10^{16}$ Ge⁺/cm² à 2×10^{16} at/cm², correspondant approximativement à une concentration maximale de germanium allant de 2 at.% à 20 at.%. Le Tableau 10 résume les conditions de préparation des échantillons ainsi que leurs dénominations.

Désignation	Couche implantée		Conditions d'implantation		Condition de recuit		
	Epaisseur SiO ₂ (nm)	type substrat	Energie (keV)	Dose ($\times 10^{16}$ at/cm ²)	Température (°C)	Temps (min)	Atmosphère
GE15D1	30	p	15	0,2	950	30	N ₂
GE15D2	30	p	15	0,5	950	30	N ₂
GE15D3	30	p	15	1	950	30	N ₂
GE15D4	30	p	15	2	950	30	N ₂
GE15D5	32	p	15	1	950	30	N ₂

Tableau 10 Rappel des propriétés des échantillons étudiés pour l'étude en fonction de la dose d'implantation.

Des profils RBS similaires (Figure 47) ont été obtenus pour les doses d'implantation de 2 et 5×10^{15} at/cm².

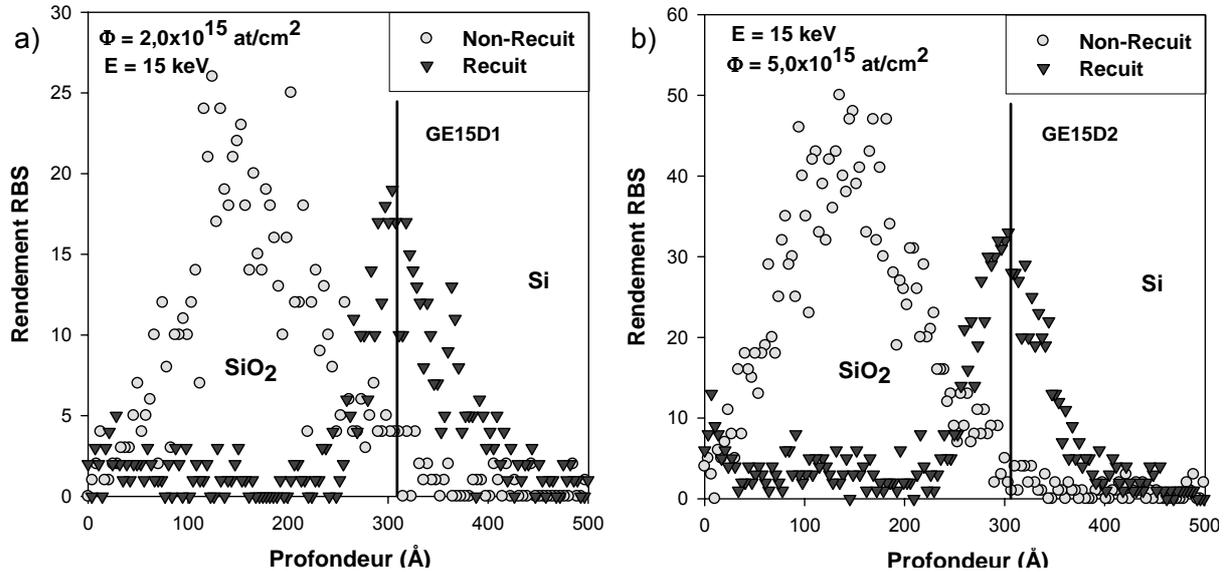


Figure 47 Spectre RBS montrant les données pour les échantillons de SiO₂ implantés et recuits pour une dose de germanium de a) 2×10^{15} at/cm² et b) 5×10^{15} at/cm².

Le maximum de concentration de Ge des échantillons recuits se situe à l'interface, comme à 2×10^{15} at/cm². Dans les deux cas, la moitié de la quantité de Ge implanté est tout de même perdue. L'interface Si/SiO₂ agit comme une barrière pour les atomes de germanium qui s'accumulent donc à cet endroit. De plus, les images MET (non montrées ici) ne révèlent pas d'agrégats de Ge ni dans le SiO₂ ni à l'interface Si/SiO₂. Le Ge est donc certainement sous forme atomique et donc non visible par MET. Ceci laisse à penser que les caractéristiques électriques de ces échantillons seront altérées. Sur la Figure 48, les profils des échantillons implantés et recuits GE15D3 (1×10^{16} Ge/cm²) et GE15D5 (2×10^{16} Ge/cm²) sont tracés.

Ces profils RBS sont en corrélation avec les images MET (Figure 49, gauche), sur laquelle on peut observer un réseau de ncx situé le long de l'interface Si/SiO₂. La distribution de taille des ncx observés est une gaussienne centrée sur 4,5 nm avec une largeur à mi-hauteur inférieure au nanomètre. Quand la concentration est augmentée jusqu'à 2×10^{16} at/cm², on observe 2 distributions gaussiennes de Ge dans le spectre RBS (Figure 49, droite). Grâce au MET, on constate que chaque pic correspond à une couche de ncx de Ge (Figure 49, droite). La couche centrale est située au niveau du parcours moyen projeté alors que le deuxième est détecté le long de l'interface Si/SiO₂.

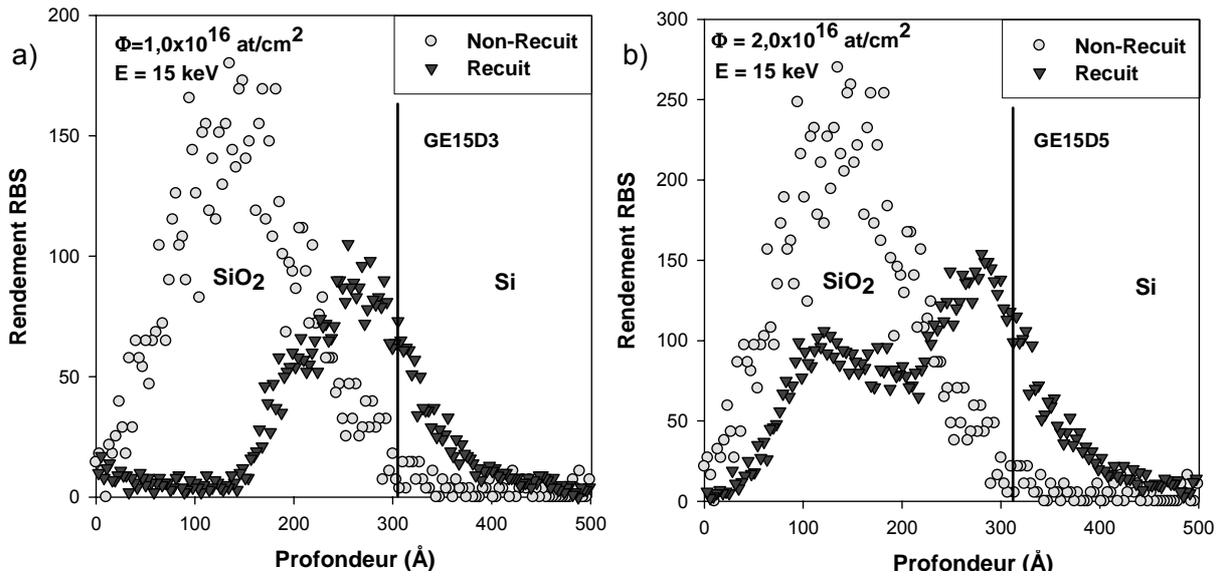


Figure 48 Spectre RBS montrant les données pour les échantillons de SiO_2 implantés et recuits pour une dose de Ge de $1 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ (gauche) and $2 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ (droite). Après recuit, le Ge diffuse sous forme atomique vers l'interface Si/SiO_2 et s'arrête quelques nanomètres avant.

Une explication de cette redistribution du germanium a déjà été proposée dans la référence [45]. Selon ces auteurs, le rôle majeur est joué par les atomes d'oxygène non-liés provenant de la dissociation du SiO_2 due aux collisions lors de l'implantation. Leur diffusion rapide vers l'interface provoque un excès de silicium dans la couche de SiO_2 , près de l'interface. Ces agrégats de Si agissent alors comme des centres de germination pour le Ge, impliquant la formation d'une couche de ncx de Ge le long de l'interface Si/SiO_2 .

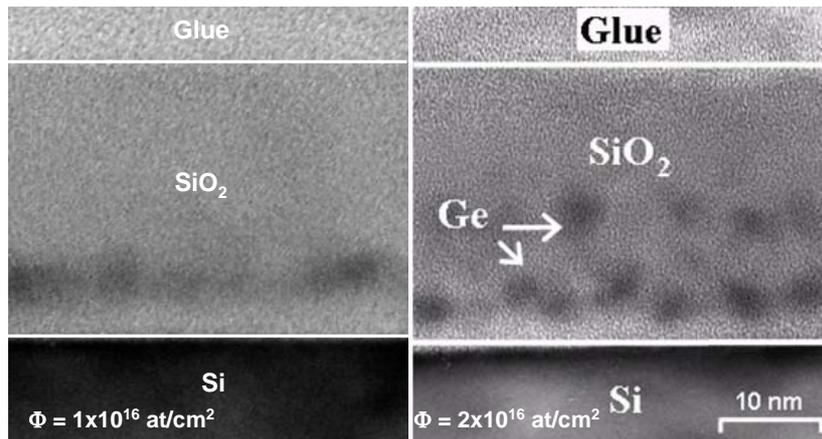


Figure 49 Image MET montrant les ncx de Ge incorporés dans une matrice de silice pour une implantation avec une dose de $1 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ (gauche, échantillon GE15D3) et $2 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ (droite) après recuit à 950°C sous N_2 durant 30 min (échantillon GE15D5)

Nos résultats ajoutent un nouvel élément à cette explication : il montre que le piégeage du germanium à l'intérieur du SiO_2 est hautement dépendant de l'endommagement de l'interface.

Le Tableau 11 résumé les valeurs (calculées par TRIM) du nombre de déplacement par atome (dpa) induits à l'interface pour les différentes doses et à une énergie de 15 keV dans une couche de 30 nm de SiO₂. Comme on l'a démontré, les deux plus faibles valeurs (0,3 et 0,75 dpa) n'induisent pas de ncx le long de l'interface.

Dose ($\times 10^{16}/\text{cm}^2$)	0,2	0,5	1	2
dpa (30 nm)	0,3	0,75	1,5	3
dpa (32 nm)	0,16	0,4	0,8	1,6

Tableau 11 Déplacement par atome à l'interface en fonction de la dose d'implantation pour des couches de SiO₂ de 30 et 32 nm d'épaisseur à 15 keV.

Une expérience plus précise pour déterminer le seuil de dpa pour la formation de cette couche de ncx proche de l'interface est montrée sur la Figure 50. Une couche de 32 nm implantée avec une dose de 1×10^{16} Ge⁺ /cm² montre une ségrégation de Ge sur l'interface alors que avec les mêmes conditions d'implantation, une couche de SiO₂ de 30 nm montre une précipitation de Ge avant l'interface. Selon le tableau précédent, le seuil critique est estimé entre 0,8 et 1,5 dpa. Cette valeur autour de 1 dpa suggère que toutes les liaisons à l'interface doivent être détruites.

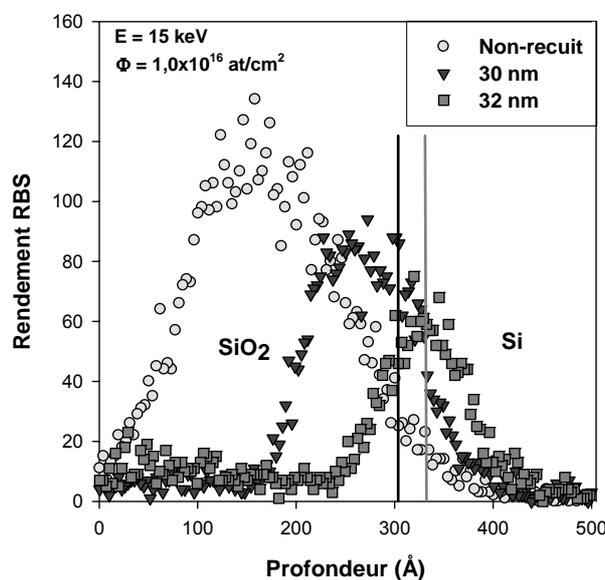


Figure 50 Spectre RBS montrant les profils de couches de SiO₂ de 30 et 32 nm implantées à 1×10^{16} at/cm². La position de la redistribution du Ge est très sensible au mixage de l'interface.

Cependant, le mélange ionique de l'interface ne peut, à lui seul, expliquer ce phénomène. Nous en voulons pour preuve la simulation TRIM de la Figure 51 qui montre les détails des

collisions à proximité de l'interface, suite à une implantation de germanium à 13 keV dans une couche de 30 nm.

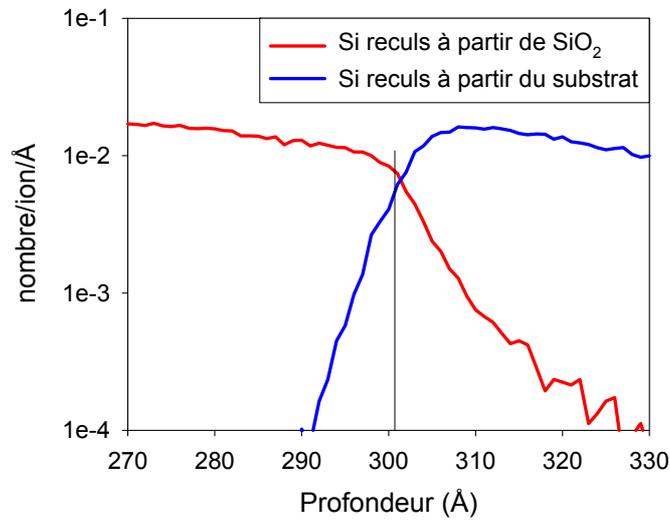


Figure 51 Simulation TRIM des évènements de recul du silicium au voisinage de l'interface SiO₂/Si lors d'une implantation de germanium à 13 keV.

On constate qu'il y a plutôt plus de silicium de recul en provenance de la couche d'oxyde qui se retrouve dans le substrat que, à l'inverse, du silicium du substrat qui remonte dans l'oxyde. De la même façon, la quantité d'oxygène de recul qui entre dans le substrat est de l'ordre de quelques $10^{14}/\text{cm}^2$, ce qui n'est évidemment pas suffisant pour déplacer significativement l'interface. Le mixage seul ne peut donc pas expliquer une sursaturation en silicium dans l'oxyde. L'ingrédient supplémentaire est alors la reconstruction de l'interface lors du recuit.

Une autre simulation (TRIDYN), donnant la valeur du rapport O/Si, nous renseigne sur les écarts de composition dans l'oxyde qui résultent de l'implantation de $10^{16} \text{ Ge}^+/\text{cm}^2$ à 13 keV (Figure 52). On peut supposer que les modifications de stœchiométrie qu'on observe sont essentiellement dues à l'oxygène de recul. L'oxygène est en effet plus léger et va donc parcourir de plus grandes distances, en moyenne, que le silicium de recul. On constate un fort déficit en oxygène (ou un excès de silicium) dans la première partie de la couche, là où s'arrête le germanium. Plus loin (au voisinage de l'interface située à 300 Å), au contraire, la stœchiométrie passe au dessus de 2. Même en considérant que cet excès est à attribuer uniquement à l'oxygène et en admettant que toute la quantité correspondante migre vers l'interface, elle permettra, en réagissant avec le silicium du substrat, de reconstruire, au mieux, une seule monocouche de SiO₂. En aucun cas, il n'est possible de reconstituer une couche de quelques nm qui expliquerait l'écart observé entre les précipités et l'interface. D'autres arguments sont donc à considérer, à commencer par la diffusion du germanium dans SiO₂. En effet, bien qu'il n'existe que peu de travaux sur ce thème, tous s'accordent pour dire

que son comportement est très similaire à celui du silicium dans le SiO_2 , à savoir qu'elle est augmentée en présence d'un excès de silicium et/ou d'un déficit (lacunes) en oxygène. Ceci semble être confirmé par les calculs de Yu sur les mécanismes au niveau atomiques de la diffusion du silicium et du germanium dans le quartz et la silice amorphe [51].

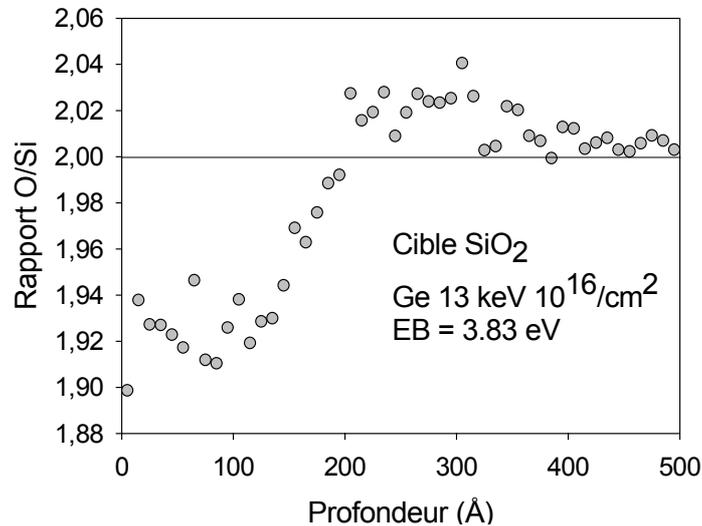


Figure 52 Simulation TRIDYN du rapport O/Si qui résulte d'une implantation de germanium à 13 keV et à 10^{16} ions/cm² dans la silice.

En revenant à la Figure 52, on conçoit alors que la diffusion est accélérée là où le rapport O/Si est inférieur à 2, c'est-à-dire là où a été implanté le germanium et qu'elle est retardée un peu plus loin, entre 20 et 30 nm, donc à proximité de l'interface. Cependant, tout comme la ré-oxydation de l'interface, cette différence de mobilité du germanium n'explique pas l'existence d'un seuil d'endommagement apparemment très abrupt entre un piégeage sur ou avant l'interface. Revenons donc à l'idée d'une reconstruction de l'interface : elle pourrait aussi s'accompagner d'une contrainte [92]-[94]. Le rayon d'action d'une force élastique qui s'opposerait à la diffusion du germanium à cet endroit est compatible avec les distances mesurées entre les nanocristaux et l'interface [92].

En résumé, cette série d'expériences a permis de montrer l'influence de la dose et de l'épaisseur de silice sur la précipitation du germanium implanté à énergie constante. Nous avons démontré que la formation de la couche de ncx le long de l'interface nécessitait une dose seuil. Plus précisément, il a été montré que la formation de cette couche nécessitait un nombre de déplacements par atome à l'interface minimum ($0,8 < \text{dpa} < 1,5$). Cette valeur autour de 1 dpa suggère que toutes les liaisons à l'interface doivent être détruites, probablement pour en reconstruire d'autres pendant le recuit. Afin de pouvoir créer une couche de ncx le long de l'interface, particulièrement intéressante d'un point de vue application mémoire, l'énergie, la dose d'implantation et épaisseur de la couche doivent être

ajustés de façon à respecter cette valeur d'endommagement. Cet ajustement peut être assez facilement déterminé en utilisant l'outil de simulation TRIM.

III.5 Influence de l'ambiance de recuit.

Dans une expérience antérieure, Klimenkov et al. [45] relèvent le rôle crucial du mode de recuit (sous flux de gaz neutre, oxydant, réducteur ou encapsulé) et en particulier celui de l'hydrogène. Tout comme nous le montrons dans ce travail, ils observent une redistribution du germanium vers l'interface après un recuit à 950°C sous N₂. Par contre, le germanium ne bouge pas lorsque le même recuit est appliqué à un échantillon protégé par une couche superficielle (encapsulation). De plus, lorsqu'ils opèrent une pré-hydrogénation des couches sous un mélange Ar-H₂ (5%) à basse température avant le recuit à 950°C sous N₂, ils accélèrent la redistribution. Pour tenter d'éclaircir cet aspect, en plus des recuits sous N₂ décrits précédemment, nous avons procédé à une série d'expériences de recuits sous vide et sous hydrogène.

III.5.1 Recuits sous vide

Des couches de 30 nm ont été implantées avec une dose de 1×10^{16} at/cm², à une énergie de 15 keV. Nous avons vu dans les paragraphes précédents que ces paramètres d'implantation sont nécessaires pour la formation d'une couche de ncx le long et bien séparée de l'interface Si/SiO₂. Après l'implantation ionique, les échantillons ont été recuits sous vide, mais avec des niveaux de vide de différentes qualités, c'est-à-dire variant de 10⁻¹ to 10⁻⁶ Torr, afin d'avoir différents ordres de grandeurs de contaminants résiduels. Le budget thermique a été fixé à 950 °C, 30 min.

Les spectres RBS pour toutes les conditions de recuit sont présentés sur la Figure 53. On constate que la redistribution du Ge est fortement dépendante de la pression résiduelle. En effet, un recuit sous vide primaire (10⁻¹ Torr) induit une redistribution similaire à celle observée par exemple sur la Figure 48 (recuit sous N₂).

Par contre, quand le recuit est effectué sous un vide plus poussé, la redistribution de Ge devient moins prononcée et même négligeable pour la plus basse pression. La perte de Ge a un comportement similaire : elle représente seulement 30 % pour le vide moyen (10⁻³ Torr) et seulement 10% pour le vide le plus poussé (10⁻⁶ Torr). Les images MET pour le recuit à 10⁻¹ Torr et à 10⁻⁶ Torr sont présentées sur la Figure 54.

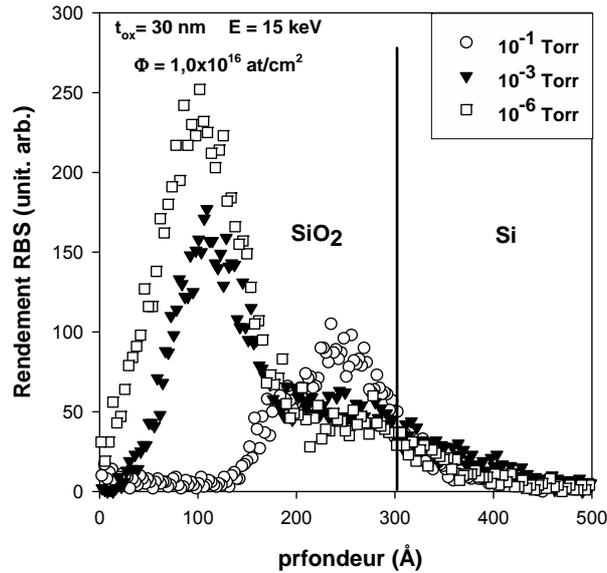


Figure 53 Spectres RBS illustrant la redistribution du Ge dans des couches de SiO_2 implantées et recuites avec des vides de différents niveaux. Les échantillons de SiO_2 de 30 nm d'épaisseur ont été implantés avec une dose de 1×10^{16} at/cm² et 15 keV.

Les images correspondent aux spectres RBS associées. Une couche de ncx de Ge située le long de l'interface est trouvée pour le recuit à 10^{-1} Torr. En comparaison, le recuit sous vide poussé nous montre une grande densité de ncx situés autour du parcours moyen projeté des ions implantés. L'effet est similaire à ce qu'observent Klimenkov et al. [45]. Il est attribué aux atomes d'H et/ou aux molécules O-H provenant de l'humidité résiduelle à 10^{-1} Torr et absentes à 10^{-6} Torr (désorption).

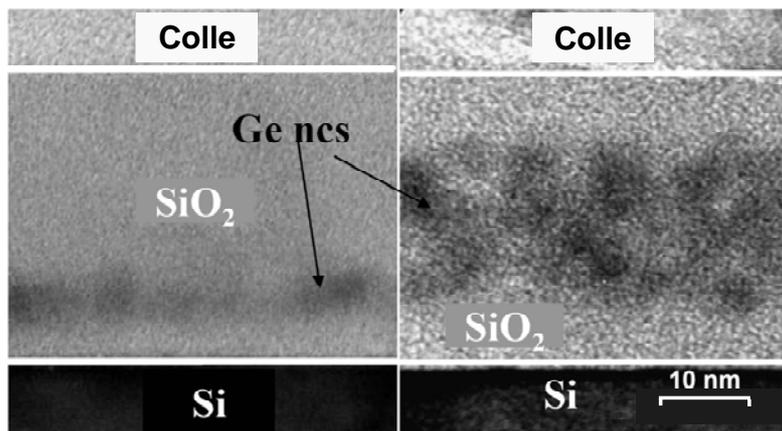


Figure 54 Images MET montrant l'évolution du positionnement des ncx de Ge dans la couche de SiO_2 pour un recuit à 950°C à 10^{-1} Torr (gauche) et 10^{-6} Torr (droite). La dose implantée est de 1×10^{16} at/cm².

III.5.2 Recuits sous atmosphère d'hydrogène (Ar-H₂)

Le recuit sous atmosphère contenant de l'hydrogène est couramment utilisé dans l'industrie pour ses propriétés de passivation des interfaces (liaisons pendantes). Nous avons

donc recuit un échantillon sous atmosphère d'Ar+H₂ (5%) pour un budget thermique équivalent à celui utilisé précédemment, c'est-à-dire {950 °C, 30 min}. La couche de SiO₂ de 28 nm est implantée à 13 keV à une fluence de 1x10¹⁶ at/cm². Le spectre RBS associé est montré sur la Figure 55.

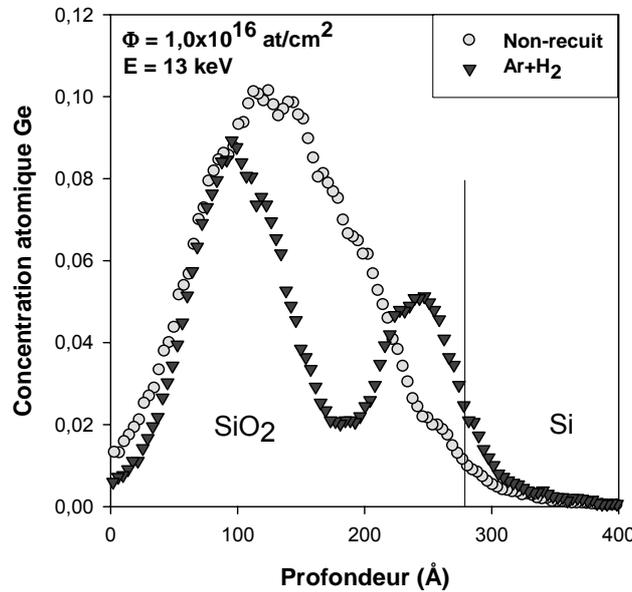


Figure 55 Spectres RBS illustrant la redistribution du Ge dans des couches de SiO₂ implantées et recuites sous Ar+H₂. Les échantillons de SiO₂ de 28 nm d'épaisseur ont été implantés avec une dose de 1x10¹⁶ at/cm² et 13 keV.

On observe que la cinétique de diffusion du germanium à l'intérieur de la couche de SiO₂ est considérablement ralentie, notamment au niveau du parcours moyen projeté (Figure 37.a), où une grande partie du germanium implanté n'a pas exo-diffusé contrairement à ce qui avait été observé avec un recuit sous azote.

III.5.3 Discussion

Trouver une explication qui convienne à l'ensemble de ces observations sur l'ambiance du recuit n'est pas une tâche facile. Il est en particulier difficile de comprendre pourquoi le germanium tantôt diffuse vers l'interface, tantôt précipite là où on l'a implanté. Nous pouvons quand même faire quelques propositions d'explication. La Figure 52 constitue un bon point de départ. Comme on l'a déjà mentionné, nous partons aussi du principe que la diffusion du germanium est accélérée en présence d'un déficit en oxygène (ou d'un excès de silicium). La survie plus ou moins longue (au cours du recuit) de ce déficit en oxygène aux environs du parcours moyen du germanium est sans doute la raison pour laquelle, dans certaines circonstances, la diffusion du germanium sera plus rapide que le processus de sa précipitation. Evidemment, un recuit oxydant va rapidement rétablir la stœchiométrie du SiO₂ et la diffusion

transitoirement accélérée va vite revenir à sa valeur d'équilibre. Il semble également évident, au vu des résultats, qu'une faible contamination en hydrogène, toujours présente à la surface d'un échantillon implanté, va maintenir plus longtemps la sous stœchiométrie (sans doute en retardant la formation d'O₂ ou de liaisons peroxyde [95]) et permettre au germanium de diffuser. C'est sans doute aussi ce qui se produit lors d'un recuit sous un vide peu poussé (10⁻¹ à 10⁻³ Torr). Par contre, sous un vide plus poussé, l'hydrogène désorbe et n'est plus en quantité suffisante pour retarder la diffusion de l'oxygène. Enfin, en présence d'une forte concentration d'hydrogène (recuit sous Ar-H₂), c'est aussi la progression du germanium (qui diffuse en établissant des liaisons quadruples) qui risque d'être freinée [51].

III.6 Conclusion

Ces expériences ont permis de démontrer la possibilité de former par implantation ionique une monocouche de nanocristaux de Ge située proche de l'interface. La formation de cette couche est simple car elle ne nécessite qu'une seule étape d'implantation et de recuit, contrairement à la technique d'implantation à très basses énergies qui requiert le dépôt d'un oxyde de contrôle. Nous avons démontré qu'en choisissant correctement les conditions d'implantations, il était possible d'appliquer cette technique à n'importe quelle épaisseur de SiO₂ à condition d'endommager l'interface à raison d'environ 1 dpa.

Un budget thermique optimal de (950 °C, 30 min) a été déterminé, à la fois pour la formation de cette rangée de nanocristaux, et la guérison des défauts présents dans la couche implantée. La formation de cette couche est aussi très sensible à l'atmosphère de recuit. La présence d'une petite quantité d'hydrogène ou d'humidité (OH) semble favorable. La couche formée présente des caractéristiques intéressantes pour les applications mémoire. En effet, une grande densité de nanocristaux (1,1x10¹² at/cm²) de taille homogène (4,5 nm) se forme à une distance tunnel moyenne de 4 nm. Ces caractéristiques semblent prometteuses pour le chargement des structures métal-oxyde-semiconducteur (MOS) étudiées dans le chapitre suivant.

Références

- [83] M. Mansour, A. En Naciri, L. Johann, S. Duguay, J.J. Grob, M. Stchakovsky and C. Eypert, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 67, pp. 291, 2006.
- [84] P. Y. Yu, M. Cardona, in *Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties*, Berlin Paris Springer 1996, p. 239-259.
- [85] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, in : *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland (Eds), Amesterdam, 1977, pp. 153-268.
- [86] B. Gallas, J. Rivory, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 2248.
- [87] M. Palummo, G. Onida, R. Del Sole, *Phys. Stat. Sol. (a)* 175 (1999) 23.
- [88] C. W. Teng, J. F. Muth, R. M. Kolbas, K. M. Hassan, A. K. Sharma, A. Kvit, J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* 76 (200) 43.
- [89] R. Ohba, R. Sujyama, N. Uchida, K. Koga, J. Toriumi, *Electron Devices, IEEE transactions* 49, pp. 1392 (2002).
- [90] M. Klimenkov, J. von Borany, W. Matz, R. Grötzschel, and F. Herrmann, *journal of applied physics* volume 91, 10062, 2002.
- [91] Decai Yu, *Multiscale Modeling of Formation and Structure of Oxide Embedded Silicon and Germanium Nanocrystals*, University of Texas at Austin, USA, 2005.
- [92] A.R. Chowdhuri, D.U. Jin, J. Rosado, C.G. Takoudis, *Phys. Rev. B*, 67, 245305 (2003).
- [93] A. Szekeres, A. Paneva, S. Alexandrova, *Thin Solid Films*, 385, pp 383, 1999.
- [94] T. Wotanobe, K. Tatsumura, I. Ohdonari, *Appl. Surf. Science*, 237, pp 125, (2004).
- [95] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 81, pp 3447, 1998.

Chapitre IV

Caractérisation électrique des structures MOS contenant des nanocristaux de germanium

Comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, les applications mémoires sont un champ d'application potentiel pour les nanocristaux de germanium. Les couches fines implantées décrites dans le chapitre précédent ont des caractéristiques structurales laissant envisager des performances mémoires intéressantes. L'objectif de cette section est la caractérisation électrique de ces couches afin d'en extraire leurs propriétés électroniques de chargement et de rétention dans les ncx. La technique la plus utilisée pour la caractérisation des mémoires est la mesure capacité-tension (C-V) dont la théorie a été décrite au Chapitre II. Cette technique permet de déterminer les paramètres électriques des capacités MOS (charges d'interface, charges piégées dans l'oxyde, épaisseur de la couche de diélectrique) mais permet aussi de remonter aux paramètres de chargement (nombres de charges stockées par nanocristal, rétention).

IV.1 Caractéristiques C-V sur les structures implantées Ge : évolution avec la température de recuit

Avant de procéder à l'étude du chargement des nanocristaux, il faut toutefois s'assurer que les couches de SiO₂, fortement endommagées après implantation ionique, soient guéries après recuit. Dans le chapitre III, nous avons également montré qu'il faut atteindre un certain niveau seuil d'endommagement au niveau de l'interface afin de former une rangée de ncx le long de l'interface. Une étude sur le recouvrement de la matrice de SiO₂ avec la température de recuit s'avère donc nécessaire. Les mesures C-V précédemment décrites peuvent en ce sens nous donner les informations relatives à la guérison à la fois de l'interface et du volume de l'oxyde.

Dans cette partie, nous négligeons volontairement le chargement pouvant être induit par la présence de nanocristaux dans l'oxyde. En effet, les tensions appliquées étant proches des tensions de bande-plate des capacités, ce chargement peut être négligé.

IV.1.1 Influence de la température de recuit sur les charges parasites

Tout d'abord, des mesures C-V ont été effectuées sur les structures MOS réalisées sur les échantillons GE13T1 à GE13T6 (Tableau 3 – Chapitre II) ainsi que sur un échantillon de référence (couche de SiO₂ n'ayant pas subi d'implantation) afin de déterminer les quantités et le type de charges parasites présentes dans la couche d'oxyde. La Figure 56 montre les résultats de ces mesures. Chacune des courbes a été normalisée par rapport à sa capacité C_{ox}. Cette comparaison rend compte de l'influence de la température de recuit sur la tension de bande-plate V_{fb} et de la distorsion des courbes C-V par rapport à la courbe de référence SiO₂.

Des mesures C-V ont également été réalisées sur l'oxyde implanté et non recuit mais les mesures n'étaient pas exploitables, certainement en raison du grand nombre de défauts créés lors de l'implantation. Le nombre de charges fixes Q_f présentes dans la couche de référence peut être déterminé à partir de l'équation IV.3 en négligeant la concentration de charges piégées dans le volume (ρ_f = 0). La tension de bande-plate V_{fb} de l'oxyde de référence est mesurée à -0,3 V alors que la tension de bande-plate idéale, pour un contact avant en or devrait être de 0,63 V, pour le dopage donné. Cet écart, même s'il paraît important représente une densité de charges fixes initiales de 2x10¹¹ cm⁻². Cette densité est cohérente avec les données de la littérature [76]-[77] pour une oxydation thermique à 1000°C, qui plus est pour un substrat d'orientation <111>, orientation pour laquelle Q_f est la plus élevée [76].

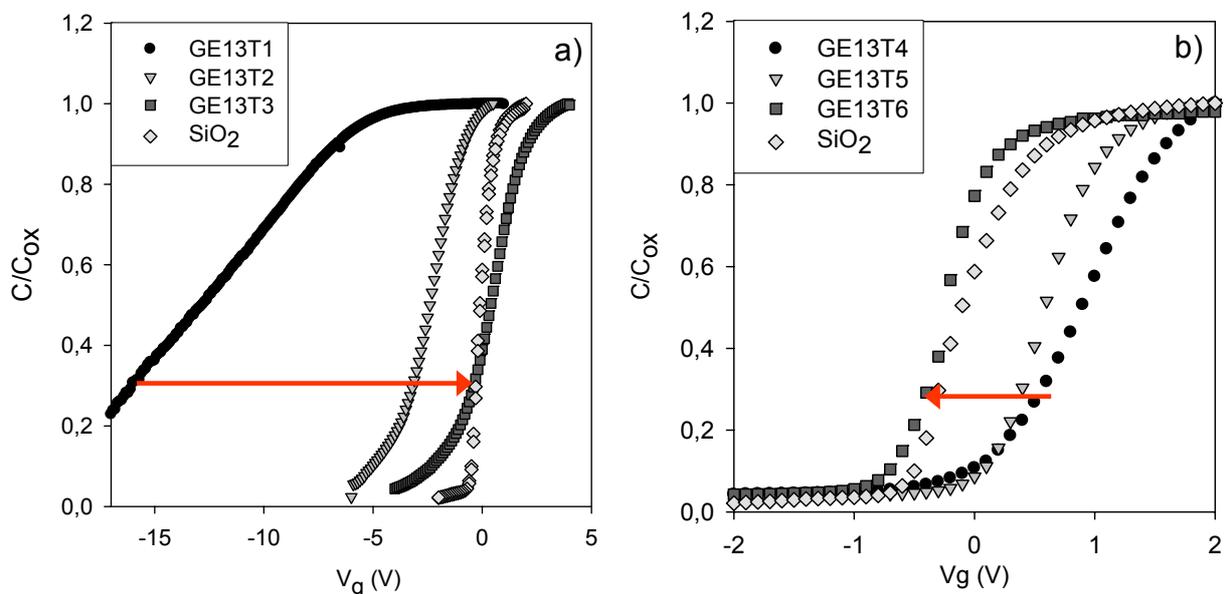


Figure 56 a) Courbes C-V pour les échantillons GE13T1 à GE13T3 comparées à une courbes C-V réalisée sur un échantillon non-implanté. b) Courbes C-V pour les échantillons GE13T4 à GE13T6 comparées à une courbes C-V réalisée sur un échantillon non-implanté.

IV.1.1.1 Charges d'interface

Les courbes C-V présentée sur la Figure 56.a pour différentes températures de recuit sont fortement distordues comparées à la courbe de référence notée SiO₂. Ceci implique qu'une très forte densité de charges d'interface est présente après implantation. Ce comportement est particulièrement illustré par la déformation de la courbe C-V pour l'échantillon recuit à 700 °C (GE13T1). La densité de charge d'interface n'a pas été déterminée avec précision, mais elle peut être estimée de l'ordre de plusieurs 10¹² eV⁻¹.cm⁻², [76] valeur non compatible avec celles requises par l'industrie de la microélectronique.

Cette déformation de la courbe C-V et le fait que les mesures sur l'échantillon implanté non-recuit ne soient pas exploitables nous indiquent également que l'interface a été endommagée par l'implantation ionique. Ceci était attendu d'après les observations faites dans le Chapitre III. En effet, la formation d'une monocouche de nanocristaux le long de l'interface nécessite l'endommagement de cette interface à un niveau de un déplacement par atome. L'implantation de Ge à 13 keV dans une couche de 28 nm d'épaisseur remplissant ces conditions, l'interface possède une densité de défauts (liaisons pendantes...) importante par rapport à l'oxyde non-implanté. Par contre, la densité de charges d'interface diminue de manière significative avec l'augmentation de la température de recuit. En effet, pour les recuits à 800 °C (GE13T2) et 900°C (GE13T3), la déformation de la courbe C-V par rapport à la courbe référence est moindre, impliquant une densité de charges d'interface de l'ordre de 10¹² eV⁻¹.cm⁻². La Figure 56.b complète les mesures C-V effectuées sur les capacités des échantillons recuits à plus hautes températures (950 °C, 1000 °C et 1050 °C) en comparaison avec celle de l'échantillon de référence. Les échantillons GE13T4 à T6 ne présentent quasiment aucune déformation, impliquant un niveau de densité de charges d'interface de l'ordre de quelques 10¹⁰ eV⁻¹.cm⁻² proche de celui de la couche de SiO₂ de référence. Cette évolution va donc dans le sens d'une reconstruction de l'interface par diffusion de l'oxygène libéré lors de l'implantation ionique (cf. Chapitre III), reconstruction qui semble s'améliorer avec l'augmentation de la température de recuit post-implantation.

IV.1.1.2 Charges piégées dans le volume

Le décalage des courbes C-V en tension comparé à la courbe de référence est aussi une indication du nombre de charges piégées dans le volume de l'oxyde comme rappelé dans le paragraphe II.3.1.2. Comme présenté sur la Figure 56.a, la courbe C-V de l'échantillon recuit à 700 °C (GE13T1) présente un fort décalage de V_{fb} vers les tensions négatives par rapport à

la courbe de l'échantillon référence. Celui-ci diminue néanmoins rapidement avec l'augmentation en température comme l'indique le déplacement des courbes C-V vers la droite pour les échantillons GE13T2 (800 °C) et GE13T3 (900 °C). Sur la Figure 56.b), on constate que pour une température de 950°C (GE13T4), la courbe est singulièrement décalée vers les tensions positives d'environ 0,8 V.

En supposant que cette charge fixe initiale soit toujours présente après l'implantation, la densité volumique de charges fixes après implantation et recuits peut alors être déterminée à partir de la valeur de la tension V_{fb} déduite de chaque courbe. Pour cela, on suppose que la densité de charges volumiques est constante à l'intérieur du SiO_2 . Le ΔV_{fb} , en tenant compte des charges fixes présentes, s'écrit alors :

$$\Delta V_{fb} = -\frac{qt_{ox}\rho_f}{2C_{ox}} \quad (IV.1)$$

La Figure 57.a montre l'évolution du ΔV_{fb} et de la densité volumique de charges fixes associée dans les couches de Ge implantées en fonction la température de recuit. Comme attendu au vu des courbes C-V, la densité de charges piégées dans le volume diminue fortement avec la température de recuit. De plus, d'après le décalage des tensions de bande-plate vers les tensions négatives, cette charge piégée est positive. Ces observations confirment une guérison progressive de la matrice de SiO_2 avec l'augmentation de température.

Le décalage de V_{fb} vers les tensions positives pour des températures de recuit supérieures ou égales à 950°C est cependant plus difficile à expliquer. En effet, il pourrait s'agir de charges négatives piégées dans le volume de l'oxyde. Cependant, le type de charges piégées généralement observé dans la littérature dans le cas d'une perturbation appliquée au SiO_2 (implantation, irradiations) est de type positif comme évoqué dans le chapitre I. Des charges piégées négatives semblent donc peu probables. Une deuxième explication est que la reconstruction de l'interface précédemment évoquée lors du recuit conduite à une densité de charges fixes Q_f moins importante et donc un ΔV_{fb} moins important par rapport au V_{fb} idéal (0,63 V dans notre cas). Le décalage observé vers la gauche pour des températures de recuits supérieures peut alors aussi être expliqué par l'apparition de défauts ponctuels (lacunes d'oxygène) dans le volume du SiO_2 porté à de telles températures, comme l'ont montré Devine et al [98].

Une corrélation avec les propriétés de photoluminescence peut être tentée. La Figure 57.b rappelle l'évolution de l'intensité de photoluminescence (Chapitre III) en fonction de la température de recuit pour ces mêmes échantillons de SiO_2 implantés Ge, et ce pour les raies

de photoluminescence observées 280 nm (4,2 eV), 395 nm (3,2 eV) et 580 nm (2 eV). Un parallèle peut être fait entre la décroissance brutale de la photoluminescence pour des températures supérieures à 800 °C et l'évolution de la densité de charges piégées à l'intérieur du SiO₂ avec la température. Cependant, entre 700 et 800 °C, une forte diminution de la densité de charges dans le SiO₂ est observée, alors que la photoluminescence augmente légèrement, prouvant que le mécanisme de photoluminescence observé est associé à un type de défaut dans le SiO₂ dont la guérison n'intervient qu'au dessus de 800 °C. La photoluminescence est associée à un défaut type lacune d'oxygène (NOV, lacune d'oxygène neutre) qui d'après la littérature [78], peut facilement piéger des charges positives. D'après nos courbes, ce défaut, également responsable de l'absorption observée à 250 nm (5 eV) (cf. Chapitre I et III), est alors activé puis guéri au cours du recuit thermique.

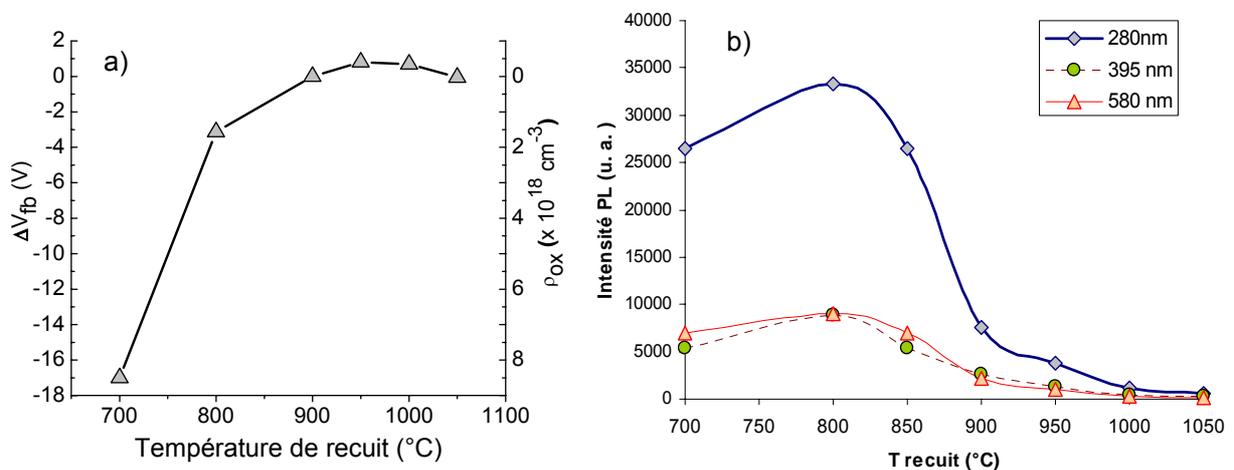


Figure 57 a) décalage de la tension de bande-plate et concentration de charges piégées associée (a) et intensité de photoluminescence (b) en fonction de la température de recuit des échantillons SiO₂ implantés Ge. Le temps de recuit est 30 min sous azote pur.

IV.1.2 Conclusion

Ce paragraphe nous a permis d'estimer de manière qualitative les densités de charges d'interface et de volume dans l'oxyde implanté en fonction de la température de recuit. Pour un recuit de 30 min sous N₂ à 950 °C, les densités de charges d'interface et de volume, malgré la présence des nanocristaux dans l'oxyde, sont revenues au niveau de celles de l'oxyde non-implanté. Ceci confirme que ce budget thermique est bien adapté à la fabrication de mémoires par implantation ionique de Ge. D'autre part, la décroissance de la photoluminescence observée pour les couches implantées avec l'augmentation de la température de recuit a été directement reliée à celle du nombre de défauts dans le volume de l'oxyde. Ceci confirme d'un point de vue électrique que l'origine de la photoluminescence observée est due aux

défauts générés par l'implantation de SiO₂ dans le volume de l'oxyde. Le budget thermique nécessaire au recouvrement du SiO₂ ayant été déterminé, intéressons nous au chargement des couches de nanocristaux ainsi formées.

IV.2 Chargement des couches de nanocristaux

Ce paragraphe décrit l'influence du chargement des nanocristaux présents à l'intérieur de nos échantillons sur les courbes C-V associées. Par chargement des nanocristaux, nous sous-entendons que les charges peuvent être stockées dans les nanocristaux, ou bien dans les défauts à l'interface entre les nanocristaux et le SiO₂. Après avoir rappelé le type de charges stockées dans les nanocristaux et leurs chemins de chargement, les résultats obtenus par mesures électriques sur les échantillons implantés seront exposés. Les procédures de mesures ayant été développées pour la première fois au laboratoire InESS, celles-ci seront validées sur un échantillon contenant des ncx de Si, présentant de bonnes propriétés de chargement et de rétention.

IV.2.1 Mémoires à nanocristaux : Chargement

Dans nos expériences, des ncx sont incorporés dans la couche de SiO₂ comme rappelé sur la Figure 58.a. Le diagramme de bande correspondant à un nanocristal est représenté sur la Figure 58.b.

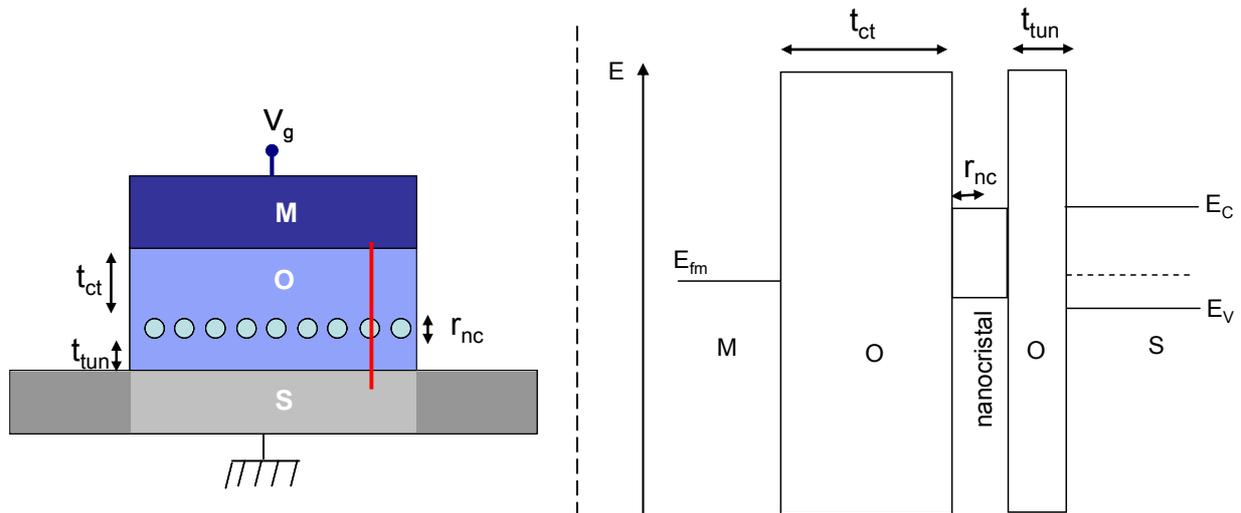


Figure 58 a) Rappel de la structure MOS contenant des nanocristaux et les dimensions caractéristiques. b) Diagramme de bande associé au niveau d'un nanocristal.

Les paramètres de la population de nanocristaux (taille, distance aux électrodes densité) vont fortement influencer sur les caractéristiques électriques des structures MOS. L'injection de

charge dans les nanocristaux va avoir en effet une incidence sur la valeur de la tension de bande-plate (et donc de la tension de seuil – équation I.1) de la structure MOS.

IV.2.1.1 Types de charges stockées

Dans une mémoire à nanocristaux semiconducteurs, deux types de charges peuvent être stockées, les électrons et les trous. Le type de charge piégée dépend évidemment de la tension V_{chgt} appliquée à la grille. Le type de charge injecté va alors dépendre de la valeur de V_{chgt} par rapport à la tension de bande-plate de l'échantillon non chargé ($V_{\text{fb,ref}}$). Deux cas sont alors envisageables et sont illustrés sur la Figure 59.a et b pour un semiconducteur de type n:

(i) $V_{\text{chgt}} > V_{\text{fb,ref}}$: A cette tension, la structure est en régime d'accumulation et les électrons présents dans cette couche ont une probabilité de migrer vers les nanocristaux de Ge comme montré sur la Figure 59.b. Ce raisonnement est en accord avec la littérature [100]-[103]. Il est aussi possible que les trous de la bande de conduction des ncx migrent vers le substrat. Cette transition est à écarter car il faudrait que les nanocristaux soient dopés car un dopage supérieur à 10^{19} at/cm³ serait nécessaire pour espérer avoir une charge par nanocristal de 5 nm de diamètre [103].

(ii) $V_{\text{chgt}} < V_{\text{fb,ref}}$: Dans ces conditions la structure se trouve dans un régime d'inversion, les électrons de cette couche viennent peupler les ncx de Ge. Cette explication est en accord avec la littérature [101],[104].

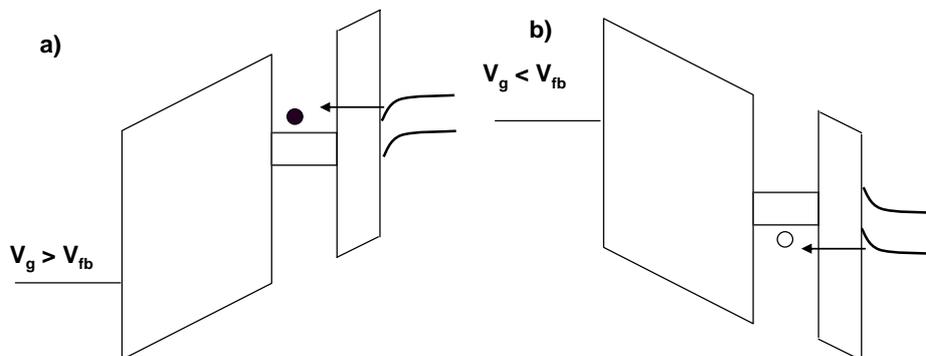


Figure 59 Diagramme de bande schématisant le chargement a) en électron (cercle plein), et b) en trous (cercle vide). Ces porteurs induisent des décalages des courbes C-V vers les tensions positives (électrons) et négatives (trous).

IV.2.1.2 Décalage de tension de bande-plate

Ces nanocristaux, avant chargement, sont électriquement neutres car non-dopés. La valeur de la capacité de la structure MOS vierge (sans charge dans les ncx) est alors la capacité de la couche contenant des ncx. Les ncx chargés par l'application d'un potentiel électrique vont

alors se comporter comme une charge piégée dans l'oxyde (Figure 27.d). Ces charges vont induire un décalage de tension de bande-plate ΔV_{fb} par rapport à la structure non chargée proportionnel à la densité de nanocristaux d_{nc} pouvant être approximée par l'équation IV.2 [7]:

$$\Delta V_{fb} = \frac{qd_{nc}}{\epsilon_0 \epsilon_{ox}} \left(t_{ct} + \frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_{Ge}} r_{nc} \right) \quad (1.2)$$

où q est la charge élémentaire (-e), ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_{ox} est la constante diélectrique relative du SiO₂ (3,9), t_{ct} l'épaisseur de l'oxyde de contrôle, ϵ_{Ge} est la constante diélectrique du Ge (~ 16) et r_{nc} le rayon moyen des nanocristaux.

D'après l'équation précédente, le stockage de charges positives (resp. négatives) dans les ncx induira un décalage de la tension de bande-plate vers les tensions négatives (resp. positives) indépendamment du type de dopage du substrat. Une charge par nanocristal dans une structure ayant une densité de 1×10^{12} ncx/cm², une épaisseur d'oxyde de contrôle et un rayon moyen de ncx de 2,5 nm induirait un décalage de $\Delta V_{fb} = -0,96$ V, ce qui est largement suffisant pour détecter un changement de courant drain/source d'un transistor MOS. En effet, un décalage de 0,3 V peut permettre, pour un bon transistor, de créer une différence de cinq ordres de grandeurs en termes de courant drain-source.

IV.2.1.3 Champs dans l'oxyde tunnel et transparence

Des modèles de chargement (et déchargement) dans les nanocristaux ont été développés ces dernières années, notamment par B. de Salvo [106],[107] et repris par la suite notamment par M. Kanoun [108] qui a caractérisé électriquement, durant son travail de thèse, des structures MOS à ncx de germanium réalisés par CVD [109]. En raison de la similitude des couches étudiées, nos résultats seront comparés. Au vu des épaisseurs physiques mises en jeu dans nos échantillons ($t_{ct} \sim 20$ nm, $t_{tun} \sim 4$ nm – chapitre 3), nous pouvons supposer que le chargement ne peut pas être effectué par la grille, à tensions de chargement de raisonnable, du fait de l'épaisseur importante d'oxyde de contrôle. Deux solutions sont alors possibles : 1) le chargement se produit par effet tunnel direct du substrat vers les nanocristaux ou, 2) le chargement est assisté par des défauts à l'intérieur de l'oxyde tunnel. Nous pensons, au vu des densités de charges fixes et d'interface estimée précédemment, que le chargement se fait par effet tunnel direct.

Le paramètre critique de ce type de chargement est alors le champ électrique dans l'oxyde tunnel qui permet selon sa valeur le passage de charges à travers la couche d'oxyde tunnel.

D'après B. De Salvo [106] ce champ électrique dans l'oxyde tunnel F_{tun} peut s'exprimer en fonction des paramètres structuraux de la manière suivante :

$$F_{tun}(V_g) = \frac{V_g - V_{fb} - \Psi_s(V_g) - \frac{\Delta V_{fb}}{\alpha}}{t_{tun} + t_{ct} + \frac{2\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{Ge}} \cdot r_{nc}} \quad (1.3)$$

où V_g est la tension de grille, Ψ_s est le potentiel de surface, et α est le rapport de surface occupé par les nanocristaux sur la surface totale. En effet, l'oxyde entourant les nanocristaux ne joue pas de rôle dans le chargement. La valeur de α , aussi appelé paramètre de recouvrement, est comprise entre 0 et 1. Compte tenu des paramètres trouvés dans la littérature [108] et des densités de nanocristaux que nous observons (aux alentours de 1×10^{12} ncx/cm²), le paramètre α doit être de l'ordre de 0,5. Ce paramètre n'a cependant pas été déterminé précisément durant ce travail. Le décalage de tension de bande-plate ΔV_{fb} se trouve également introduit dans l'expression du champ électrique d'oxyde car l'injection de charge dans les nanocristaux change les conditions d'obtention de bande-plate et donc le champ dans l'oxyde.

Une fois exprimé, il reste à déterminer la probabilité de passage des charges dans les nanocristaux. Cette probabilité de passage est exprimée sous la forme d'un coefficient de transmission ou transparence $\Gamma(E)$ pour des porteurs d'énergie E . On utilise alors l'approximation WKB (Wentzel, Kramers et Brillouin) pour pouvoir l'exprimer analytiquement [110]. Cette transparence s'écrit alors:

$$\Gamma(E) = \exp \left[-\frac{8 \cdot \pi \cdot \sqrt{2 \cdot m_{ox}^{e,h*}}}{3 \cdot q \cdot h \cdot F_{tun}} \left[\left(\Phi_0^{h,e} \right)^{3/2} - \left(\Phi_0^{h,e} - F_{tun} \cdot t_{tun} \right)^{3/2} \right] \right] \quad (1.4)$$

où m^* est la masse effective des électrons ou des trous dans l'oxyde, Φ_0 la barrière de potentiel vue par ceux-ci depuis le substrat.

IV.2.2 Méthodes de mesure du chargement des ncx

Deux méthodes de mesures ont été utilisées pour détecter et quantifier l'effet mémoire dans les structures contenant des ncx. La première consiste à vérifier la présence d'une hystérésis dans les mesures C-V, tandis que l'autre permet de quantifier l'importance de l'effet mémoire en fonction des paramètres de chargement comme la tension appliquée et le temps pendant lequel cette tension a été appliquée.

IV.2.2.1 Effet mémoire : hystérésis

Les mesures C-V sur les capacités MOS ont été réalisées à l'aide de l'impédancemètre HP4192A piloté par Labview. Une interface graphique a été réalisée via ce logiciel afin de faciliter les acquisitions de mesures. Dans un premier temps, nous avons mis au point une interface mesurant la capacité en fonction de la tension. La tension est généralement balayée de l'inversion vers l'accumulation, puis dans le sens inverse. Ainsi le chargement des nanocristaux est indiqué par la présence d'une hystérésis dans la courbe C-V. L'allure de la courbe sera alors identique à celle de la Figure 27.b à la différence que cette hystérésis est due à l'injection de charges dans les nanocristaux et non à la présence de charges mobiles dans le volume de l'oxyde. Si le chargement est négligeable (faibles tensions de chargement), la tension de bande plate de référence $V_{fb,ref}$ (ncx non chargé) peut alors être déterminée

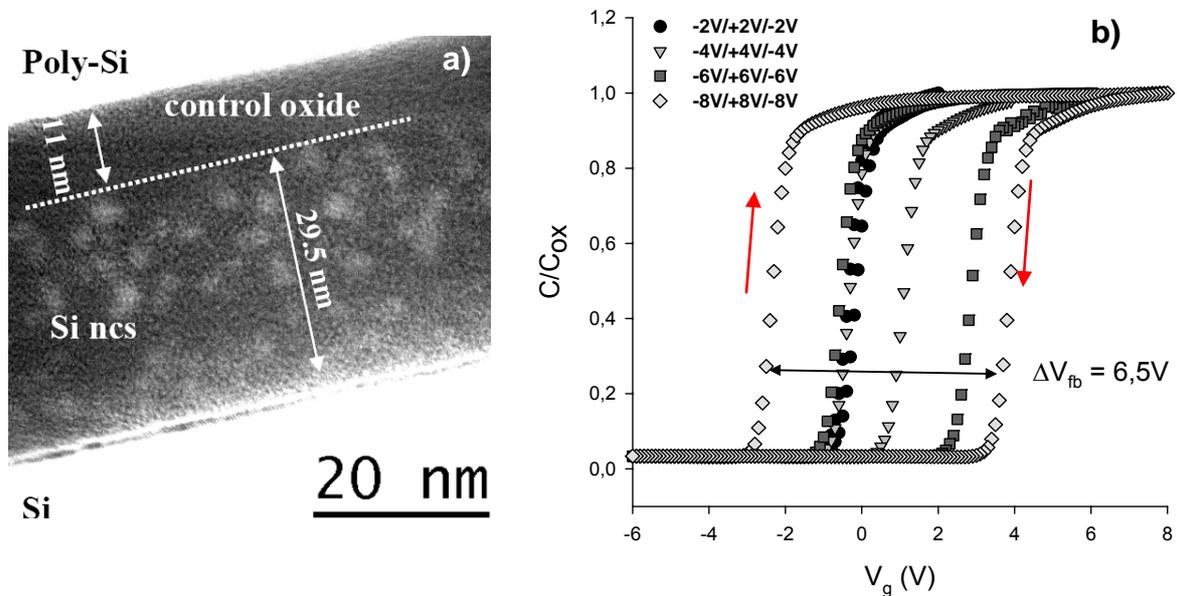


Figure 60 a) Image filtrée (EFTEM) en vue sur la tranche de nanocristaux de Si fabriqués par implantation ionique à énergie conventionnelle [62] b) Les Courbes C-V obtenues pour notre échantillon implanté Si et recuits montrant un décalage de tension de bande-plate entre la courbe aller et retour.

Cette méthode de mesure a été validée sur des échantillons implantés Si (12 keV, $\Phi=1 \times 10^{16}$ at/cm²) dans une couche de SiO₂ de 28 nm sur un substrat Si de type n et recuits à 1000°C sous azote durant 30 min. Cependant, la présence de ncx a bien été révélée par les différents auteurs et notamment par Carreras et al [62] sur des couches similaire aux nôtres (40 nm, implantation à 15 keV). Ces couches présentent alors des ncx de Si répartis dans le volume de l'oxyde comme présenté sur les mesures MET de la Figure 60.a.

Les courbes C-V, réalisées sur cet échantillon de l'inversion (tension négatives) vers l'accumulation (tensions positives) et inversement avec différentes amplitudes, sont

présentées sur la Figure 60.b. Les courbes montrent un décalage de tension de bande-plate (hystérésis) avec l'augmentation d'amplitude des tensions de balayage. On peut constater sur ces courbes qu'un ΔV_{fb} significatif commence à apparaître vers 4 V pour les tensions de chargement positives (chargement en électrons) et entre 6 et 8 V pour les tensions négatives (chargement en trous). Les propriétés mémoires observées sur cet échantillon implanté Si serviront de référence pour la validation du système d'acquisition.

IV.2.2.2 Méthode expérimentale de l'étude du chargement

Pour étudier le phénomène de stockage de charge dans les mémoires à ncx, il est nécessaire de connaître l'évolution de la quantité de charges à l'intérieur des nanoparticules en fonction soit de la tension de chargement (V_{chgt}) à temps de chargement (t_{chgt}) constant, soit inversement en fonction de t_{chgt} à V_{chgt} constant. La méthode utilisée est schématisée sur la Figure 61.

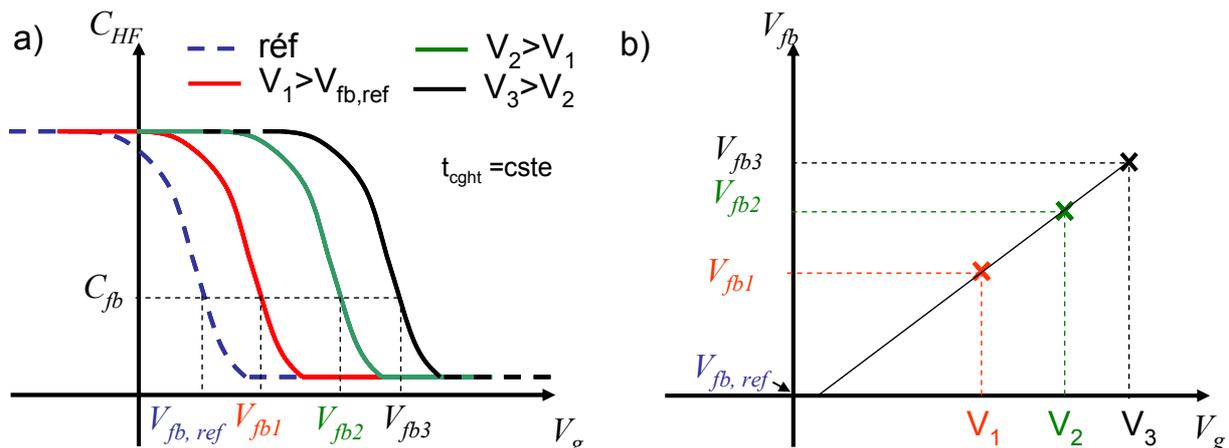


Figure 61 Schémas de principe de mesure du décalage de tension de bande-plate dans une structure à nanocristaux : a) en fonction de la tension de chargement, à temps de chargement constant, b) en fonction du temps de chargement, à tension de chargement constante.

Premièrement, sur une structure vierge, une mesure C-V est réalisée à une tension relativement proche du V_{fb} théorique afin de ne pas charger la structure. La valeur de référence $V_{fb,ref}$ est alors déduite de la courbe C-V. Une tension de grille V_{chgt} , supérieure en valeur absolue à $V_{fb,ref}$, est appliquée pendant t_{chgt} et décale la tension de bande-plate de ΔV_{fb} . Ce décalage est mesuré en trouvant la capacité de bande-plate en balayant la tension. Une fois la capacité C_{fb} trouvée, la nouvelle tension V_{fb} est relevée. Le nombre de charges stockées par nanocristaux peut alors être déduit de l'équation IV.4.

Le même principe de mesures est appliqué pour connaître l'évolution du ΔV_{fb} en fonction de t_{chgt} , mais cette fois la tension de chargement reste constante. Il faut cependant noter que

cette méthode n'est valable que pour des oxydes tunnels relativement épais ($> 3\text{nm}$) car le temps que demandent les mesures (plusieurs secondes) peut être supérieur au temps de décharge des ncx. Les distances tunnel mesurées sur nos échantillons respectant cette condition, nous avons donc utilisé cette méthode.

Cette méthode de mesure a été d'abord appliquée à l'échantillon test implanté Si, afin d'en valider le principe mais également d'estimer la qualité de chargement dans les nanocristaux Si par rapport au germanium. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 62.a en comparaison avec celles obtenues par Carreras et al [62]. Les mesures correspondent à ce qui a été observé avec les mesures C-V de la Figure 60.b à savoir qu'un ΔV_{fb} commence à apparaître vers 4 V pour les tensions de chargement positives et entre 6 et 8 V pour les tensions négatives. Ces courbes ont également un comportement similaire à ce qu'ont observé Carreras et al. sur des échantillons de SiO_2 implantés Si à différentes doses. Ces constatations nous permettent de valider notre système de mesure.

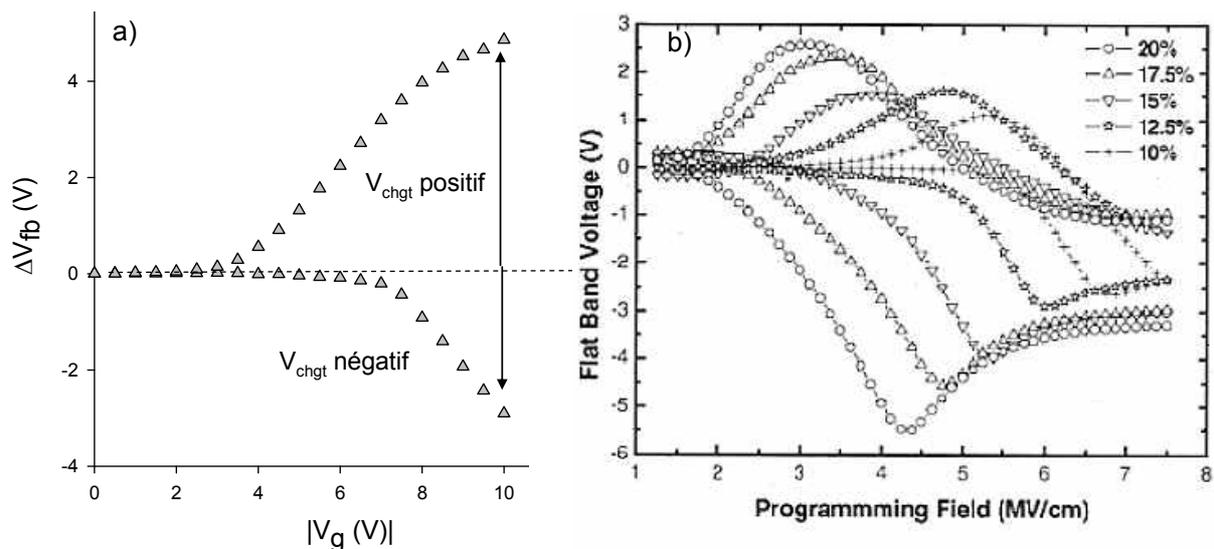


Figure 62 a) Décalage de tension de bande-plate en fonction de $|V_{chgt}|$ pour notre échantillon de référence implanté et recuit (1000°C , 30 min). b) mesures effectuées par Carreras et al sur l'échantillon présenté Figure 60.a. Le paramètre variant est la dose de Si implanté. Il faut noter que le chargement est représenté en fonction du champ dans l'oxyde et non de la tension de grille. [62].

Ces procédures de mesures ont été dans un premier temps appliquées aux échantillons implantés Ge et recuits à différentes températures, puis plus particulièrement sur celui dont le budget thermique (950°C , 30 min, N_2) a été déterminé comme étant le plus intéressant au vu de ses paramètres structuraux.

IV.2.3 Chargement des échantillons implantés Ge : Influence de la température de recuit

Des mesures C-V ont d'abord été réalisées sur un échantillon témoin non-implanté (SiO_2) qui n'a pas (ou peu) montré de décalage de tension seuil (pas d'hystérésis) lors de mesures C-V. Ceci nous conforte pour interpréter les résultats sur les échantillons à nanocristaux. Ainsi, nous avons observé des propriétés mémoires sur tous les échantillons implantés et recuits, exceptés sur l'échantillon GE13T1 (recuit 700°C). Ces propriétés mémoires sont attribuées à la présence des nanoparticules de Ge proches de l'interface. La Figure 63.a montre le cas des mesures C-V de capacités MOS fabriquées sur l'échantillon GE13T4 (recuit à 950°C). La tension a été balayée en partant des tensions négatives (inversion) vers les positives et inversement, avec une rampe de $0,1 \text{ V/s}$ ($-3\text{V}/+3\text{V}/-3\text{V}$ et $-4\text{V}/+4\text{V}/-4\text{V}$). La courbe C-V de l'échantillon non chargé est également tracée en pointillés pour comparaison.

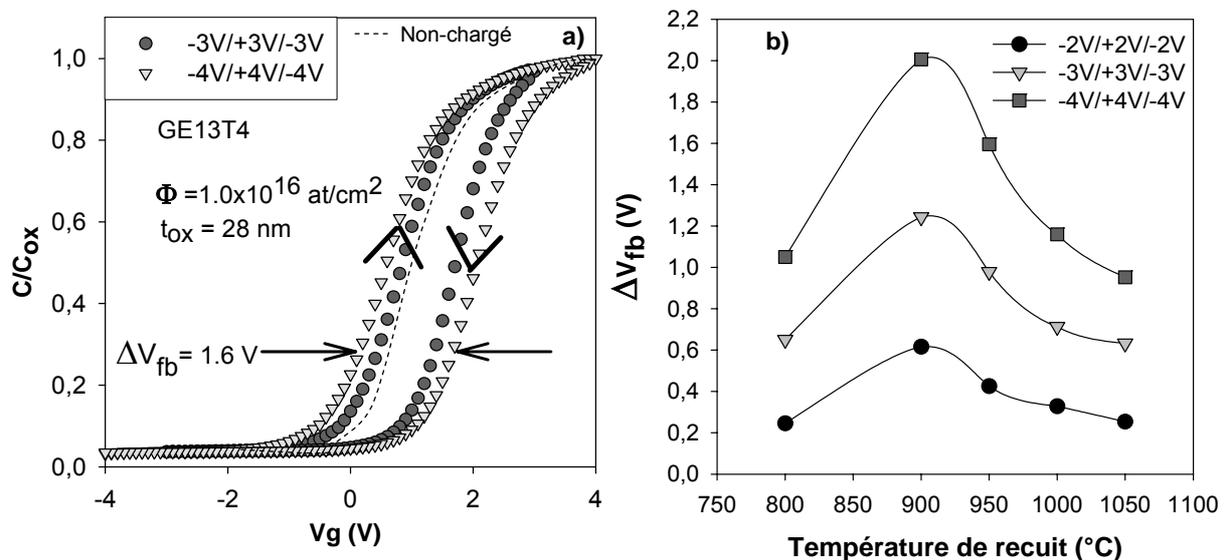


Figure 63 a) Courbes C-V balayé d'inversion vers accumulation puis inversement montrant un décalage de tension de bande-plate ΔV_{fb} de $1,6 \text{ V}$ prouvant le chargement des couches implantées. b) ΔV_{fb} en fonction de la température de recuit pour trois amplitudes de balayages différentes.

IV.2.3.1 Présence de l'effet mémoire : étude en température

Les courbes C-V montrent une hystérésis avec des courbes aller et retour strictement parallèles. Un décalage ΔV_{fb} de $1,6 \text{ V}$ est mesuré pour l'amplitude de balayage la plus grande sur l'échantillon GE13T4. Cette hystérésis n'est pas présente sur l'échantillon de référence. Il n'y a donc pas de charges mobiles dans l'échantillon avant implantation. L'implantation n'ayant pas de raison d'introduire ce type de charges et ayant montré que l'oxyde est guéri des charges parasites à la température de recuit, le chargement peut être attribué à la présence

des nanocristaux germanium dans l'oxyde. D'autre part, la facilité (+4/-4V) avec laquelle l'échantillon a été chargé indique que les charges sont piégées près de l'interface. La position des ncx vus par MET dans le chapitre précédent nous permet donc de penser que les charges sont stockées dans ou autour des ncx.

L'importance du décalage en tension nous informe également sur le fait que le passage des charges à travers l'oxyde semble être de type tunnel direct. De plus, on confirme le fait que plus la tension de chargement est élevée, plus le décalage en tension de bande-plate est important. D'autre part, on constate que le chargement en trous (décalage de la courbe de référence vers la gauche) est moins efficace que le chargement en électrons (décalage de la courbe de référence vers la droite). Ceci est expliqué par le fait que les trous de la couche d'inversion ne sont pas générés de manière suffisante pour charger les ncx. En effet, il a été montré dans le travail de thèse de Christophe Busseret [112] qu'en cas d'éclairement de la structure, la cinétique de chargement était largement accrue pour des temps de chargement faibles. La lumière génère en fait des paires électrons-trous dans la zone de charges d'espaces qui « alimentent » la couche d'inversion et par conséquent les nanocristaux. Ceci peut également être décelé au niveau de la courbe C-V pour une capacité MOS classique sous éclairement, courbe montrant la partie d'inversion équivalente à une mesure BF, mais en HF. Une autre solution pour fournir les charges d'inversion est d'utiliser la polarisation entre source et drain pour un transistor MOS. De telles structures n'ont cependant pas pu être réalisées au cours de ce travail. Néanmoins, ce décalage en tension de bande-plate nettement moins important pour les trous confirme qu'il n'y a pas d'autres chemins de chargement que ceux évoqués dans la Figure 59.

Les valeurs de ΔV_{fb} , obtenues par balayages de tension, sont reportées sur la Figure 63.b en fonction de la température de recuit. Une augmentation importante de la valeur de ΔV_{fb} est observée entre 800 °C et 900 °C. Cette augmentation est expliquée par la redistribution du Ge massive vers l'interface qui a lieu à ces deux températures. En effet, les images MET (Figure 36) montrent l'accumulation de Ge le long de l'interface et la formation d'une couche de ncx pour ces deux températures. De plus, un maximum de ΔV_{fb} est obtenu à 900 °C. Ceci est surprenant car la dose maximale de Ge à l'interface mesurée par RBS est plus faible à 900°C qu'à 950°C. Il y a deux raisons possibles : 1) la taille des nanoparticules à l'interface est plus petite à 900 °C, car le processus est dans sa phase de croissance. La densité des nanocristaux est donc plus élevée, ou 2) un échange de charges entre la couche de nanocristaux au centre de la matrice de SiO₂ et les nanocristaux d'interface a pu avoir lieu,

mais cela reste à vérifier. Un temps de rétention plus important serait alors attendu. La diminution graduelle du décalage ΔV_{fb} entre 950 °C et 1050°C est quant à elle facilement expliquée par la diminution de la densité des ncx due d'une part à une augmentation de leur taille moyenne et d'autre part à la perte de Ge sous forme atomique dans le substrat Si. En ce qui concerne le chargement en accumulation, une valeur ΔV_{fb} de 1,2 V est mesurée par rapport à la référence. D'après l'étude MET, l'oxyde de contrôle a une épaisseur de 19,5 nm, le diamètre des ncx est de 4,5 nm et leurs densité est de $1,1 \times 10^{12}$ at/cm². L'équation IV.4 nous indique que le ΔV_{fb} pour ces valeurs est d'environ 1 V, ce qui implique qu'il y a en moyenne 1,2 charge par nanocristal.

IV.2.3.2 Etude de la cinétique de chargement

L'évolution du ΔV_{fb} en fonction de la valeur absolue de la tension de programmation mesurée à t_{chgt} constant (1 s) est présentée sur la Figure 64.a. La tension de chargement est positive et négative pour respectivement les parties hautes (chargement en électrons) et basses de la courbe (chargement en trous). Cette courbe confirme un chargement plus efficace en électrons (accumulation) qu'en trous (inversion) pour les raisons précédemment citées. On peut constater également que la fenêtre mémoire commence à s'ouvrir pour des tensions supérieures à 2 V. D'autre part, on peut également noter l'augmentation linéaire du ΔV_{fb} avec la tension de chargement.

D'après cette courbe, le chargement des ncx Ge n'est pas rapide, comparé aux performances exigées par les mémoires Flash en terme de vitesse d'écriture. Ceci est dû d'une part au fait que, comparativement aux grilles continues, la surface efficace d'injection des charges du substrat vers les ncx n'est pas de 100%. Celle-ci dépend de la surface efficace des ncx. Il faut d'autre part noter que dans notre cas, l'épaisseur d'oxyde de contrôle est importante (~ 20 nm), comparée à la dizaine de nanomètres requis par l'industrie. La diminution de l'épaisseur de l'oxyde entraînerait un champ d'oxyde plus intense et donc une probabilité accrue de passage dans les nanocristaux comme indiqué par les équations IV.5 et 6 et donc un temps de programmation plus faible.

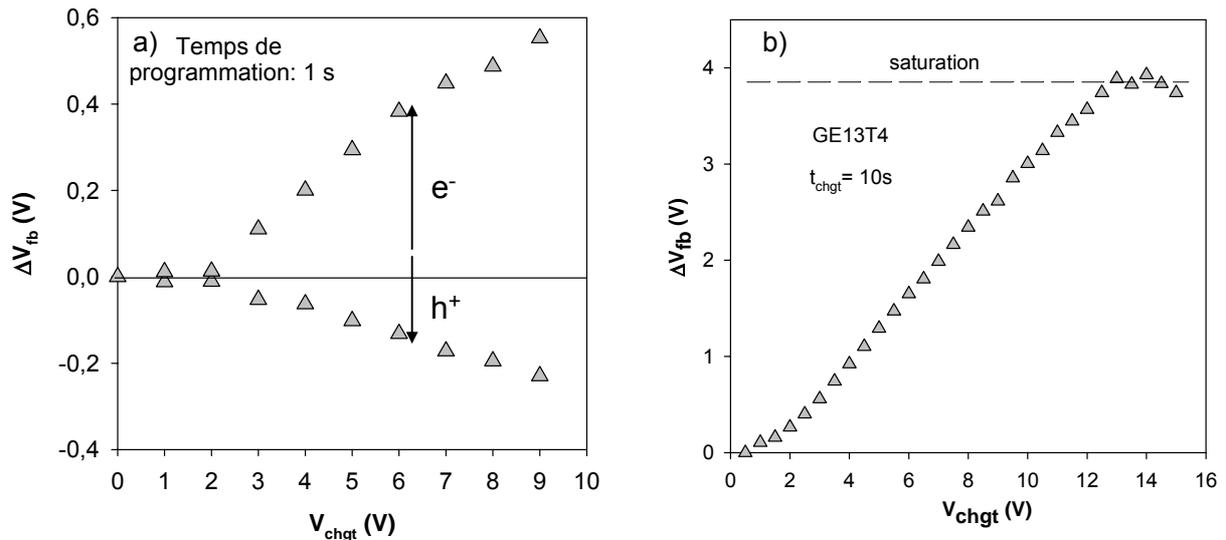


Figure 64 a) Evolution du ΔV_{fb} en fonction du module de la tension de programmation V_{chgt} pour l'échantillon GE13T4 : tension positive pour un chargement en électrons (e^-) et tensions négatives pour un chargement en trous (h^+). Le temps de chargement est maintenu constant (1 s) (b) Evolution du ΔV_{fb} avec V_{chgt} pour un temps de chargement de 10 s. On note un effet de saturation pour des valeurs de tension élevées.

De même, la Figure 64.b indique qu'à une tension relativement importante et pour un temps de chargement de 10 s, il apparaît une saturation pour le chargement en électrons. Cette saturation correspond à environ 4 charges par nanocristal. Cette saturation a déjà été observée dans la littérature [108],[112],[113] et correspond plus probablement, selon ces auteurs, à l'annulation du champ électrique dans l'oxyde tunnel au-delà d'un certain nombre de charges par nanocristal. L'équation IV.5 montre en effet que le champ dans l'oxyde tunnel peut devenir nul au-delà d'un certain ΔV_{fb} . Une deuxième hypothèse est le désalignement des bandes. En effet, grâce à la répulsion coulombienne (ou blocage de Coulomb), les niveaux fondamentaux d'énergies dans les nanocristaux augmentent, ce qui désaligne de manière discontinue les bandes. Les bandes ainsi désalignées impliqueraient alors un arrêt du passage des porteurs. Cependant cette hypothèse semble difficile à retenir car elle impliquerait l'obtention de marches dans la courbe de chargement, ce que nous n'observons pas. Une dernière hypothèse de saturation impliquerait un chargement de signe opposé par l'électrode de grille. Au vue de l'épaisseur de contrôle mise en jeu, cette hypothèse peut être rejetée. Son effet serait d'ailleurs une baisse de la courbe de chargement comme présenté par exemple sur le Figure 62.b.

La Figure 65 présente l'évolution du ΔV_{fb} en fonction du temps de chargement t_{chgt} et de la tension de chargement pour l'échantillon GE13T4 pour des tensions de chargements positives et négatives allant en valeur absolue de 3 à 9 V. Premièrement, nous avons vérifié

que le ΔV_{fb} augmente, quelque soit le t_{chgt} , avec la tension de chargement. On constate que jusqu'à des temps de chargement inférieurs ou égaux à 1s, le chargement en trous reste inférieur à celui du chargement en électrons. Ce comportement correspond à ce qui a été observé précédemment et est expliqué par le fait que les électrons de la couche d'inversion ne sont pas générés de manière suffisante pour charger les ncx.

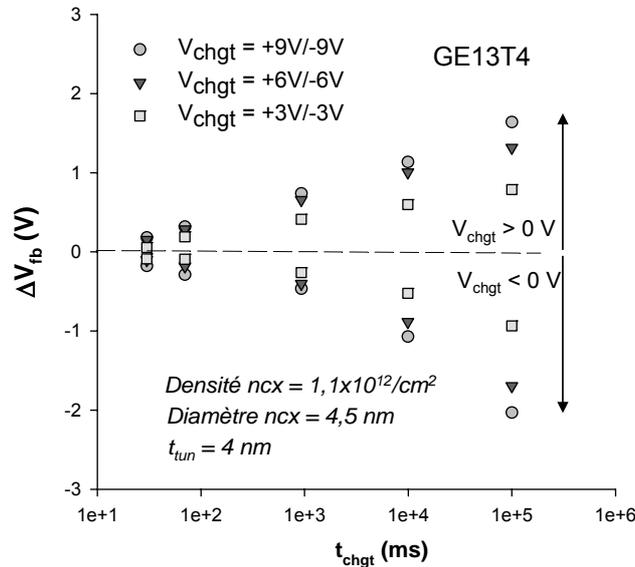


Figure 65 Evolution du ΔV_{fb} en fonction du temps de chargement t_{chgt} et de la tension de chargement pour l'échantillon GE13T4

Cependant, pour des temps de chargement supérieurs ou égaux à 10s, le décalage en tension de bande-plate devient égal puis légèrement supérieur pour le chargement en trous. Ceci signifie que l'injection de trous dans les ncx est plus efficace que celle en électrons pour des temps de chargement suffisant et peut être expliqué par le fait que la hauteur de barrière d'énergie tunnel de SiO_2 est sensiblement la même pour les trous et les électrons stockés dans les nanocristaux. La fenêtre de chargement se ferme pour un temps de chargement d'environ 10 ms, quelle que soit la tension étudiée. D'après la Figure 65, il est également clair que le chargement s'effectue de manière logarithmique avec le temps de chargement et ce quelle que soit la tension de chargement. Ces courbes peuvent être comparées à celles obtenus par Kanoun et al [109] sur des échantillons contenant des nanocristaux de Ge réalisés par CVD et montrés sur la Figure 65.b. La cinétique de chargement est aussi observée logarithmique. Les paramètres structuraux étant différents, la comparaison n'est pas aisée car d'après l'équation IV.6, le chargement des structures dépend exponentiellement de chacun de ces paramètres. Cependant, la cinétique de chargement observée pour nos couches est plus faible que celle observée sur la Figure 65.b. Ceci est principalement dû à la différence d'épaisseur d'oxyde tunnel (2,5 nm contre 4 nm) malgré une densité de nanocristaux plus importante dans notre

cas ($6 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ contre $1,1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$). Le diamètre des nanocristaux peut aussi jouer un rôle dans la cinétique de chargement. En effet, Kanoun et al [109] ont montré que plus le diamètre des nanocristaux est élevé, plus le ΔV_{fb} est important. Nous pouvons néanmoins noter que les ordres de grandeur des temps de chargement observés sont les mêmes.

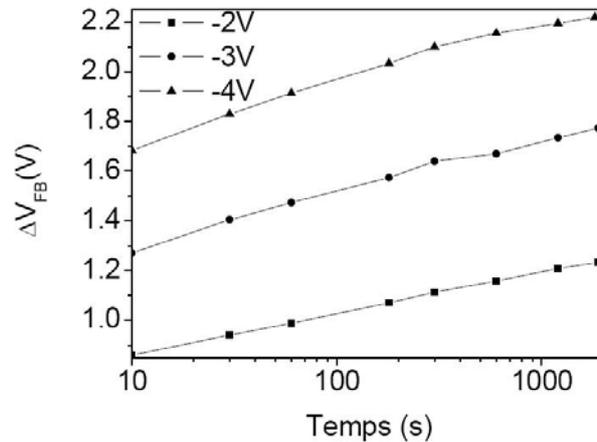


Figure 66 Evolution du ΔV_{fb} en fonction du temps et de la tension de chargement pour un échantillon à densité de ncx de $6 \times 10^{11}/\text{cm}^2$, diamètre de ncx de 8,5 nm, et épaisseur tunnel de 2,5 nm étudié par Kanoun et al [109].

IV.2.3.3 Discussion sur la cinétique de chargement

Sur les figures de chargement précédemment décrites, la cinétique de chargement montre un comportement logarithmique avec le temps. Ce comportement permet de dire que la probabilité de chargement dépend du temps. En effet, une probabilité constante au cours du temps aurait conduit à une cinétique exponentielle comme démontré par Busseret et al [112]. Or, comme mentionné dans le paragraphe IV.2.1, la transparence tunnel dépend du champ résultant dans l'oxyde tunnel. Cependant, au fur et à mesure qu'elles sont injectées, les charges stockées, de signe identique à celui des charges présentes dans le canal, créent un champ s'opposant au champ dans l'oxyde, ayant pour effet de le diminuer. Ceci est d'ailleurs inclus dans l'expression du champ dans l'oxyde tunnel (équation IV.5) par le terme $-\Delta V_{fb}$. Des simulations réalisées dans la littérature [109] et dont un exemple est montré sur la Figure 66.b confirment cette hypothèse. D'autre part, l'augmentation linéaire du décalage en tension de seuil observé avec la tension de grille (voir par exemple Figure 64.b) peut aussi être reliée à ce phénomène. En effet, la dépendance exponentielle de la transparence avec le champ, lié à une cinétique de chargement logarithmique peut expliquer ce comportement. Intéressons nous maintenant à l'influence des paramètres d'implantation (énergie et dose) sur le chargement.

IV.2.4 Influence de l'énergie et la dose d'implantation

Comme dans la partie précédente, les propriétés mémoires sont mesurées sur tous les échantillons exceptés sur l'échantillon GE13D1. En effet, pour celui-ci, la redistribution du Ge présentée au chapitre III montre des nanocristaux de germanium près de l'interface et de la surface induisant des distorsions importantes au niveau la courbe C-V. Par contre, les autres échantillons présentent tous des effets mémoire.

Un exemple de chargement est présenté pour l'échantillon GE17D2 (dose de 2×10^{16} Ge⁺/cm², énergie de 17keV) sur la Figure 67.a. Pour cet échantillon, la tension a été balayée de l'inversion (tension positive) vers l'accumulation (tension négative) avec des amplitudes différentes (+2V/-4V, +2V/-6V et +2V/-8V). Un décalage en tension de bande-plate d'environ 3,5 V est déterminé pour cet échantillon, ce qui, au premier abord, nous indique un degré de chargement plus important que pour les échantillons étudiés dans le paragraphe précédent. Ce décalage élevé vers les tensions négatives comparé au V_{fb} sans chargement indique un degré de chargement par trous important alors que le chargement en électrons est négligeable. L'opposé, c'est à dire un chargement en électrons supérieur à celui des trous a été observé sur les échantillons de type n. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle les charges d'inversion ne sont pas générées de manière suffisante pour charger les ncx.

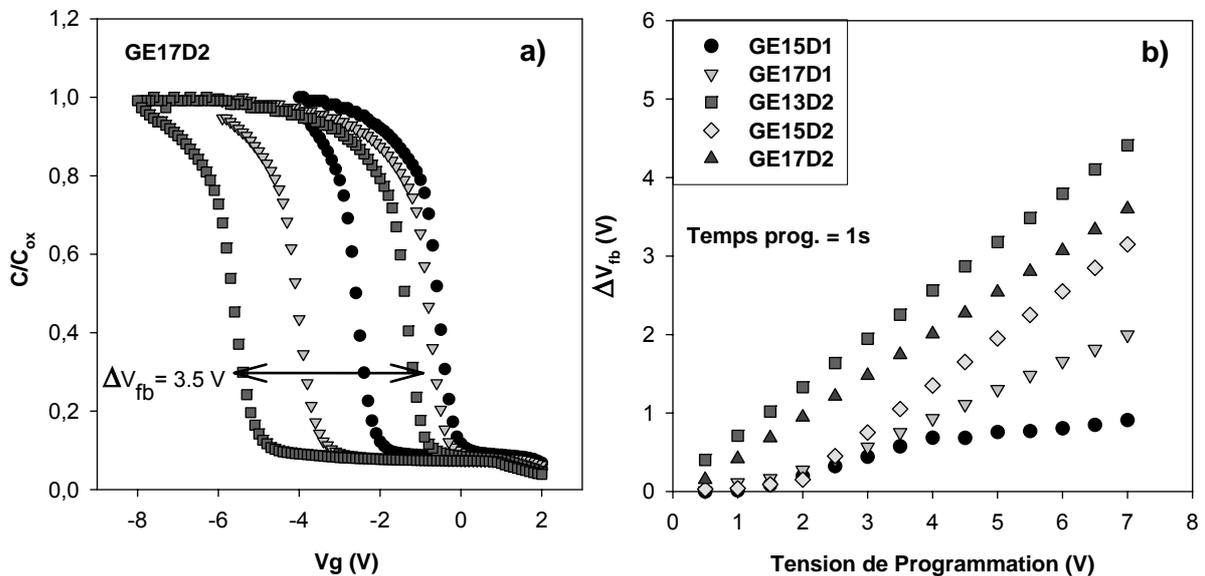


Figure 67 a) Courbes C-V après balayage à différentes amplitudes sur l'échantillon GE17D2, b) Evolution du chargement en trous en fonction de la tension de programmation

Les tensions relativement basses utilisées pour produire de tels décalages de la tension de bande-plate indiquent la facilité avec laquelle les ncx de Ge sont chargés. L'étude structurale

a montré pour cet échantillon une distance tunnel de 3,5 nm permettant de penser à un mécanisme de conduction tunnel direct, même à des tensions relativement faibles.

La Figure 67.b montre la valeur absolue des valeurs de ΔV_{fb} pour tous les échantillons présentant des propriétés mémoires, en fonction la valeur absolue de la tension de programmation. La tension a été appliquée ici de manière constante pendant une seconde. Les échantillons GE15D1 et GE17D1 présentent les variations de ΔV_{fb} les moins importantes parmi les échantillons étudiés. Ceci est expliqué par la plus faible densité de nanocristaux, et l'épaisseur tunnel plus faible. En effet, selon l'équation IV.4, le ΔV_{fb} est directement proportionnel à la densité de nanocristaux. Deuxièmement, la probabilité de passage par effet tunnel dans les ncx est exponentiellement dépendante de l'épaisseur d'oxyde tunnel, ce qui mène a des valeurs de ΔV_{fb} plus faibles.

Les échantillons GE13D2, GE15D2, et GE17D2 (différentes énergies d'implantation) montrent des courbes C-V présentant des décalages de tension de seuil importants. Cependant, on peut noter quelques différences. Le ΔV_{fb} de l'échantillon GE15D2 commence à apparaître pour des tensions de programmation plus élevées que pour les échantillons GE13D2 et GE17D2. Ceci peut être attribué à la différence d'épaisseur d'oxyde tunnel comme mentionné dans le Tableau 12.

Échantillon	GE13D2	GE15D2	GE17D2
d_{tun} (nm)	3,2	3,6	3,5
Pente (V/V)	0,62	0,60	0,53
Rapport des pentes	1,00	0,97	0,86
Densité de ncx (at/cm ²)	1.5×10^{12}	1.7×10^{12}	1.1×10^{12}
Rapport des densités	1,00	1,13	0,73

Tableau 12 Comparaison des densités de ncx et des pentes des courbes de chargement (Figure 67.b). Les rapports sont exprimés par rapport aux paramètres de l'échantillon GE13D2.

De plus, la pente des courbes est associée à la densité des ncx proches de l'interface. A une tension de programmation et un temps de programmation constants, le chargement des ncx (et donc le ΔV_{fb}) est plus important pour la densité de ncx la plus grande, impliquant une pente plus importante dans la courbe ΔV_{fb} en fonction de la tension de programmation. Le tableau 1 compare les paramètres extraits pour les échantillons GE13D2 à GE17D2. Les densités de ncx sont exprimées en comparaison avec l'échantillon GE13D2 qui a une densité de $1,1 \times 10^{12}$ ncx/cm². Cette variation n'est pas directement reliée à la densité de ncx, ce qui sous-entend un chargement de défauts ou un chargement de la couche nanocristaux située au centre de la matrice de SiO₂.

IV.2.5 Conduction à travers les couches implantées

Dans une mémoire à nanocristaux, la conduction à travers la couche d'oxyde est différente de celle dans la couche vierge de nanoparticules. En effet, il existe une probabilité non nulle que les charges passent par processus FN classique (à travers la couche de SiO₂). Cependant, les ncx assurent un chemin de passage privilégié pour les charges venant du substrat. L'électron peut ainsi passer par conduction TD vers les ncx et ensuite par conduction FN à travers la couche d'oxyde de contrôle. Ces chemins sont montrés sur les diagrammes de bande d'une structure MOS contenant des nanocristaux sur la Figure 68.

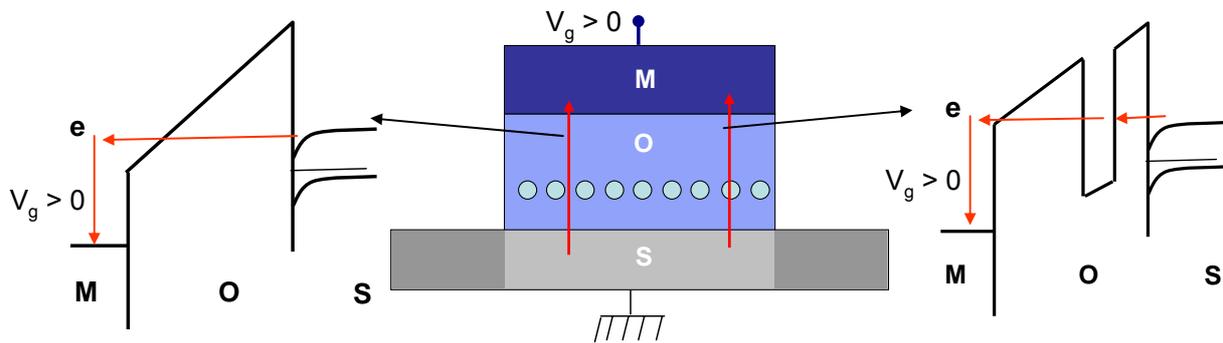


Figure 68 Capacité MOS contenant des nanocristaux et diagrammes de bande associés représentant les chemins possibles de passages des électrons.

Cependant, il a été montré par B. De Salvo [106] qu'en première approximation, on peut modéliser cette couche par deux capacités en série : l'une ne contenant que de l'oxyde d'épaisseur t_{tot} ($t_{tun} + 2 \cdot r_{nc} + t_{ctrl}$) et l'autre contenant une couche continue (de Ge ou Si) à la place du plan de ncx. Les deux couches étant en série, le courant traversé par l'échantillon est donc la somme des courants traversant les deux couches séparées. Le rapport surfacique des deux capacités est alors déterminé par le rapport de surface occupé par les nanocristaux sur la surface totale de la capacité.

Les caractéristiques densité de courant-tension (J-V) sont en principe l'outil idéal pour étudier la conductance dans ce type de structures. Les mesures J-V sont cependant plus difficiles à exploiter et plus sensibles que les mesures C-V. Dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire LPM de Lyon, ces mesures ont été réalisées sur des échantillons de 200x200 μm^2 . La tension a été balayée de 0 V à -25 V et ensuite de 0 à + 20V. Les Figure 69.a et b présentent les caractéristiques I-V respectivement des échantillons GE13T4 et GE15D2. En ce qui concerne l'échantillon GET13T4 (Figure 69.a), on remarque qu'en dessous de -20V, on injecte des électrons depuis la grille vers le substrat. Au dessus de +15V, on injecte des électrons depuis le substrat vers la grille. Le seuil de conduction, plus faible à tension de grille positive, est attribué à l'injection d'électrons par effet tunnel direct depuis le

substrat vers les îlots. La conduction par processus Fowler Nordheim se fait donc à travers 28 nm de la grille vers le substrat, alors qu'elle ne se fait qu'à travers 24 nm (28-4) dans l'autre sens.

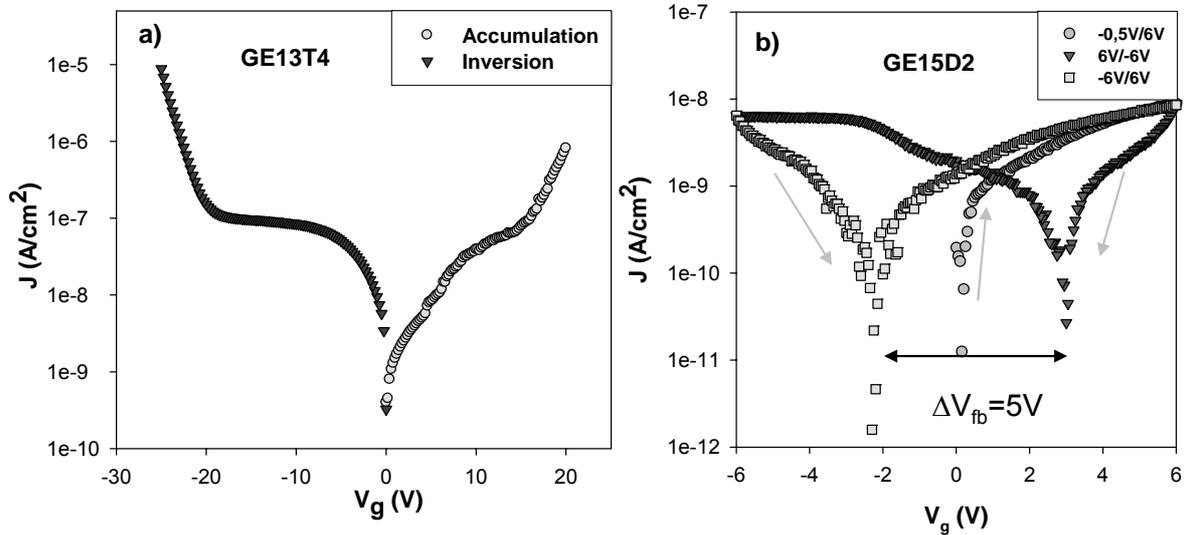


Figure 69 Courbes I-V réalisées sur les échantillons GE13T4 (a) et GE15D2 (b).

En ce qui concerne les mesures sur l'échantillon GE15D2 (Figure 69.b), les caractéristiques ont été obtenues en balayant l'échantillon de -0,5V à 6 V puis inversement de 6 V à -6V et finalement de -6 V à 6 V. Le premier balayage indique que le courant minimum se trouve à 0V comme attendu. Cependant, lors des balayages en tension suivants, ce minimum est décalé en tension de part et d'autre de $V=0$. Une fenêtre mémoire de 5 V est observée pour un balayage total de 12 V, ce qui est conforme à ce qui a été mesuré par C-V. La plus faible densité de courant comparé à l'échantillon GE13T4 est expliquée par la différence d'épaisseur d'oxyde entre les deux échantillons (28 et 30 nm). Quand la tension est balayée des tensions positives (inversion) vers les négatives (accumulation), une inflexion apparaît sur la caractéristique J-V. Cette inflexion peut être due à une dynamique de conduction des électrons différente. Ces études sont très préliminaires. Des expériences supplémentaires (notamment des mesures J-V en température) sont en cours et des simulations associées sont nécessaires pour expliquer de manière plus approfondie ces mécanismes de conduction. De plus, les mesures à très basses températures en cours de réalisation, pourraient nous permettre de détecter les effets liés au blocage de Coulomb.

IV.2.6 Conclusion

Une étude préliminaire des caractéristiques $C(V)$ à V faible (pour éviter de charger les ncx), en fonction de la température de recuit, a permis de démontrer qu'un budget thermique

de 950°C, 30 min, sous N₂ était nécessaire pour une guérison complète de l'oxyde implanté. Ce budget correspond également à la formation, décrite au chapitre III, d'une monocouche de nanocristaux de germanium le long de l'interface.

L'étude capacitive complète (à des tensions plus élevées) a permis de montrer que la présence des nanocristaux de germanium à une distance tunnel de l'interface permettait leur chargement dès 2 V. Des décalages de tension de bande-plate importants (~ 4 V) peuvent être obtenus pour des tensions de chargement plus élevées.

L'étude en fonction du temps de chargement a également permis de montrer qu'un chargement en dessous de 10 ms était difficile. Ces temps de chargement sont compatibles avec ceux observés dans la littérature pour des structures à nanocristaux Ge. Cependant, l'épaisseur d'oxyde de contrôle étant importante, un gain non négligeable en termes de temps de chargement pourrait être obtenu en implantant dans des couches plus fines. La cinétique de chargement logarithmique ainsi que la saturation de chargement ont été attribuées à l'annulation du champ dans l'oxyde tunnel avec le nombre de charges.

Les couches implantées à des doses de 2×10^{16} Ge⁺/cm² et présentant deux couches de n_{ox} dans le volume de l'oxyde ont montré des propriétés de chargement accrues comparées à une dose d'implantation moitié. Ceci est expliqué par une densité de nanocristaux plus élevée combinée à une épaisseur d'oxyde tunnel plus faible. Cependant, il reste un doute quant au chargement de la couche de nanocristaux au centre du film de SiO₂. Si elle était chargée, on pourrait s'attendre à des propriétés de rétention élevées. De manière générale, les couches étudiées présentent des caractéristiques de stockage de charges intéressantes pour les applications mémoires. Néanmoins une étude sur la rétention des charges dans ces couches est nécessaire pour prouver leur capacité à être candidat au remplacement des mémoires non-volatile actuelles. L'étude de la rétention (ou de la cinétique du déchargement) fait l'objet du paragraphe suivant.

IV.3 Déchargement des nanocristaux de germanium

Du fait de sa hauteur de barrière plus faible que le silicium, le germanium utilisé comme matériau pour les mémoires à nanocristaux semble a priori intéressant. En effet, une fois stockés dans les nanocristaux, les charges verront une barrière de potentiel Φ_0 plus importante que pour le silicium. Nous pouvons donc nous attendre à des temps de rétention important.

D'un point de vue théorique, l'équation de transparence tunnel sera de forme identique à l'équation IV.4. D'autre part, la tension de chargement étant nulle, le champ dans l'oxyde tunnel sera alors un champ interne, créé par les charges présentes dans les nanocristaux. Afin

de mesurer correctement la cinétique de décharge, nous avons dû mettre au point un système de mesure décrit dans le prochain paragraphe.

IV.3.1 Mesure capacitives

IV.3.1.1 Méthode expérimentale de mesure de la décharge

Dans la littérature, plusieurs méthodes de mesures de la décharge sont disponibles et ont été utilisées [113]-[115], basées sur différentes approches. Dans ce travail, nous avons mis en place et étudié le déchargement par la méthode utilisée par Shi et al [101], illustrée sur la Figure 70.

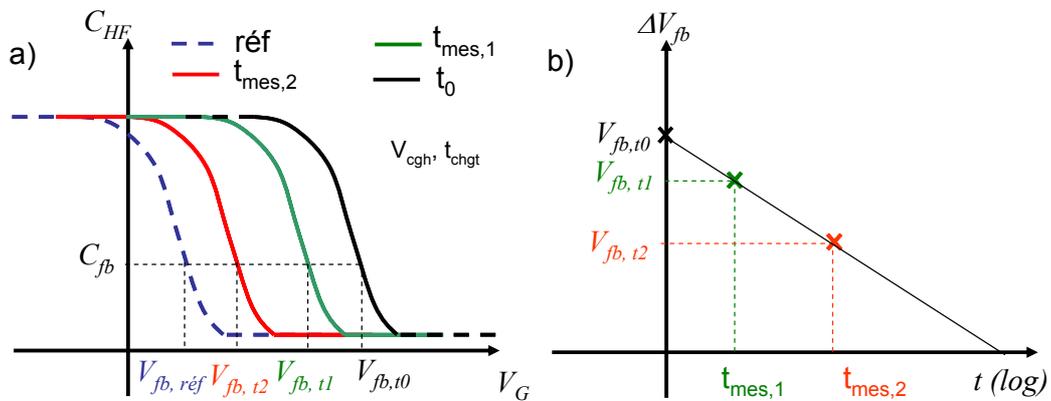


Figure 70 Méthode de mesure du déchargement des structures implantées : a) courbes C-V équivalente à différents temps de mesures, b) la V_{fb} à chaque temps de mesure.

Ainsi, la tension de bande-plate sur l'échantillon de référence non chargé est d'abord relevée. Le programme, réalisé sous Labview, consiste à appliquer un pulse de tension, de temps et d'amplitude réglables. Ensuite au bout d'un temps t_1 , on lance une mesure C-V qui détermine la capacité de bande-plate et sa tension $V_{fb, t1}$ associée. L'opération est ensuite répétée pour déterminer l'évolution de V_{fb} (et donc du ΔV_{fb}) pour différents temps. Du fait de la nature logarithmique de la décharge généralement observée dans la littérature [109],[62],[113], les temps sont également relevés de façon logarithmique (10^0 , 5.10^0 , 10^1 , $5.10^1 \dots t_{finale}$). L'acquisition de la valeur de V_{fb} pouvant être relativement longue (dizaine de secondes), la tension mesurée à un temps t est gardée en mémoire pour réduire ce temps de mesures à $t+1$. Entre chaque mesure, la tension appliquée à la structure est 0 V, ce qui nous place en condition de lecture de la mémoire, mais peut légèrement dégrader les propriétés de rétention.

Cette fois encore, la méthode de mesure a été appliquée d'abord sur l'échantillon test implanté Si et recuit. Les courbes de rétention obtenues sont présentées sur la Figure 71. La

décharge observée pour les électrons et les trous est de type logarithmique. Par extrapolation (lignes pointillées), il est possible de prévoir qu'une partie de la charge sera toujours stockées après 10 ans (3×10^8 s). Des temps de rétention comparables ont été mesurées par Carreras et al sur le même type d'échantillons [62], voire des temps de rétention plus importants comme présenté sur la Figure 71.b. La mesure sur l'échantillon de référence implanté Si valide notre méthode de mesure et nous l'avons étendue au cas du germanium.

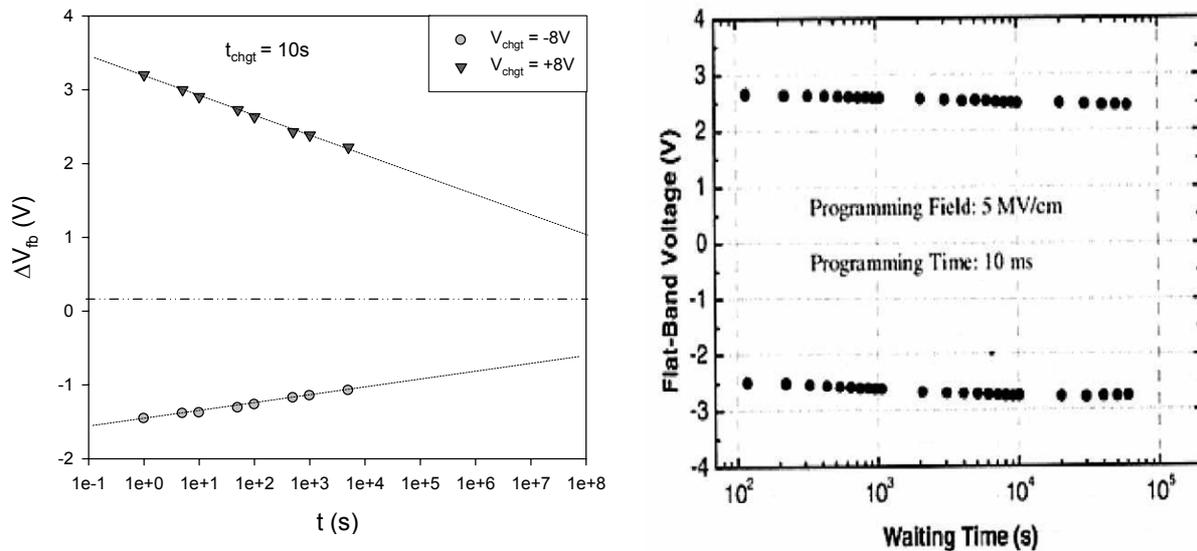


Figure 71 a) Mesure de rétention effectuée sur l'échantillon implanté Si. Les temps de rétentions extrapolés pour les trous et les électrons sont longs car la fenêtre mémoire est toujours ouverte après 10 ans (3×10^8 s). b) Courbe de déchargement optimales mesurées par Carreras et al [62] sur un échantillon similaire au nôtre.

Les tensions et les temps de chargement utilisés dans la suite du document ont été choisis pour assurer un niveau de chargement des ncx, et donc un décalage de tension de bande-plate, suffisant pour pouvoir bien étudier les propriétés de rétention. Les cinétiques de chargement variant d'un échantillon à l'autre, ces paramètres de chargement ne sont donc pas fixes dans la suite du document.

IV.3.1.2 Mesure de la rétention sur les échantillons implantés Ge

Cette méthode est maintenant appliquée aux échantillons implantés Ge et recuits. La Figure 72 montre les résultats obtenus pour l'échantillon GE13T4 pour des chargements initiaux de + 10 et -10 V pendant 1 s. La décharge observée est également de type logarithmique. Les temps de rétentions extrapolé permettent de prévoir que la charge stockée dans les échantillons sera déchargée pour des temps de 1×10^4 s (~ 3 heures) et 6×10^4 s (~ 17 h) respectivement pour les électrons et les trous.

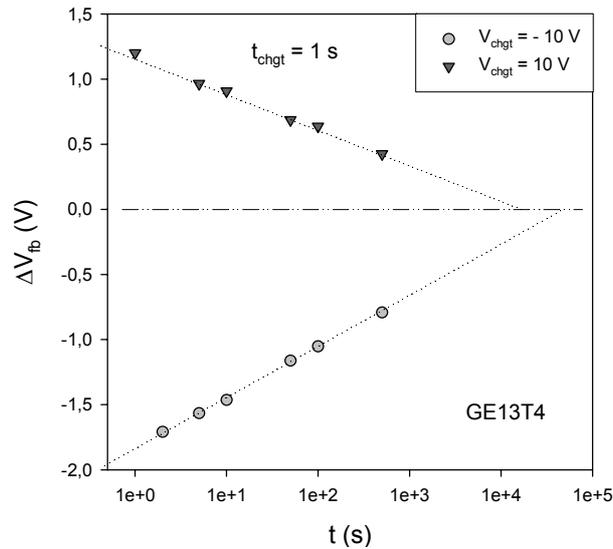


Figure 72 Exemple de rétention par mesure capacitive mesurée sur l'échantillon GE13T4. L'évolution de la décharge est logarithmique pour le chargement positif et négatif.

Le Tableau 13 donne les valeurs des temps de rétention extrapolés pour les échantillons GE13T2 à T6. Ces temps de rétention sont largement inférieurs à ceux observés sur l'échantillon de référence. On peut observer que le temps de rétention des électrons augmente de manière significative de 800 °C (7×10^1 s) à 900 °C ($1,5 \times 10^4$ s) puis reste relativement stable avec la température de recuit. Le temps de rétention des trous est aussi relativement constant avec la température de recuit.

$t_{\text{rétention}}$ (s)	GE13T2	GE13T3	GE13T4	GE13T5	GE13T6
électrons	7×10^1	$1,5 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$	$1,8 \times 10^4$	$0,5 \times 10^4$
trous	$9,5 \times 10^4$	$5,3 \times 10^4$	6×10^4	4×10^4	$1,5 \times 10^4$

Tableau 13 Temps de rétention pour les électrons et les trous extrapolés par mesures capacitives.

La Figure 73 montre la courbe de rétention obtenue après un chargement initial à +3 V durant 1 s et -3V durant 10 s pour l'échantillon GE13D2, c'est-à-dire pour l'échantillon implanté à 2×10^{16} at/cm² et contenant deux couches de ncx dans le SiO₂. La rétention extrapolée est mesurée à 8×10^5 s et 8×10^3 s respectivement pour les électrons et pour les trous.

Le tableau dans l'encart de la Figure 73 résume les temps de rétention extrapolés pour les échantillons à doubles couches de ncx. Les temps de rétention ne sont pas améliorés comparés aux temps de rétention observés sur les échantillons à une couche de nanocristaux de germanium. Cependant, afin d'étudier de façon plus locale les propriétés de rétention des échantillons, la technique de microscopie en champ proche et plus particulièrement le mode permettant une analyse du potentiel de surface après un chargement local a été utilisé.

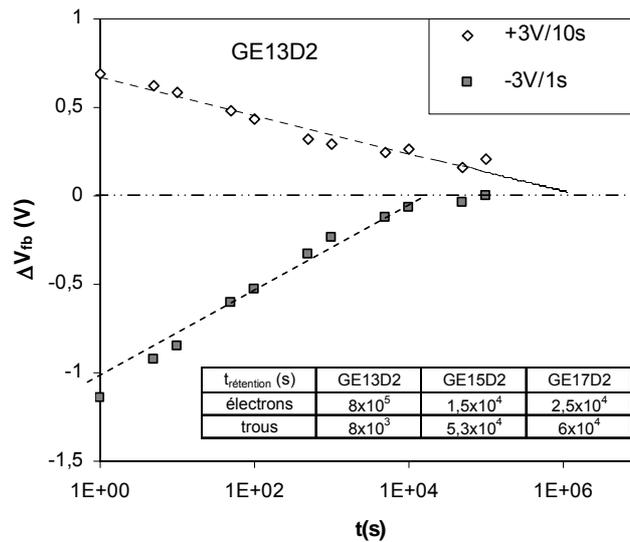


Figure 73 Données de rétention par mesure capacitive mesurées sur l'échantillon GE13D2. L'évolution de la décharge est logarithmique pour les chargements positifs et négatifs.

IV.3.2 Etude électrique par microscopie en champ proche

Un exemple d'images obtenues par SKM après un chargement est montré les Figure 74.a et b. L'image topographique corrigée ne montre pas de trace du passage de la pointe et correspond à une surface plane avec une rugosité propre aux échantillons de silice. L'image des potentiels de surface (Figure 74.b) montre clairement une « bosse » au niveau de la surface chargée. Une fois la surface chargée, l'acquisition des images est réalisée de manière continue pendant la durée de l'enregistrement afin d'étudier l'évolution du pic de chargement. La pointe est maintenue à la masse durant le premier passage (topographie).

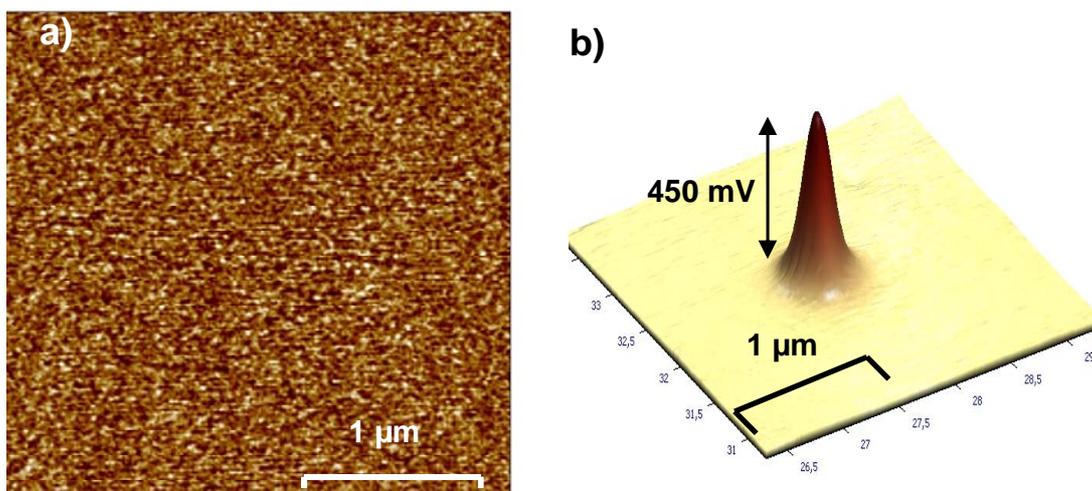


Figure 74 a) Image topographique obtenue en mode SKM (premier passage) après chargement de l'échantillon GE15D2 en mode contact à tension positive. b) Image du potentiel de surface associée montrant clairement une bosse au niveau de la surface chargée positivement.

De même, un « trou » (surface de potentiel négatif comparé au potentiel de référence) est observé lors du chargement de la surface à tension négative. Ceci est en accord avec ce qui est observé pour les mesures C-V, à savoir un décalage vers les tensions négatives après chargement à tension négative, et inversement.

IV.3.2.1 Echantillon de référence implanté Si

La couche de SiO₂ en présence de nanocristaux Si a été chargée en mode contact en balayant une surface de 500x500 nm² avec la pointe conductrice polarisée. La Figure 75 montre l'évolution des paramètres des pics avec le temps. On s'aperçoit que, contrairement à ce qui a été observé par mesures C-V, l'amplitude du pic chute rapidement avec le temps. Par contre, le pic a tendance à s'élargir de manière importante, ce qui implique que l'aire extraite varie de manière lente avec le temps.

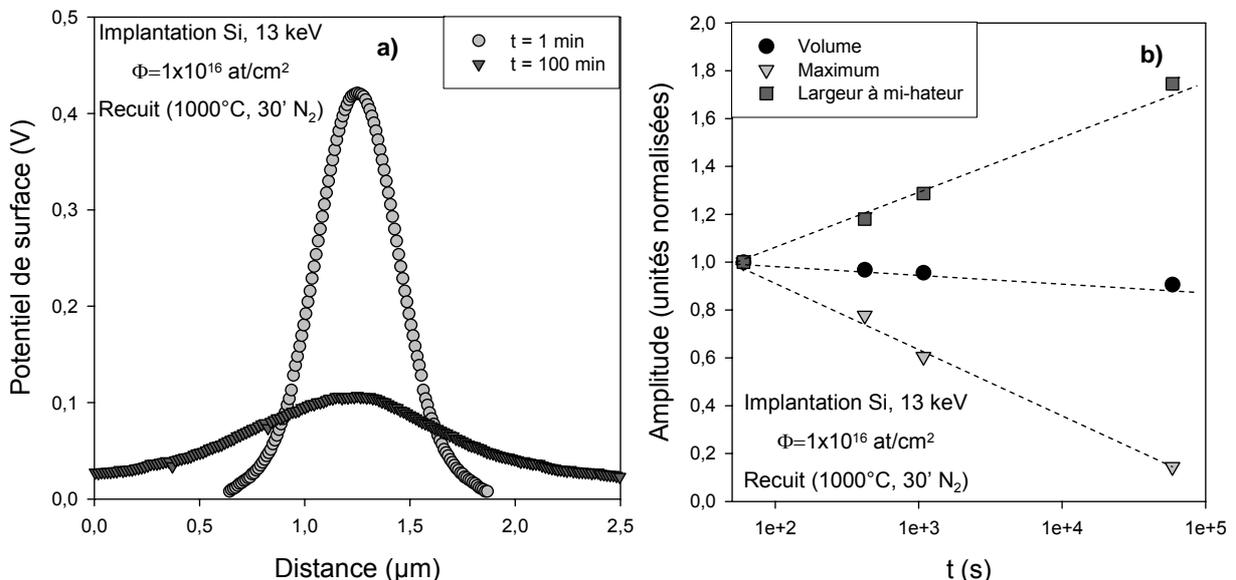


Figure 75 a) Coupe et évolution du pic de potentiel de surface après chargement à +6 V sur une surface de 500x500 nm². On note un écrasement et un étalement du pic avec le temps b) Evolution avec le temps des paramètres normalisés du pic de potentiel de surface (Volume, Largeur à mi-hauteur, Maximum) obtenue sur l'échantillon de référence implanté Si. On remarque un étalement des charges vers les zones non-chargées.

Nous pouvons déduire de ces mesures qu'il y a un échange de charges entre les nanocristaux/défauts qui piègent les charges dans le SiO₂ pour cet échantillon, et donc que l'espacement moyen entre ceux-ci est faible (< 4 nm). D'autre part, la variation du volume du pic, proportionnel au nombre de charges stockées dans la couche, est plus lente que celle observée par mesures C-V sur les mêmes échantillons. Deux explications sont possibles : premièrement les mesures C-V ne prennent pas en compte l'étalement des charges, les

charges n'étant plus sous la capacité n'influant plus sur le ΔV_{fb} ; deuxièmement, lors de l'étude SKM, la surface n'est pas maintenue à la masse entre les mesures du fait que la pointe n'est pas en contact direct avec la surface, contrairement à la mesures C-V ou un potentiel nul est appliqué entre chaque mesure.

IV.3.2.2 Etude des échantillons implantés Ge

Tout d'abord, des expériences de chargement ont été appliquées aux couches de SiO₂ (non-implantées) en suivant la même procédure que précédemment, c.a.d. en balayant la surface en mode contact sur une surface de 500x500 nm² avec une pointe conductrice polarisée. Les images du potentiel de surface n'ont pas montré de chargement significatif (~ 10 mV pour un chargement à +10 V) de la couche référence de SiO₂. Ce faible décalage de potentiel de surface est équivalent à ce qui avait été trouvé avec le décalage en tension de bande-plate sur cet échantillon de SiO₂.

Les échantillons de SiO₂ contenant des couches de ncx de Ge ont ensuite été étudiés par la même méthode. L'évolution du pic de potentiel de surface a été analysée de la même manière que pour l'échantillon de référence implanté Si. Nous avons noté plusieurs différences dans le comportement. En effet, contrairement à l'échantillon implanté Si, la largeur à mi-hauteur du pic de potentiel de surface varie très peu avec le temps comme montré sur la Figure 76. Pour cette raison, l'intégrale et la hauteur du pic suivent la même évolution avec le temps. L'observation de la hauteur du pic de potentiel, plus aisée, est donc utilisée pour déterminer les temps de rétention.

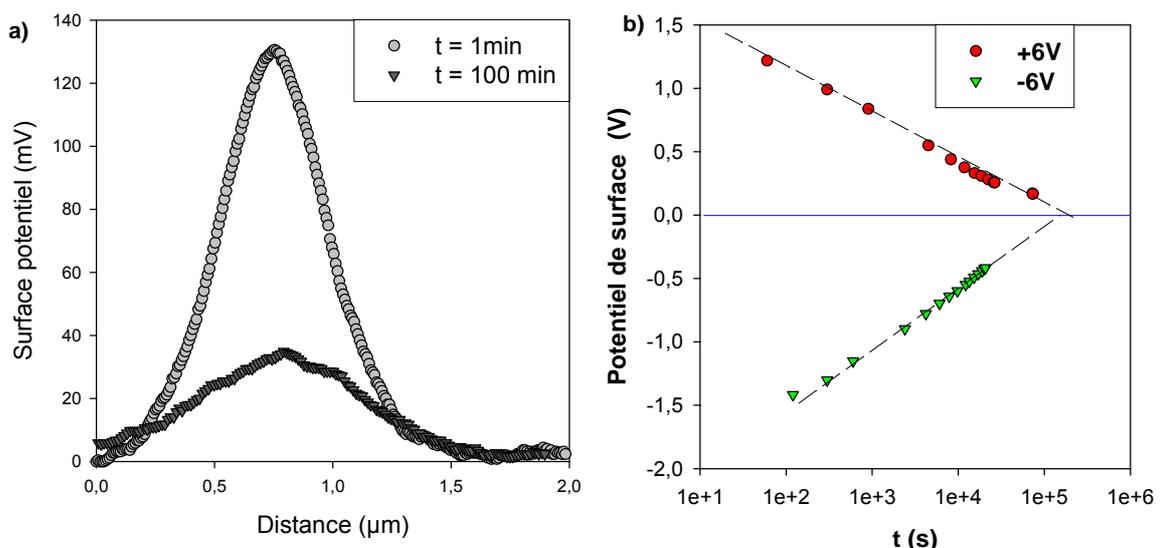


Figure 76 a) Coupe du pic de potentiel de surface obtenu après chargement des ncx par la surface sur l'échantillon GE13D2. b) Extraction des temps de rétention pour des surface positivement et négativement chargées sur l'échantillon étudié.

La Figure 76.a montre l'exemple d'une coupe du pic de potentiel de surface après 1 et 100 min d'attente avec un chargement de l'échantillon GE13D2 à +6 V. On ne constate pas cette fois d'étalement des pics entre les deux temps de mesure, la largeur à mi-hauteur ayant même tendance à diminuer avec le temps de mesures. Une série d'images SKM ont été réalisées sur une période de 12 h après chargement à des tensions de +/- 6V sur l'échantillon GE13D2 comme illustré sur la Figure 76.b. L'évolution de la décharge est logarithmique, identiquement à ce qui a été observé par mesures C-V. Le temps de rétention extrapolé est relativement comparable, pour les électrons (2×10^5 s) et les trous (1×10^5 s). Ceci a permis d'extraire les temps de rétention pour chaque échantillon comme résumé dans le Tableau 14.

$t_{\text{rétention}}$ (s)	GE13T4	GE13D2	GE15D2	GE17D2
électrons	8×10^4	2×10^5	$3,5 \times 10^4$	$4,5 \times 10^4$
trous	6×10^4	1×10^5	$2,5 \times 10^4$	7×10^4

Tableau 14 Temps de rétention pour les électrons et les trous extrapolés par mesures en microscopie en champ proche.

IV.3.2.3 Echantillons recuits sous vide

Les échantillons recuits sous vide secondaire (10^{-6} Torr) dont les analyses structurales ont été présentées dans le Chapitre III ont également été étudiés par SKM. La Figure 77 présente l'évolution des paramètres normalisés avec le temps de mesure.

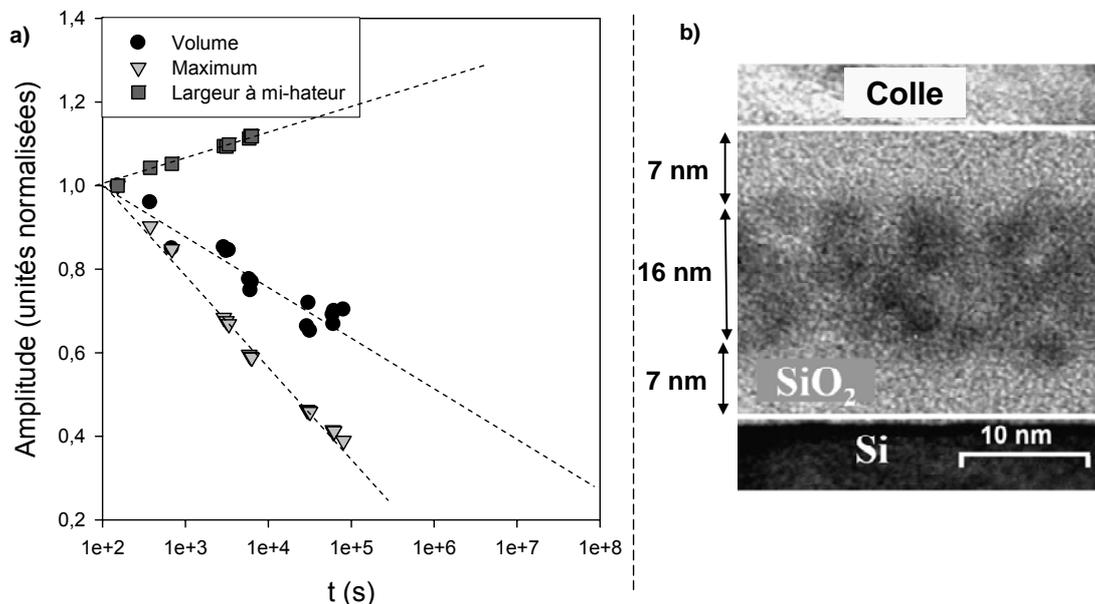


Figure 77 a) rétention observée sur l'échantillon recuit sous vide secondaire, et b) rappel de la structure du même échantillon observé en MET.

La largeur à mi-hauteur augmente avec le temps de mesures. L'intégrale du pic associé à la quantité de charges stockées dans les ncx Ge diminue plus lentement comparé aux

échantillons recuits sous N₂ étudiés précédemment. Ces échantillons montrent donc un comportement similaire à celui de l'échantillon de référence implanté Si, c'est-à-dire un étalement des charges associé à une baisse de la hauteur du pic de potentiel.

L'étude structurale a montré que les ncx, dans ces conditions de recuit, précipitaient au centre de la couche, et ne migraient pas vers l'interface comme pour les autres types de recuits étudiés. Les nanocristaux les plus proches de l'interface se trouvent alors à 7-8 nm de l'interface comme rappelé sur la Figure 78.b. Une distance égale les sépare de la surface. On retrouve effectivement le même comportement que pour les échantillons implantés Si, c.a.d. un temps de rétention long associé à un étalement de charges à l'intérieur de la couche volumique de nanocristaux. Dans ce cas le temps de rétention important est associé à un oxyde tunnel plus épais que pour les échantillons recuits à pression ambiante. Le recuit sous vide ne favorisant pas l'exo-diffusion du germanium, une plus grande partie des atomes précipite au centre de la couche, impliquant entre autre une densité de nanocristaux plus élevée.

IV.4 Discussion et conclusion

IV.4.1 Origine de la décharge logarithmique

Une cinétique de décharge logarithmique a été observée pour tous les échantillons, ainsi que pour les deux méthodes de mesure. Ce comportement vient du fait que la probabilité de déchargement varie en fonction du temps. En effet, si la probabilité de déchargement était constante avec le temps, la décharge aurait un comportement exponentiel. De la même manière que pour le chargement, l'hypothèse avancée est que le champ dans l'oxyde tunnel, une fois la tension de chargement éteinte, diminue avec le nombre de charges perdue. Le champ diminuant, la transparence tunnel baisse également et la décharge suit un comportement logarithmique. Cette décharge a été simulée par Kanoun et al [109] et confirme son caractère logarithmique comme montré par exemple sur la Figure 78.a

IV.4.2 Origine du faible temps de déchargement

Contrairement à ce que nous aurions pu croire, les temps de rétention observés sur les structures mémoires formées après implantation de germanium et recuit sont insuffisants pour que l'on puisse les considérer comme mémoires non-volatiles. Des temps de rétention comparables ont été observés d'une part pour les trous et les électrons, et d'autre part pour les structures à simple et double couche de nanocristaux. Ces faibles temps de rétention ont été aussi observés par Kanoun et al [109] pour des nanocristaux de germanium et pour des

paramètres de couches comparables. En effet, la Figure 78.a présente les temps de rétention observé pour deux diamètres de nanocristaux. Selon ces auteurs, l'influence de la taille joue donc un rôle primordial sur la rétention des échantillons. En effet, l'augmentation de la largeur de bande interdite semble jouer un rôle prépondérant sur les caractéristiques de rétention. Nous pensons donc que c'est ce facteur physique qui limite les propriétés de rétention de nos échantillons. D'un point de vue physique, la diminution de la rétention avec celle du diamètre des nanocristaux est attribuée à l'augmentation de la largeur de bande interdite. En effet, les mesures en ellipsométrie spectroscopique (chapitre III) avaient permis de révéler un fort décalage de largeur de bande interdite comparé au matériau massif. Nous attribuons donc les mauvaises performances de rétention au fort confinement dans les nanocristaux de faible diamètre produits par notre méthode d'implantation ionique.

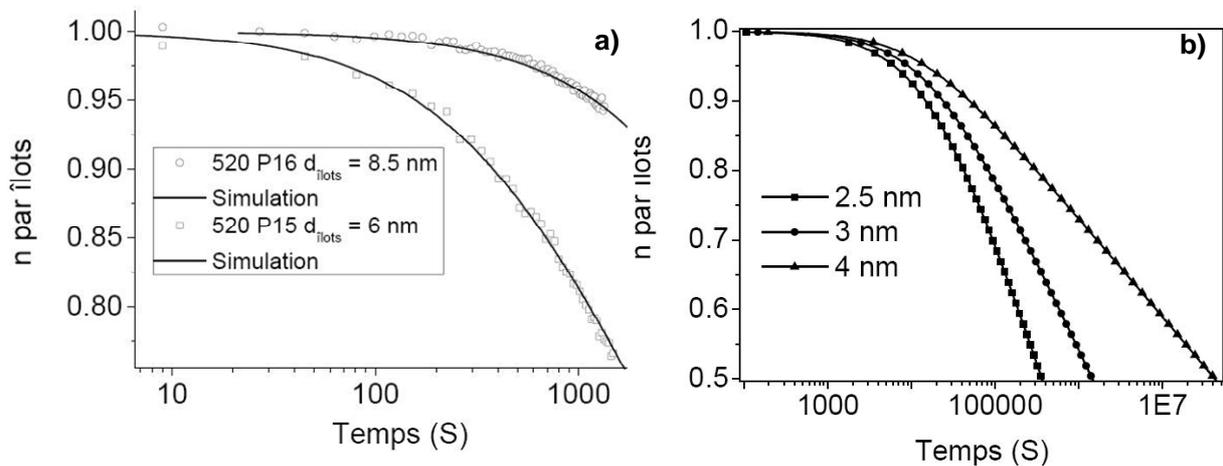


Figure 78 a) Mesures et simulation de déchargement de trous pour deux diamètres de nanocristaux différents (6 et 8,5 nm). b) Simulation de la décharge de trous pour des nanocristaux de 20 nm pour des épaisseurs d'oxyde tunnel.

Une solution pour remédier à ce problème serait l'augmentation des tailles des nanocristaux. La Figure 78.b présente la simulation de décharge réalisée pour des diamètres de nanocristaux de 20 nm, qui ont des caractéristiques de rétention concordant avec les spécifications des mémoires non-volatiles [108]. Cependant, une taille de nanocristaux de 20 nm n'est pas compatible avec les technologies actuelles, la longueur de grille d'un transistor MOS atteignant moins de 90 nm. De plus, dans le cas de l'implantation ionique, la variation du diamètre des nanocristaux est difficilement réalisable, pour ne pas dire impossible. En effet, l'augmentation du temps de recuit pourrait être utilisée pour favoriser la coalescence des particules. Cependant, dans nos conditions expérimentales, augmenter le diamètre des ncx rendrait l'oxyde tunnel encore plus fin et, en outre, le germanium aurait tendance à diffuser vers le substrat silicium. Une solution, qui est en cours d'étude, serait

d'augmenter l'épaisseur d'oxyde tunnel afin de diminuer la transparence tunnel et donc d'augmenter la rétention. Une légère oxydation après avoir formés les nanocristaux le long de l'interface peut aboutir à ce résultat, déjà démontré pour les nanocristaux de Si implantés à basses énergie [115]. Cependant, une augmentation de cette épaisseur entraîne inévitablement une dégradation de la cinétique de chargement.

Références

- [96] E.H. Nicollian, J.R. Brews, MOS (metal oxide semiconductor) - physics and technology, Wiley-Interscience, New York, 1982.
- [97] T. Hori, Gate Dielectrics and MOS ULSI's, Springer, New York, 1997.
- [98] R.A.B. Devine, D. Mathiot, et al., Appl .Phys. Lett., 63, pp. 2926, 1993.
- [99] G. Barbotin, A. Vapaille, instabilities in silicon devices, North-Holland Publishing Co, Amsterdam, 1986.
- [100] S. Tiwari, F. rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E.F. Crabbe, K. Chan, Appl. Phys. Lett., 69, pp. 1232, 1996.
- [101] Y. Shi, K. Saito, H. Ishikuro, T. Hiramoto, J. of Appl. Physics, 84, pp. 2358, 1998.
- [102] A. Kohno, H. Murakami, M. Ikeda, et al, International conference on Solid State Devices and materials, Hamamatsu, pp. 566, 1997.
- [103] K. Han, I. Kim, H. Shin, IEEE electron device letters, 21, pp.313, 2000.
- [104] D.J. Dimaria, D.W. Dong, C. Flacony, et al., J. of Appl. Physics, 54, pp. 5801, 1983.
- [105] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan et al, IEDM : Technical Digest, Washington ; IEEE, pp. 521-524, 1995.
- [106] B. De Salvo, A. Fernandes, G. Ghibaudo, et al., Proceedings of European Solid-State Device Resarch Conference 30th, Cork, pp. 280, 2000.
- [107] B. De Salvo, P. Luthereau, G. Ghibaudo, T. Baron, F. Martin, J. Gautier, 10th Int. ESPRIT Workshop on Dielectrics in Microelectronics, Barcelona (Espagne), Microelectronics Reliability., 1999.
- [108] Mehdi Kanoun, *Caractérisations électriques des structures MOS à nanocristaux de Ge pour des applications mémoires non-volatiles*, thèse, INSA Lyon, 2004.
- [109] M. Kanoun, M. Lemiti, G. Bremond, A. Souifi, F. Bassani et I. Berbezier, Superlattices and Microstructures, 36, 2004, pp. 143, 2004.
- [110] Voir par exemple : Raphaël Clerc, *étude des effets quantiques dans les composants CMOS à oxydes de grille ultra-minces – modélisation et caractérisation*, thèse, INPG, Grenoble, 2001.
- [111] J. Carreras, B. Garrido, J. Arbiol, J. R. Morante, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 830, D5.5, p. 229-234 (2005).
- [112] Christophe Busseret, *Etudes optiques et électriques des propriétés électroniques de nanocristaux de Si pour composants mono-électroniques*, thèse, INSA Lyon, 2001.

- [113] C. Busseret, A. Souifi, T. Baron, G. Guillot, and M. N. Semeria, Conference EMC Notre Dame proceedings, USA, 2001.
- [114] R. Ohba, R. Sujiyama, N. Uchida, K. Koga, J. Toriumi, Electron Devices, IEEE transactions 49, pp. 1392 (2002).
- [115] O. Gonzalez-Varona, B. Garrido, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, J. Montserra, Prodeedings, Conference on materials for microelectronics, Dublin, pp.27, 2000.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse était consacré à l'évaluation de l'implantation ionique de germanium dans des couches de SiO₂ comme solution pour améliorer les performances des mémoires Flash. En effet, l'implantation ionique, suivie d'un recuit thermique, permet, par la précipitation de l'espèce implantée en sursaturation, la formation de nanoprecipités en matrice. L'élément germanium est, quant à lui, intéressant d'un point de vue électronique car sa faible largeur de bande permet d'espérer des temps de rétention supérieurs à ceux obtenus avec des nanocristaux de silicium.

Nous avons, dans un premier temps, procédé à l'étude structurale d'une couche de silice épaisse (380 nm) implantée germanium à 150 keV et recuite à 1100°C afin de mieux appréhender le comportement du germanium dans le SiO₂. En lien avec les observations du même type rapportées dans la littérature, nous avons trouvé que le germanium se redistribuait en trois pics distincts, à savoir un pic près de la surface (attribué à la formation de GeO_x), un pic situé au niveau du parcours moyen projeté (évidemment lié à l'implantation) et un troisième localisé sur l'interface. Des nanoparticules sont observées sur cette interface en MET. L'endommagement préalable de cette même couche d'oxyde par irradiation provoque le piégeage du germanium non plus sur l'interface mais quelques nanomètres avant elle. C'est cet effet que nous avons décidé d'utiliser et d'optimiser dans le cas de couches beaucoup plus minces.

Dans l'optique d'application mémoires, des couches de SiO₂ plus fines (28 nm) ont donc été implantées à faible énergie (13 keV) à une fluence de 1×10^{16} at/cm². L'étude en fonction de la température de recuit (sous flux d'azote, 30 min) a montré, entre 700°C et 900°C, une redistribution progressive du germanium vers l'interface, associée à une perte de germanium par exo-diffusion. Pour une température de 950°C, la quasi-totalité du germanium résiduel est piégé en une monocouche de nanocristaux alignés le long de l'interface Si/SiO₂. Nous avons déterminé par des observations MET que cette couche de nanocristaux a des propriétés structurales quasi-idéales pour les applications mémoires visées : grande densité ($\sim 1,1 \times 10^{12}$ ncx/cm²), épaisseur tunnel faible (~ 4 nm), avec une taille moyenne de nanocristaux de 4,5 nm. Des caractérisations électriques couplées à des mesures en photoluminescence ont également permis de montrer que la guérison des défauts d'implantation dans la couche d'oxyde (en volume et à l'interface) était total pour ce budget thermique (950°C, 30 min, N₂).

L'utilisation de températures de recuit plus élevées provoque une diffusion significative du germanium vers le substrat silicium.

Afin de mieux comprendre les mécanismes du piégeage du germanium aboutissant à cette rangée de nanocristaux le long de l'interface, les paramètres d'implantation (fluence, énergie) ont été variés, ainsi que les épaisseurs de l'oxyde, comprises entre 28 et 32 nm. Différentes ambiances de recuit (vide, Ar+H₂) ont également été testées. Ces expériences ont permis d'une part de montrer que la redistribution du germanium est très sensible à l'endommagement de l'interface. Il faut environ un déplacement par atome pour induire le piégeage du germanium légèrement à l'intérieur du SiO₂. D'autre part, l'extrême sensibilité aux ambiances de recuit, nous permet de relier l'accélération de la capacité de diffusion du germanium au déficit en oxygène dans la première partie de la couche de SiO₂. La réoxydation de l'interface à partir de l'oxygène de l'oxyde ne nous paraît pas justifiée et nous proposons l'idée qu'une contrainte au niveau de l'interface reconstruite durant le recuit est responsable du piégeage du germanium. Cette idée est d'autant plus justifiée que les mesures électriques montrent une guérison des défauts d'interface pour les hautes températures de recuit.

En ce qui concerne les caractéristiques électriques, les structures réalisées ont montré des performances de chargement intéressantes. Par exemple, un décalage de tension de bande-plate de 1,2 V a été obtenu après chargement à faible tension (4 V) pour un échantillon présentant une simple rangée de nanocristaux. Nous en déduisons que pour ces valeurs de tension, le chargement est de type tunnel direct entre le substrat et les nanocristaux. Les mesures effectuées sur les échantillons implantés à une dose plus élevée (2×10^{16} /cm²) montrent des décalages de tension de bande-plate plus importants, ce qui est associé à une densité de ncx proche de l'interface plus élevée. Ces échantillons ont également montré une couche additionnelle au centre de la couche de SiO₂, ce qui laisse présager des propriétés de rétention accrues. Cependant, nous avons trouvé des temps de rétention (jusqu'à extinction de la fenêtre de chargement) du même ordre de grandeur pour tous les échantillons ($\sim 10^4$ s - 10^5 s), que ce soit globalement par des mesures capacitives ou localement par SKM. Ces cinétiques de déchargement, trop rapides pour pouvoir considérer ces structures comme non-volatiles, sont attribués à une augmentation de la largeur de bande interdite dans les nanocristaux de germanium. En effet, une étude préliminaire en ellipsométrie spectroscopique avait mis en évidence cette augmentation pour des échantillons implantés de façon similaire.

En résumé, l'implantation de germanium est une méthode efficace pour la création de structures mémoires. Une simple étape technologique (implantation + recuit) permet d'obtenir une structure mémoire aux propriétés structurales quasi-idéales. Cependant, le déchargement

mesuré sur ce type de structures n'est pas compatible avec les spécifications de l'industrie microélectronique. Des solutions sont actuellement envisagées pour augmenter les propriétés de rétention, comme un post-recuit oxydant qui permettrait d'augmenter l'épaisseur d'oxyde tunnel, ou une seconde implantation suivie d'un recuit afin d'augmenter la taille des nanoparticules. Une deuxième solution à explorer serait la réduction de l'oxyde de contrôle qui pourrait permettre d'atteindre des cinétiques de chargement compatibles avec les mémoires DRAM, rendant ainsi les opérations de rafraîchissement moins fréquentes.

D'un point de vue physique, des mesures de courant à basses températures sont également en cours pour essayer de déterminer si des phénomènes de blocage de Coulomb existent dans ces nanostructures. Dans un futur proche, des implantations dans des matrices autres que le SiO_2 pour des applications mémoires seront entreprises. Une importance grandissante a en effet été donnée, récemment, aux diélectriques de grille à haute permittivité, en remplacement du SiO_2 dans la technologie CMOS. L'oxyde l'hafnium (HfO_2) semble, dans un avenir proche, le candidat le plus sérieux à ce remplacement.

Propriétés de stockage de charges de nanocristaux de germanium incorporés dans des couches de silice par implantation ionique

Résumé :

Une évolution possible des mémoires Flash actuelles passe par le remplacement de la grille flottante continue par une rangée de nanocristaux pour un stockage discret. Dans cette optique, des couches de SiO₂ sur substrat Si contenant des nanocristaux de germanium ont été fabriquées par implantation ionique d'ions Ge⁺ suivi d'un recuit thermique haute température. La microscopie électronique à transmission (MET) associée à la spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford a été utilisée pour étudier la redistribution du germanium dans les couches de SiO₂ en fonction de la température de recuit et des paramètres d'implantation (dose, énergie). Une monocouche de nanocristaux de germanium, située le long de l'interface Si/SiO₂ et clairement séparée de celle-ci a été réalisée après recuit de couches implantée à énergie moyenne (13-17 keV) et à une dose de 1×10^{16} at/cm². Des mesures en MET ont permis de mesurer des densités de nanocristaux importantes de l'ordre de 1×10^{12} /cm² avec un diamètre moyen de 4,5nm et à une distance de l'interface de 4 nm. L'augmentation de la dose d'implantation peut également amener à la formation d'une deuxième couche de nanocristaux au centre du film de SiO₂. Des capacités métal-oxyde-semiconducteur (MOS) contenant de telles couches de SiO₂ implantées ont ensuite été réalisées pour étudier leurs propriétés électriques. Les résultats indiquent un chargement des nanocristaux situés proche de l'interface Si/SiO₂. Les faibles tensions de chargement appliquées sont attribuées à la faible épaisseur tunnel les séparant de l'interface. Les propriétés de rétention et les temps de chargements sont cependant incompatibles avec les attentes des industriels.

Charge storage properties of germanium nanocrystals embedded in silica films by ion implantation

Abstract :

One way to improve current Flash memories is to replace the actual continuous floating gate by an array of nanocrystals discrete charge storage. In this work, silicon dioxide (SiO₂) on Si layers with embedded germanium nanocrystals (Ge-ncs) were fabricated using Ge⁺-implantation and subsequent annealing. Transmission Electron Microscopy (TEM) and Rutherford Backscattering Spectrometry have been used to study the Ge redistribution in the SiO₂ films as a function of annealing temperature and implantation conditions (dose, energy). A monolayer of Ge-ncs near and clearly separated of the Si/SiO₂ interface was formed under specific annealing and implantation conditions. This layer, with a nc density and mean-size measured to be respectively of the order of 1×10^{12} /cm² and 4,5 nm, is located at approximately 4 nm from the Si/SiO₂ interface. Increasing the implantation dose leads to the formation of a second monolayer situated in the middle of the SiO₂ film. Capacitance-voltage measurements were performed on metal-oxide-semiconductor (MOS) structures containing such implanted SiO₂ layers in order to study their electrical properties. The results indicate a strong memory effect at relatively low programming voltages (< 5V), due to the presence of Ge-ncs near the Si/SiO₂ interface. Retention and charging times are however found to be incompatible with industrial requirements.